# Untersuchung von nichtkollinearem Magnetismus in ultradünnen Filmen

von

**Friedrich Förster**

Diplomarbeit in Physik

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

– Fachbereich I –

der

Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

im ??? 2000

angefertigt im

Institut für Festkörperforschung

Forschungszentrum Jülich

# Inhaltsverzeichnis


**1 Einleitung** **7**

**2 Grundlagen** **9**

2.1 Dichtefunktionaltheorie . . . . . 9

2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung . . . . . 9

2.1.2 Prinzip der Dichtefunktionaltheorie . . . . . 10

2.1.3 Kohn-Sham-Gleichungen . . . . . 12

2.1.4 Austausch- und Korrelationsenergie . . . . . 16

2.2 Magnetismus . . . . . 17

2.2.1 Hubbard-Modell . . . . . 18

2.2.2 Heisenberg-Modell und Erweiterungen im Falle des itineranten Magnetismus' . . . . . 18

2.2.3 Lösung des klassischen Heisenbergmodells für lokalisierte Spinsysteme . . . . . 20

2.2.4 Verallgemeinertes Bloch-Theorem . . . . . 23

**3 FLAPW-Methode** **25**

3.1 Prinzip des FLAPW-Verfahrens . . . . . 25

3.1.1 Plane-Wave-Verfahren . . . . . 25

3.1.2 APW . . . . . 27

3.1.3 LAPW . . . . . 30

3.1.3.1 Darstellung der Dichte . . . . . 32

3.1.4 FLAPW . . . . . 34

3.2 Nicht-kollinearer Magnetismus in FLAPW . . . . . 36

3.2.1 Basisfunktionen . . . . . 37

3.2.2 Definition des Hamiltonians . . . . . 39

3.2.3 explizite Form der Dichtematrix . . . . . 41

3.2.4 „Relaxation" der magnetischen Momente . . . . . 44

3.3 FLAPW für dünne Filme . . . . . 46
3.3.1 Basisfunktionen . . . . . 46
3.3.2 Darstellung der Ladungsdichte . . . . . 48
3.3.3 Behandlung des elektrostatischen Potentials . . . . . 49
3.3.4 nichtkollinearer Magnetismus in Filmgeometrie . . . . . 50

**4 Mn-Spinsystem auf zweidimensionalem Quadratgitter 51**
4.1 Phasendiagramm im klassischen Heisenbergmodell . . . . . 51
4.2 Erweiterungen des klassischen Heisenbergmodells . . . . . 55
4.3 Zusammenfassung und Diskussion . . . . . 60

**5 Legierung FeMn 61**
5.1 Einfluß eines äußeren Magnetfelds auf magnetische Strukturen . . . . 65
5.2 Ungeordnete FeMn Legierung . . . . . 67
5.3 Zusammenfassung und Diskussion . . . . . 67

**6 geordnete Legierung $Au_2Mn$ 71**
6.1 Behandlung im klassischen Heisenbergmodell . . . . . 72
6.2 Ergebnisse . . . . . 73

**7 Eisen auf Cu-Substrat 77**
7.1 Magnetismus in $\gamma$-Fe . . . . . 78
7.1.1 klassisches Heisenbergmodell für fcc-Gitter . . . . . 78
7.1.2 kollineares magnetisches Phasendiagramm . . . . . 81
7.1.3 Spinspiralen in $\gamma$-Fe . . . . . 82
7.1.4 allgemeine nichtkollineare Strukturen . . . . . 87
7.2 dünne Fe-Filme auf Cu(100) . . . . . 88
7.2.1 magnetische Struktur . . . . . 90
7.2.1.1 kollineare Berechnungen . . . . . 90
7.2.1.2 nichtkollineare Berechnungen . . . . . 92
7.2.2 laterale Rekonstruktionen in Regime I . . . . . 95
7.2.2.1 martensitische Pitsch-Transformation . . . . . 95
7.2.2.2 Ergebnisse . . . . . 97
7.2.3 laterale Rekonstruktionen in Regime II . . . . . 99
7.3 Zusammenfassung und Diskussion . . . . . 101

**A Konstruktion der Pseudoladung 105**

**B Konstruktion des Coulomb-Potentials für Filmgeometrie 107**

# Kapitel 1

# Einleitung

# Kapitel 2

# Grundlagen

## 2.1 Dichtefunktionaltheorie

### 2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Wie bekannt existieren nur wenige physikalische Probleme, die in der Quantenmechanik (wie auch in der klassischen Mechanik) exakt analytisch lösbar sind. Ein solches nicht analytisch lösbares Vielteilchensystem stellt das Problem eines Festkörpers dar. Im Falle eines Festkörpers handelt es sich um ein Vielteichenproblem bestehend aus $M$ Atomkernen an den Orten $\boldsymbol{\tau}^1$ bis $\boldsymbol{\tau}^{M\ 1}$ und $N$ Elektronen, beschrieben durch die Vektoren $\boldsymbol{r}_1$ bis $\boldsymbol{r}_N$. Die für das Gesamtsystem zu lösende Schrödingergleichung lautet:

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_1,...,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{\tau}^1,...,\boldsymbol{\tau}^M)\Psi(\boldsymbol{r}_1,...,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{\tau}^1,...,\boldsymbol{\tau}^M) = E\Psi(\boldsymbol{r}_1,...,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{\tau}^1,...,\boldsymbol{\tau}^M) \quad (2.1)$$

Das Problem wird erheblich vereinfacht durch die sog. Born-Oppenheimer-Näherung: Die Wellenfunktion $\Psi$ wird in ein Produkt aus einer Kernwellenfunktion und einer Elektronenwellenfunktion $\psi$, die *parametrisch* von den Kernorten $\boldsymbol{\tau}$ abhängt, zerlegt. Durch die Annahme, daß die Kernbewegung sehr viel langsamer ist als die Elektronenbewegung, d.h. $|\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\tau}}\psi(\boldsymbol{r};\boldsymbol{\tau})| \ll |\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\psi(\boldsymbol{r};\boldsymbol{\tau})|$, können die Probleme der elektronischen Wellenfunktionen und der Kernwellenfunktionen separiert werden. Es handelt sich um die sog. Adiabatische Näherung, daß sich die Elektronenwellenfunktionen instantan ändern bei Änderung der Kernkoordinaten $\boldsymbol{\tau}$, jedoch im gleichen

[1] die hochgestellten Indizes sollen hier, wie auch im folgenden, nicht als Potenzen sondern als Index für den jeweiligen Atom*kern* verstanden werden – die Elektronen werden durch untenstehende Indizes beschrieben

Zustand bleiben. Die Bornsche Näherung lautet für die nur *parametrisch* von den Kernkoordinaten $\boldsymbol{\tau}^{\mu}$ abhängende Elektronenwellenfunktion:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\psi_{(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)} &= (-\sum_{i=1}^{N}\nabla^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{\mu=1}^{M}\frac{Z^{\mu}}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{\tau}_{\mu}|} + \sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{N}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|})\psi_{(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)} \quad (2.2)\\ &= E_{el}\psi_{(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)}\end{aligned}$$

Auch durch diese Näherung sind die Elektronenwellenfunktionen i.A. noch immer nicht analytisch bestimmbar. Für Systeme mit mehr als zwei Elektronen bleibt dies aufgrund des zweiten Terms in der Hamiltonfunktion, d.h. des Wechselwirkungsterms unmöglich. Ein weiteres Problem stellt die Bedingung der Antisymmetrie der Wellenfunktion aufgrund des Pauliprinzips dar. Ein Ansatz zur näherungsweisen Lösung der obigen Gleichung stellen die sog. Hartree-Fock-Gleichungen dar, die selbstkonsistent gelöst werden müssen. Eine andere, neuere Möglichkeit zur Behandlung der obigen Gleichung ist die sog. Dichtefunktionaltheorie. Um die Gesamtenergie des Systems zu erhalten, wird zumeist zur elektronischen Energie $E_{el}$ noch die klassische Wechselwirkungsenergie der Kerne untereinander, der sog. Madelung-Term $E_{Mad} = \sum_{\mu,\mu';\mu\neq\mu'}^{MM}\frac{Z^{\mu}Z^{\mu'}}{|\boldsymbol{\tau}_{\mu}-\boldsymbol{\tau}_{\mu'}|}$, zu $E$ hinzuaddiert.

### 2.1.2 Prinzip der Dichtefunktionaltheorie

Hohenberg und Kohn können als die Entdecker der Dichtefunktionaltheorie angesehen werden. Sie zeigten, daß zur Bestimmung der Grundzustandseigenschaften eines Vielteilchensystems gleicher Teilchen nicht die Kenntnis der von $3N$ Koordinaten abhängenden Wellenfunktion nötig ist, sondern daß die Grundzustandsenergie ein eindeutiges Funktional der *Einteilchendichte* ist, die nur von *drei* Koordinaten abhängt. Diese *Einteilchendichte* ist anschaulich die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einem bestimmten Ort anzutreffen.
Hier soll dem Beweis von Hohenberg und Kohn gefolgt werden [1]. Sei $H$ der Hamiltonoperator eines Systems aus Elektronen und Atomrümpfen

$$H = T + V + U \quad , \tag{2.3}$$

wobei

$$T = \frac{1}{2}\int \nabla\psi^*(\boldsymbol{r})\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{r})d^3r \tag{2.4}$$

$$V = \int v(\boldsymbol{r})\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})d^3r \tag{2.5}$$

$$U = \frac{1}{2}\int \frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}\psi^*(\boldsymbol{r})\psi^*(\boldsymbol{r'})\psi(\boldsymbol{r'})\psi(\boldsymbol{r})d^3r\ . \tag{2.6}$$

$T$ bezeichnet also den Operator der kinetischen Energie, $V$ den der Wechselwirkung mit dem äußeren Feld der Atomrümpfe und $U$ den der Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Die Operatoren werden dabei in „zweiter Quantisierung“ ausgedrückt. Es werden atomare Einheiten verwendet. Der Operator der Einelektronendichte $n$ ist in dieser Darstellung definiert als

$$n(\boldsymbol{r}) = \psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.7}$$

Für Erwartungswert den gilt entsprechend:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = (\Psi, n(\boldsymbol{r})\Psi) \tag{2.8}$$

Hohenberg und Sham beschränkten sich bei ihrem Beweis auf nicht entartete Grundzustände, d.h. ihre Dichte $\rho(\boldsymbol{r})$ stammt aus dem Unterraum der Dichten nicht entarteter Grundzustände. Hohenberg und Sham zeigten jetzt, daß $v(\boldsymbol{r})$ und $\Psi$ eindeutig durch $\rho(\boldsymbol{r})$ bestimmt sind:
Der Beweis wird *reductio ad absurdum* erbracht: Sei $\rho(\boldsymbol{r})$ zu $\Psi$ und $v(\boldsymbol{r})$ gehörig und durch $\Psi'$ und $v'(\boldsymbol{r})$ werde die *gleiche* Dichte $\rho(\boldsymbol{r})$ erzeugt. Im folgenden soll dieses zweite System stets durch „'“ gekennzeichnet werden. Wesentlich für den Beweis der Dichtefunktionaltheorie ist das Variationsprinzip. Für das ungestrichene System gilt, da der Grundzustand nicht entartet ist aufgrund des Variationsprinzips:

$$E = (\Psi, H\Psi) < (\Psi', H\Psi') = (\Psi', (\mathcal{H}' + V - V')\Psi') \tag{2.9}$$

Nun sollen die $\Psi'$ ja die gleiche Dichte erzeugen, also gelte:

$$E < E' + \int (v(\boldsymbol{r}) - v'(\boldsymbol{r}))\rho(\boldsymbol{r})d^3r \tag{2.10}$$

Führt man dieselbe Überlegung jedoch von $\Psi'$ ausgehend aus, so erhält man dieselbe Gleichung bis auf den Unterschied, daß jetzt gestrichene und ungestrichene Größen vertauscht sind:

$$E' < E + \int (v'(\boldsymbol{r}) - v(\boldsymbol{r}))\rho(\boldsymbol{r})d^3r \tag{2.11}$$

Addition der beiden Gleichungen (2.10) und (2.11) liefert das widersprüchliche Ergebnis:

$$E' + E < E + E' \tag{2.12}$$

Hieraus kann direkt gefolgert werden, daß $\rho(\boldsymbol{r})$ *eindeutig* mit einer Wellenfunktion und äußerem Potential verknüpft ist, was zu zeigen war. Also steckt alle physikalische Information in der Elektronendichte, nur diese Größe wird zur vollständigen Beschreibung benötigt, was die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie darstellt.

### 2.1.3 Kohn-Sham-Gleichungen

Kohn und Sham haben nun das allgemeine Energiefunktional in verschiedene Terme aufgeteilt [2]. Zuerst wird das äußere wirkende Potential aus dem allgemeinen Funktional $E_v[\rho]$ herausgezogen, d.h.

$$E = \min_{\int \rho \, \mathrm{d}^3 r = N} E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d^3r \quad . \tag{2.13}$$

Als nächstes wird die Coulombwechselwirkung aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen untereinander abspariert:

$$F[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r'})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}d^3r d^3r' \tag{2.14}$$

Schließlich wird angenommen, daß die kinetische Energie nicht allzu stark von der kinetischen Energie nicht wechselwirkender Elektronen abweicht, so daß es also sinnvoll ist, die Energie $= T_s[\rho]$ eines nicht wechselwirkenden Elektronengases abzuseparieren. Somit ergibt sich als weitere Aufspaltung:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{2.15}$$

Die Problematik des Vielkörperproblem steckt jetzt also vollständig in der Größe $E_{xc}$. Das vollständige Energiefunktional ergibt sich demzufolge zu:

$$E_v[\rho] = \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d^3r + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r'})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}d^3r d^3r' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{2.16}$$

Die Grundzustandsenergie ist hierbei wiederum das Minimum des obigen Ausdrucks, unter der Nebenbedingung, daß

$$\int \rho(\boldsymbol{r})d^3r = N. \tag{2.17}$$

Diese Nebenbedingung wird bei der Minimierung des Energiefunktionals durch einen Lagrangeparameter $\mu$ berücksichtigt, der das chemische Potential darstellt. Minimierung von (2.16) bzgl. Variationen von $\rho(\boldsymbol{r})$ unter der Nebenbedingung 2.17 ergibt:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} + v(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r'})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}}d^3r' + v_{xc} - \mu = 0 \tag{2.18}$$

Hierbei ist $v_{xc}$ definiert als:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} \tag{2.19}$$

Die Gleichung (2.18) muß nun mit der Nebenbedingung (2.17) selbstkonsistent gelöst werden. Für die Behandlung der Größe $T_s[\rho]$ können nun verschiedene Ansätze gemacht werden:
Der einfachste Ansatz führt zur Thomas-Fermi-Theorie, wobei die kinetische Energie einfach durch die eines homogenen Elektronengases angenommen wird, d.h. alle Elektronen kondensieren im Impulsraum auf der sog. Fermi-*Kugel*, der maximale Impuls eines Elektrons ist dann $p_{Fermi}$.
Eine zu (2.18) äquivalente Formulierung kann erhalten werden durch Wiedereinführung der Wellenfunktionen. Diese wiedereingeführten Wellenfunktionen seien jedoch Einteilchenwellenfunktionen, d.h. sie repräsentieren *unabhängige* Elektronen. Die Ladungsdichte sei darstellbar als,

$$\sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 = \rho(\boldsymbol{r}) \tag{2.20}$$

wobei $\psi_i(\boldsymbol{r})$ die unabhängigen Einteilchenwellenfunktionen seien. Die Summe erstreckt sich über die Wellenfunktionen mit den $N$ niedrigsten Eigenwerten, wodurch die Bedingung (2.17) implizit erfüllt wird. Für die Einteilchenwellenfunktionen gelte eine Schrödingergleichung für unabhängige Elektronen, mit einem noch unbestimmten effektiven äußeren Potential:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\boldsymbol{r})\right)\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{2.21}$$

Für die kinetische Energie unabhängiger Teilchen ergibt sich:

$$T_s = \sum_{i}^{N} \varepsilon_i - \int V_{eff}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}) d^3r \tag{2.22}$$

Die Energie kann somit geschrieben werden als:

$$E = T_s[\rho] + \int d^3r \; V_{eff}\rho \quad , \tag{2.23}$$

$V_{eff}(\boldsymbol{r})$ kann nun aus der Bedingung bestimmt werden, daß die Gesamtenergie minimal sein soll, unter Variationen der Dichte $\rho(\boldsymbol{r})$, wobei die Nebenbedingung (2.17) wieder durch den Lagrangeparameter $\mu$ berücksichtigt wird:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho} + V_{eff} + \mu = 0 \tag{2.24}$$

Der Vergleich mit (2.18) ergibt das plausible Ergebnis, daß

$$V_{eff}(\boldsymbol{r}) = v(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r'})}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|} d^3r' + v_{xc}(\boldsymbol{r}) \tag{2.25}$$

Es muß also nunmehr (2.21), also eine Hartree-ähnliche Gleichung, selbstkonsistent gelöst werden. (2.21) wird im Allgemeinen als Kohn-Sham-Gleichung bezeichnet. Die kinetische Energie für unabhängige Elektronen wird hiermit also exakt behandelt, was eine wesentlich Verbesserung gegenüber der Thomas-Fermi-Näherung darstellt. Die Gesamtenergie ergibt sich durch einsetzen von (2.22) in (2.16) zu:

$$E_{tot} = \sum_{i}^{N} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r'})}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}) d^3r \qquad (2.26)$$

Dabei trägt der zweite Term in (2.26) der Tatsache Rechnung, daß die Coulomb-Energie der Elektronen untereinander bereits im Eigenwertproblem (2.21) „doppelt“ berücksichtigt wurde. Zu den Energieeigenwerten $\varepsilon_i$ muß noch eine Bemerkung gemacht werden: Sie haben nur insoweit eine physikalische Bedeutung, als daß die Summe bis zur Fermi-Energie in (2.26) in die Berechnung der Energie eingeht. Andere Verteilungen, also unbesetzte Zustände unterhalb der Fermi-Energie und besetzte Energien oberhalb der Fermi-Energie repräsentieren im Allgemeinen *keine* physikalischen Anregungen. Häufig wird zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens in ein „großkanonisches Ensemble“ übergegangen. Die Verteilung wird dann durch den großkanonischen Gewichtungsfaktor $w(\varepsilon_i, T) = (exp(\frac{\varepsilon_i - E_F}{T}) + 1)^{-1}$ verschmiert. In (2.26) wird der Term $\sum_i^N \varepsilon_i$ durch $\sum_i w(\varepsilon_i, T)\varepsilon_i$ ersetzt und die Dichte wird ebenso verschmiert, d.h. $\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i w(\varepsilon_i, T)|\Psi_i(\boldsymbol{r})|^2$. Dabei hat $T$ dann allerdings nicht die physikalische Bedeutung einer Temperatur, da die $\varepsilon_i$ ja selbst keine direkte physikalische Bedeutung haben, es werden keine realen Anregungen durch die Zustände oberhalb der höchsten besetzten Energie repräsentiert. Allerdings ist der höchste besetzte Energieeigenwert in einem unbegrenzten, periodischen System (wie einem Festkörper) möglicherweise nur sehr wenig verschieden von der „wahren“ Fermi-Energie [3]. Zur Thermodynamik kann noch angemerkt werden, daß sich die Dichtefunktionaltheorie auf Temperaturen $T > 0K$ verallgemeinern läßt, im großkanonischen Ensemble ist dann entsprechend das großkanonische Potential ein Funktional von $\rho(\boldsymbol{r})$, das für die „wahre“ Dichte minimal wird. Allerdings hängt dieses Funktional auch parametrisch von der Temperatur ab, was die Behandlung im Allgemeinen kompliziert macht.

Die Dichtefunktionaltheorie wurde von von Barth und Hedin auf den Fall spinabhängigen Fall erweitert [4]. Anstatt der skalaren Einelektronenwellenfunktionen müssen jetzt Spinoren verwendet werden. Die spinunabhängige Ladungsdichte reicht

zur Charakterisierung des Grundzustands nicht mehr, jetzt werden die Größen

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} (\psi_{\uparrow_i}^* \psi_{\uparrow_i} + \psi_{\downarrow_i}^* \psi_{\downarrow_i}) \tag{2.27a}$$

$$\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r}) = -\mu_0 \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha,\beta} \psi_{\alpha i}^* \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} \psi_{\beta_i} \quad \text{mit } \alpha, \beta = \begin{cases} \uparrow \\ \downarrow \end{cases} \tag{2.27b}$$

benötigt, also die Dichte und die *Magnetisierungsdichte*; $\mu_0$ ist dabei das Bohrsche Magneton und $\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta}$ sind die Pauli-Matrizen[2]. Genau wie im spinunabhängigen Fall ist zeigbar, daß diese beiden Größen den Grundzustand eindeutig charakterisieren, d.h.

$$E[\rho(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})] \geq E[\rho_0(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}_0(\boldsymbol{r})]. \tag{2.29}$$

Wird wie im spinunabhängigen Fall vorgegangen, d.h. alles Unbekannte ein Funktional $E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]$ gesteckt, so lauten die Kohn-Sham-Gleichungen in diesem Fall:

$$\left(-\nabla^2 + V_{eff}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}_{eff}(\boldsymbol{r})\right) \psi_{\alpha i}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_{\alpha i} \psi_{\alpha i}(\boldsymbol{r}) \tag{2.30}$$

Hierbei ist $V_{eff}$ wie bisher und $\boldsymbol{B}_{eff}$ definiert als

$$\boldsymbol{B}_{eff} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})]}{\delta \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})}. \tag{2.31}$$

Ist ein äußeres Magnetfeld vorhanden, so muß dieses zu $\boldsymbol{B}_{eff}$ hinzuaddiert werden. Existiert für das System eine einheitliche Quantisierungsachse $\boldsymbol{e}_z$, so läßt sich (2.27a) vereinfachen zu:

$$m(\boldsymbol{r})\boldsymbol{e}_z = -\mu_0 \sum_{i=1}^{N} (\psi_{\uparrow_i}^* \psi_{\uparrow_i} - \psi_{\downarrow_i}^* \psi_{\downarrow_i}) \tag{2.32}$$

Eine einheitliche Quantisierungsachse besitzt das System jedoch nur im Falle des *kollinearen* Magnetismus'.
Gleichwertig zur Beschreibung mit Dichte und Magnetisierung ist die Kenntnis der *Dichtematrix*

$$\tilde{\rho}_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N} \psi_{\alpha i}^* \psi_{\beta_i} \,. \tag{2.33}$$

[2]

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2.28}$$

Aus ihr lassen sich die Größen (2.27a) rekonstruieren, denn

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N}(\psi_{\uparrow_i}^*\psi_{\uparrow_i} + \psi_{\downarrow_i}^*\psi_{\downarrow_i}) = \mathrm{Sp}(\quad \tilde{\rho}_{\alpha,\beta}) = \quad \tilde{\rho}_{\uparrow\uparrow} + \tilde{\rho}_{\downarrow\downarrow} \tag{2.34a}$$

$$m_x(\boldsymbol{r}) = -\frac{\mu_B}{2}\sum_{i=1}^{N}(\psi_{\uparrow_i}^*\psi_{\downarrow_i} + \psi_{\downarrow_i}^*\psi_{\uparrow_i}) = -\frac{\mu_B}{2}\mathrm{Sp}(\sigma_x\tilde{\rho}_{\alpha,\beta}) = -\frac{\mu_B}{2}2\mathfrak{Re}(\tilde{\rho}_{\uparrow\downarrow}) \tag{2.34b}$$

$$m_y(\boldsymbol{r}) = -\frac{\mu_B}{2}\sum_{i=1}^{N}\mathrm{i}(\psi_{\uparrow_i}^*\psi_{\downarrow_i} - \psi_{\downarrow_i}^*\psi_{\uparrow_i}) = -\frac{\mu_B}{2}\mathrm{Sp}(\sigma_y\tilde{\rho}_{\alpha,\beta}) = -\frac{\mu_B}{2}2\mathfrak{Im}(\tilde{\rho}_{\uparrow\downarrow}) \tag{2.34c}$$

$$m_z(\boldsymbol{r}) = -\frac{\mu_B}{2}\sum_{i=1}^{N}(\psi_{\uparrow_i}^*\psi_{\uparrow_i} - \psi_{\downarrow_i}^*\psi_{\downarrow_i}) = -\frac{\mu_B}{2}\mathrm{Sp}(\sigma_z\tilde{\rho}_{\alpha,\beta}) = -\frac{\mu_B}{2}(\tilde{\rho}_{\uparrow\uparrow} - \tilde{\rho}_{\downarrow\downarrow}) \tag{2.34d}$$

Da $\psi_{\uparrow_i}^*\psi_{\downarrow_i} = (\psi_{\downarrow_i}^*\psi_{\uparrow_i})^*$ reichen die Kenntnis der reellen $\sum_{i=1}^{N}\psi_{\alpha i}^*\psi_{\alpha i}$ und der komplexen $\sum_{i=1}^{N}\psi_{\uparrow_i}^*\psi_{\downarrow_i}$ zur Beschreibung des Grundzustands.
Ist kein äußeres Magnetfeld vorhanden, so ist der einzige spinabhängige Teil des Hamiltonians das Austausch-Korrelationspotential.
Bis hierhin ist die Theorie exakt. Die genaue Form des Funktionals $E_{xc}[\rho, \boldsymbol{m}]$ ist jedoch unbekannt, so daß Näherungen gemacht werden müssen.

### 2.1.4 Austausch- und Korrelationsenergie

Die einfachste Form des Austauschkorrelationspotentials ist die sog. lokale Dichtenäherung bzw. lokale Spindichtenäherung ( LDA bzw. LSDA ). Es wird angenommen, die Dichte variiert langsam und das Elektronengas ist homogen. Somit hängt $E_{xc}$ nur von der *lokalen* Dichte und der Magnetisierung ab, d.h.

$$E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})] = \int \rho(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r}))d^3r \tag{2.35}$$

Im FLEUR-Code wird die oben beschriebene Dichtematrix verwendet. Im Eigensystem der Dichtematrix, d.h. wenn die Quantisierungsachse entlang der $z$-Achse gelegt wird, hat diese Näherung die Form [4]:

$$E_{xc}[\rho_\uparrow(\boldsymbol{r}), \rho_\downarrow(\boldsymbol{r})] = \int (\rho_\uparrow(\boldsymbol{r}) + \rho_\downarrow(\boldsymbol{r}))\varepsilon_{xc}(\rho_\uparrow(\boldsymbol{r}), \rho_\downarrow(\boldsymbol{r}))\mathrm{d}^3r \tag{2.36}$$

Hierbei sind $\rho_\uparrow(\boldsymbol{r})$ und $\rho_\downarrow(\boldsymbol{r})$ die Eigenwerte der Dichtematrix am Ort $\boldsymbol{r}$. Zu beachten ist, daß diese Form nur im Eigensystem der Dichte definiert ist, d.h. die Austausch- und Korrelationsenergie hängt von der gesamten Dichte sowie der Dichte der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger ab.

Eine Erweiterung der lokalen Spindichtenäherung ist die *G*eneral *G*radient *A*pproximation GGA[5]. Hier wird in einer Parametrisierung auch noch der lokale Gradient der Magnetisierungsdichten berücksichtigt, wobei eine einfache Reihenentwicklung allerdings keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert. Die Form dieses GGA Funktionals ist:

$$E_{xc}[\rho_\uparrow(\boldsymbol{r}),\rho_\downarrow(\boldsymbol{r})] = \int (\rho_\uparrow(\boldsymbol{r})+\rho_\downarrow(\boldsymbol{r}))\varepsilon_{xc}(\rho_\uparrow(\boldsymbol{r}),\rho_\downarrow(\boldsymbol{r}),\nabla\rho_\uparrow(\boldsymbol{r}),\nabla\rho_\downarrow(\boldsymbol{r}))\mathrm{d}^3r \quad (2.37)$$

Die Magnetisierung wird dabei kollinear angenommen, d.h. $\rho_\uparrow$ bzw. $\rho_\downarrow$ sind bzgl. einer konstanten Raumrichtung definiert.

## 2.2 Magnetismus

Das bekannteste Modell zur Beschreibung der spinabhängigen magnetischen Wechselwirkung zwischen Elektronen ist das Heisenbergmodell.

$$H = -2\sum_{n,m} J(\boldsymbol{R_m}-\boldsymbol{R_n})\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m})\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n}) \quad (2.38)$$

Dabei wird davon ausgegangen, daß ein Spin am Ort $\boldsymbol{R_m}$ mit einem Spin am Ort $\boldsymbol{R_n}$ *paarweise*[3] über eine Austauschkonstante $J$ koppelt, die nur vom Differenzvektor der beiden Orte abhängt und hier isotrop angenommen wird. Für den Fall vorliegender Anisotropie muß die skalare Größe $J$ entsprechend durch einen Tensor ersetzt werden.
Ganz allgemein wurde von Arai gezeigt, daß der spinabhängige Vielteichenhamiltonian eines System in Permutationen verschiedener Ordnung von $\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n})$ dargestellt werden kann [6], so daß das Heisenbergmodell den ersten Term dieser Entwicklung darstellt. Allerdings ist diese Reihe i.A. keinesfalls schnell konvergierend und stellt deshalb nicht in jedem Fall ein ausreichendes Modell dar. Ausgehend vom Hubbard-Modell soll jedoch im folgenden Abschnitt ein Fall präsentiert werden, in dem diese Entwicklung schnell konvergiert. Die zugrundeliegende Annahme ist, daß es sich um lokalisierte Elektronensysteme handelt. Die Terme nächsthöherer Ordnung sollen für dieses Beispiel ebenfalls angegeben werden.
Im darauffolgenden Abschnitt soll das Heisenbergmodell dann im „klassischen Limes“ gelöst werden.

[3] die „Paare“ sind in(2.38) nur jeweils einfach gezählt

### 2.2.1 Hubbard-Modell

Drückt man den Hamiltonian für die Elektronen in zweiter Quantisierung aus, und beschränkt sich dabei auf die für den Magnetismus wichtigen Elektronen (für $d$-Übergangselemente die $d$-Elektronen, für $f$-Elemente die $f$-Elektronen), so kann folgender Ausdruck angewandt werden:

$$H = \sum_{\boldsymbol{n'n\sigma}} b_{\boldsymbol{n'-n}} a^+_{\boldsymbol{n'\sigma}} a_{\boldsymbol{n\sigma}} + U \sum_{\boldsymbol{n}} a^+_{\boldsymbol{n}\uparrow} a_{\boldsymbol{n}\uparrow} a^+_{\boldsymbol{n}\downarrow} a_{\boldsymbol{n}\downarrow} \tag{2.39}$$

Hierbei repräsentieren $\boldsymbol{n}$ die Gitterpunkte der Kerne. $a^+_{\boldsymbol{n\sigma}}$ bzw. $a_{\boldsymbol{n\sigma}}$ sind Erzeuger bzw. Vernichter von nichtentarteten Zuständen $\varphi_{\boldsymbol{n\sigma}}$ lokalisiert am Gitterpunkt $\boldsymbol{n}$ mit Spin $\boldsymbol{\sigma}$, also Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren von sog. Wannierzuständen, die als nicht entartet angenommen werden. $b_{\boldsymbol{n'-n}}$ sind die Matrixelemente des Einteilchen-Hamiltonoperators, sie stellen also die kinetische Energie und die potentielle Energie durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den ortsfesten Kernen dar. Dieser Term ist also insbesondere für das „Hüpfen“ der Elektronen von einem Gitterplatz zum nächsten verantwortlich.
Der zweite Term $U$ beinhaltet also die direkte Wechselwirkung der Elektronen an *einem* Gitterpunkt untereinander. Aufgrund des Pauliprinzips können nur Elektronen unterschiedlichen Spins den gleichen Zustand besetzen und somit miteinander wechselwirken. Coulombwechselwirkungen zwischen Elektronen an verschiedenen Gitterplätzen sind also in diesem Modell nicht berücksichtigt.
Für $3d$ Übergangselemente wie Fe ist obiges „Hubbard-Modell“ (2.39) ausgehend von an den Gitterplätzen lokalisierten Elektronen eine gute Beschreibung, wenngleich der Magnetismus in diesen Elementen erst durch den Übergang der Elektronen zu benachbarten Gitterplätzen möglich wird.

### 2.2.2 Heisenberg-Modell und Erweiterungen im Falle des itineranten Magnetismus'

Es wird angenommen, daß die Coulombwechselwirkung $U$ in (2.39) – also eine abstoßende Wechselwirkung – groß ist im Verhältnis zu den Transferelementen $b_{\boldsymbol{n'n\sigma}}$ zwischen verschiedenen Gitterplätzen $\boldsymbol{n} \neq \boldsymbol{n'}$. D.h. in einer Störungsrechnung wird in erster Näherung angenommen, daß die Hamiltonfunktion bzgl. der Gitterplätze diagonal ist. Die Coulombabstoßung $U$ verhindert ja gerade den Übergang von Elektronen zu anderen Gitterplätzen.
Es wird nun folgendermaßen vorgegangen: Aufgrund der angenommen Stärke der

Coulombabstoßung werden die an den Gitterplätzen lokalisierten Zustände $\boldsymbol{n}$ als Ausgangspunkt für die weitere Behandlung benutzt. In Störungstheorie werden die bzgl. der Gitterpunkte nicht diagonalen „Hüpf"-Elemente $b_{\boldsymbol{n'n\sigma}}$ dann berücksichtigt. Außerdem werden gravierende Defizite des Modells qualitativ behandelt.
Die Störungsrechnung für die kleine Störung $\delta H = \sum_{\substack{\boldsymbol{n'n} \\ \boldsymbol{n}\neq\boldsymbol{n'}}} b_{\boldsymbol{n'n\sigma}}$ ergibt in zweiter Ordnung die erste Korrektur:

$$\Delta E_2 = -\sum_{\boldsymbol{nn'\sigma\sigma'}} \frac{|b_{\boldsymbol{n'-n}}|^2}{U} a^+_{\boldsymbol{n\sigma'}} a_{\boldsymbol{n'\sigma'}} a^+_{\boldsymbol{n'\sigma}} a_{\boldsymbol{n\sigma}} \tag{2.40}$$

Dieser Term läßt sich wieder in einen Heisenbergterm umschreiben:

$$\Delta E_2 = -\sum_{\boldsymbol{nn'}} \frac{|b_{\boldsymbol{n'-n}}|^2}{U} (\frac{1}{2} - 2\boldsymbol{\sigma_n}\boldsymbol{\sigma_{n'}}) \tag{2.41}$$

Diese Austauschwechselwirkung wird auch kinetische Austauschwechselwirkung genannt. Durch diese Wechselwirkung wird Antiferromagnetismus stabilisiert, d.h. der Ausdruck $\frac{|b_{\boldsymbol{n'-n}}|^2}{U}$ ist stets positiv. In dieser Behandlung rein aus dem Hubbard-Modell mit der Annahme $U >> |t|$ ist also nur Antiferromagnetismus zu begründen, erst durch die Hinzunahme des „direkten" Austausches kann das Vorzeichen der Austauschkonstante $J$ verallgemeinert werden [4] .
In vierter Ordnung ergeben sich weitere Beiträge nämlich die sogenannte biquadratische- und die 4-Spin-Wechselwirkung. Die erstere hat folgende Gestalt:

$$\Delta E_4 = -\frac{|b_{\boldsymbol{n'-n}}|^4}{U^3} (\boldsymbol{\sigma_n}\boldsymbol{\sigma_{n'}})^2 \tag{2.44}$$

[4] Der sogenannte direkte Austausch zwischen den Elektronen kommt dadurch zustande, daß die Annahme des Hubbard-Modells, daß die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nur an jeweils *einem* Gitterpunkt zu berücksichtigen ist, fallengelassen wird. D.h. es werden die Coulombwechselwirkungen

$$H_{direkt} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{n\sigma}} \langle \boldsymbol{n}_1, \boldsymbol{n}_2 | \frac{e^2}{r_{12}} | \boldsymbol{n}_3, \boldsymbol{n}_4 \rangle \cdot a^+_{\boldsymbol{n}_1\sigma_1} a^+_{\boldsymbol{n}_2\sigma_2} a_{\boldsymbol{n}_3\sigma_3} a_{\boldsymbol{n}_4\sigma_4} \tag{2.42}$$

für *verschiedene* Gitterplätze $\boldsymbol{n}$ berücksichtigt. Im Falle der nichtentarteten Wannierzustände, die ja für das Hubbard-Modell angenommen werden, ergibt sich hieraus [7]

$$H_{direkt} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{n},\sigma} \big( \langle \boldsymbol{n}_1, \boldsymbol{n}_2 | \frac{e^2}{r_{12}} | \boldsymbol{n}_2, \boldsymbol{n}_1 \rangle \cdot a^+_{\boldsymbol{n}_1\sigma_1} a_{\boldsymbol{n}_1\sigma_1} a^+_{\boldsymbol{n}_2\sigma_2} a_{\boldsymbol{n}_2\sigma_2} - \langle \boldsymbol{n}_1, \boldsymbol{n}_2 | \frac{e^2}{r_{12}} | \boldsymbol{n}_1, \boldsymbol{n}_2 \rangle \cdot a^+_{\boldsymbol{n}_1\sigma_1} a_{\boldsymbol{n}_1\sigma_2} a^+_{\boldsymbol{n}_2\sigma_2} a_{\boldsymbol{n}_2\sigma_1} \big) \tag{2.43}$$

Hierbei ist der zweite Term für den Magnetismus verantwortlich, er besitzt nur Diagonaleinträge bzgl. des Spins und stabilisiert so den ferromagnetischen Zustand.

Die 4-Spin-Wechselwirkung für vier zyklisch numerierte Gitterpunkte beträgt:

$$E_{4Spin} = K[(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)(\boldsymbol{\sigma}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}_4) + (\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_4)(\boldsymbol{\sigma}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2) + (\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_3)(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_4)] \quad (2.45)$$

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß aus dem Hubbard-Modell im Falle starker Coulombwechselwirkung, d.h. starker Lokalisierung der Wellenfunktionen an den Kernorten, folgt, daß der Magnetismus für solch lokalisierte Elektronensysteme mit dem Heisenbergmodell beschrieben werden kann – evtl. erweitert um die sog. biquadratische und die 4-Spin-Wechselwirkung. Allerdings sind auch diese einfachen Modelle bei exakter quantenmechanischer Behandlung nicht analytisch lösbar, da es sich um Vielkörperprobleme handelt. Allerdings kann man sie bei klassischer Behandlung lösen.

### 2.2.3 Lösung des klassischen Heisenbergmodells für lokalisierte Spinsysteme

Im klassischen Heisenbergmodell wird der Heisenberg-Hamiltonian (2.38) für die Beschreibung des Magnetismus zugrunde gelegt, jedoch werden die Spinoperatoren nicht als Operatoren sondern lediglich als klassische Vektoren berücksichtigt, d.h. es wird der Übergang $\boldsymbol{\sigma} \to \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$ durchgeführt, der im Limes $|\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle| \to \infty$ exakt wird. Es wird also der „klassische“ Heisenbergoperator

$$\begin{aligned}
H &= -2 \sum_{\boldsymbol{n},\boldsymbol{m}} J(\boldsymbol{R_m} - \boldsymbol{R_n})\, \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m})\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n}) \\
&= -2 \sum_{\boldsymbol{n},\boldsymbol{m}} J(\boldsymbol{R_m} - \boldsymbol{R_n}) \big( \langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m}) \rangle + (\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m}) - \langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m}) \rangle) \big) \\
&\qquad \cdot \big( \langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n}) \rangle + (\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n}) - \langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n}) \rangle) \big) \\
&= -2 \sum_{\boldsymbol{n},\boldsymbol{m}} J(\boldsymbol{R_m} - \boldsymbol{R_n}) \big( \langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m}) \rangle \langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n}) \rangle \\
&\quad + \langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m}) \rangle \delta(\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n})) + \langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n}) \rangle \delta(\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m})) + \delta(\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n})) \delta(\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m})) \\
&\approx -2 \sum_{\boldsymbol{n},\boldsymbol{m}} J(\boldsymbol{R_m} - \boldsymbol{R_n}) \boldsymbol{S}(\boldsymbol{R_m}) \boldsymbol{S}(\boldsymbol{R_n}) = H_{klass}
\end{aligned} \quad (2.46)$$

untersucht, wobei die Vektoren $\boldsymbol{R_m}$ bzw. $\boldsymbol{R_n}$ Punkte sind, an denen die Elektronen lokalisiert seien. Mit $\boldsymbol{S}(\boldsymbol{R_i})$ sind die klassischen Vektoren $\langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_i}) \rangle$ bezeichnet, die Fluktuationen $\langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m}) \rangle + (\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m}) - \langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_m}) \rangle)$ werden mit $\delta(\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{R_n}))$ bezeichnet. Innnerhalb dieser Näherung kann das Heisenbergmodell dann für einfache Symmetrien analytisch gelöst werden, was aufgrund der Gittertranslationsinvarianz der

Austauschkonstanten $J$ besonders effektiv durch eine Fouriertransformation geschehen kann [5]:
Hier soll folgendes System betrachtet werden: Spins $\boldsymbol{S_n}$ gleichen Betrages $S$ befinden sich an den Punkten eines Bravaisgitters, weiterhin ist der Wechselwirkungsterm $J$ symmetrisch, d.h. $J(\boldsymbol{R_n} - \boldsymbol{R_m}) = J(\boldsymbol{R_m} - \boldsymbol{R_n})$. Als Basis für die Vektoren $\boldsymbol{q}$ des Fourierraums werden die bekannten Basisvektoren des reziproken Gitters verwendet, d.h.

$$\begin{aligned} \boldsymbol{q} &= (q_x \cdot \boldsymbol{G}_x + q_y \cdot \boldsymbol{G}_y + q_z \cdot \boldsymbol{G}_z) \\ q_i &= \frac{n_i}{N} \qquad n_i \in \mathbb{Z} \end{aligned} \tag{2.47}$$

Es werden folgende Definitionen eingeführt:

$$\boldsymbol{S_n} = N^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{S_q} e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{R_n}} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{S_q} = N^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{n}} \boldsymbol{S_n} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{R_n}} \tag{2.48}$$

Aufgrund der Realität von $\boldsymbol{S_n}$ gilt für die Fourierkoeffizienten $\boldsymbol{S_q}^* = \boldsymbol{S_{-q}}$.
Der Hamiltonoperator kann umgeschrieben werden in:

$$H = -2 \sum_{\boldsymbol{q}} \Big( \sum_{\boldsymbol{n},\boldsymbol{m}} J(\boldsymbol{R_n} - \boldsymbol{R_m}) \frac{1}{N} e^{-i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{R_n} - \boldsymbol{R_m})} \Big) \boldsymbol{S_q} \boldsymbol{S_{-q}} = -2 \sum_{\boldsymbol{q}} J(\boldsymbol{q})\ \boldsymbol{S_q} \cdot \boldsymbol{S_{-q}} \tag{2.49}$$

$J(\boldsymbol{q})$ ist dabei

$$J(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{0} - \boldsymbol{R_m}} e^{-i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{0} - \boldsymbol{R_m})} J(\boldsymbol{0} - \boldsymbol{R_m}) \tag{2.50}$$

und aufgrund der angenommenen Inversionssymmetrie eine reelle Größe.
Für die Spins gilt dabei die Nebenbedingung

$$S^2 = \boldsymbol{S_n} \cdot \boldsymbol{S_n} = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'} \boldsymbol{S_q} \cdot \boldsymbol{S_{-q'}} e^{i(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}') \cdot \boldsymbol{R_n}}. \tag{2.51}$$

Summation in (2.51) über $\boldsymbol{n}$ führt zu der „schwachen“ Nebenbedingung

$$\sum_{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{S_q} \boldsymbol{S_{-q}} = N S^2. \tag{2.52}$$

Aus Minimierung von (2.49) unter der Bedingung (2.52) folgt sofort [8], daß die Zustände niedrigster Energie im klassischen Heisenbergmodell nur eine $\boldsymbol{S_q}$-Komponente besitzen, *falls keine Entartungen vorliegen*; d.h. daß (2.49) durch ein

[5] im Folgenden werden der Übersichtlichkeit halber periodische Randbedingungen angenommen, wobei eine periodische Zelle $N$-Gitterpunkte beinhaltet, wobei gedanklich der Limes $N \to \infty$ zu vollziehen ist

deltaförmiges Spektrum $\boldsymbol{S_q} \sim \delta_{\boldsymbol{q}\pm\boldsymbol{Q}}$ minimiert wird, wobei $\boldsymbol{Q}$ durch das Minimum des *reellen* $J(\boldsymbol{q})$ bestimmt wird. Diese magnetischen Konfigurationen werden auch häufig „single-$\boldsymbol{q}$“ Zustände genannt.
Die Spins müssen wie erwähnt (2.51) erfüllen, was für ein deltaförmiges Spektrum zu folgender Bedingung führt:

$$S^2 = \frac{1}{N}(2\boldsymbol{S_Q}\cdot\boldsymbol{S_{-Q}} + \boldsymbol{S_Q}\cdot\boldsymbol{S_Q}e^{2i\boldsymbol{S_Q}\boldsymbol{R_n}} + \boldsymbol{S_{-Q}}\cdot\boldsymbol{S_{-Q}}e^{-2i\boldsymbol{S_Q}\boldsymbol{R_n}}) \tag{2.53}$$

Eine *allgemeine* Lösung muß dabei die Bedingungen

$$\boldsymbol{S_Q}\cdot\boldsymbol{S_Q} = 0 \quad , \quad \boldsymbol{S_Q}\cdot\boldsymbol{S_{-Q}} \neq 0 \tag{2.54}$$

erfüllen, was zu sogenannten „helikalen Spinspiralen“ mit

$$\big(\Re\mathfrak{e}(S_{\boldsymbol{Q}})\big)^2 = \big(\Im\mathfrak{m}(S_{\boldsymbol{Q}})\big)^2 = \frac{1}{4}NS^2 \quad \text{und} \quad \Re\mathfrak{e}(\boldsymbol{S_Q})\cdot\Im\mathfrak{m}(\boldsymbol{S_Q}) = 0 \tag{2.55}$$

Der Name „helikale Spinspiralen“ wird deutlich, durch explizites Bestimmen der durch (2.55) gegebenen Struktur in kartesischen Koordinaten:

$$\boldsymbol{S_n} = (S_{\boldsymbol{n}x}, S_{\boldsymbol{n}y}, S_{\boldsymbol{n}z}) = S(\cos(\boldsymbol{Q}\boldsymbol{R_n} + \theta), \sin(\boldsymbol{Q}\boldsymbol{R_n} + \theta), 0) \tag{2.56}$$

Für ein eindimensionales „Gitter“ hat eine solche Struktur also folgendes Aussehen: Dabei muß die Spinspirale keineswegs kommensurabel sein; $\boldsymbol{Q}$ ist völlig unabhängig

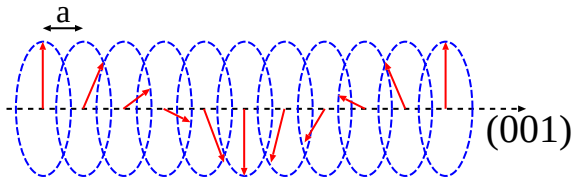



Abbildung 2.1: helikale Spinspirale mit $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(0,0,0.1)$

vom Gitter, denn (2.47) ist im Limes $N \to \infty$ zu verstehen. Des weiteren muß betont werden, daß (2.53) für *spezielle* $\boldsymbol{Q}$ auch für andere als diese helikalen Spinspiralen erfüllt werden kann, so z.B. beim bekannten *uudd* Grundzustand des festen $^3$He, wo Real- und Imaginärteil von $\boldsymbol{S}_{\frac{2\pi}{a}(0,0,\frac{1}{2})}$ *parallel* sind [9].
Das Vorgehen zum Auffinden der magnetischen Struktur eines gegebenen Systems mit einer bestimmten Kristallsymmetrie sieht jetzt folgendermaßen aus:
Es wird der Ausdruck $J(\boldsymbol{q})$ aus (2.49) für die jeweilige Struktur berechnet, wobei typischerweise nur eine beschränkte Zahl Nachbarwechselwirkungen berücksichtigt

wird. Anschließend werden die Minima von $J(\boldsymbol{q})$ bestimmt. Im Falle symmetrischer Strukturen wie etwa eines fcc-Gitters (siehe 7.1.1) liegen diese $\boldsymbol{q}$-Vektoren i.A. auf Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone.
Die so erhaltenen Zustände können jetzt als Ausgangspunkt für die Berücksichtigung der biquadratischen (2.44) oder 4-Spin-Wechselwirkung (2.45) in Störungsrechnung benutzt werden, was bei entarteten Zuständen sogar zwingend notwendig ist, um die „richtige“ Linearkombination der entarteten Zustände mit der niedrigsten Energie zu ermitteln. Dies geschieht typischerweise wieder in der klassischen Näherung, d.h. die Spinoperatoren werden wiederum als klassische Vektoren behandelt. Darüberhinaus können in Störungsrechnung natürlich auch noch die bis jetzt vernachlässigten Quantenfluktuationen (2.46) berücksichtigt werden [10].

### 2.2.4 Verallgemeinertes Bloch-Theorem

Die eben beschriebenen helikalen Spinspiralen (2.56) können bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung quantenmechanisch recht einfach beschrieben werden. Mit Hilfe des sog. verallgemeinerten Bloch-Theorem genügt es, sich bei der mathematischen Behandlung auf die *chemische* Einheitszelle zu beschränken.
Das Bloch-Theorem besagt, daß als Folge der Gittertranslationsinvarianz des Hamiltonians in einem Gitter die Eigenfunktionen die Form

$$\Psi_{\boldsymbol{k}} = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u(\boldsymbol{r}) \qquad \text{mit} \qquad u(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R_n}) = u(\boldsymbol{r}) \tag{2.57}$$

besitzen, wobei der Spin nicht berücksichtigt wird.
Bei Berücksichtigung des Spins mußsen nicht nur Symmetrieoperationen nicht nur auf den Ortsraum sondern beschränkt sein, sondern auf den Spinraum erweitert werden. Allgemein gilt für eine Symmetrieoperation $\mathcal{G}$, die in Orts- *und* Spinraum wirkt:

$$\mathcal{G} = G \otimes U \tag{2.58}$$

Bei $G$ handelt es sich um Translationen und Drehungen im Ortsraum, $U$ stellt Drehungen im Spinraum dar. Allgemein werden die physikalischen Eigenschaften mit den sog. „Magnetischen Raumgruppen“ beschrieben, bei denen der Rotationsanteil von $G$ der Rotation $U$ im Spinraum gleich ist.
Beim verallgemeinerten Bloch-Theorem wird jedoch ausgenutzt, daß im Falle einer Spinspirale der Hamiltonian im Spinraum und im Ortsraum *verschiedene* Symmetrien besitzen kann, d.h. der Rotationsanteil von $G$ und $U$ können verschieden sein. Im

Detail sieht dies folgendermaßen aus: Gegeben sei eine Spinspirale (2.55) Die Magnetisierung besitzt bei Abwesenheit der Spin-Bahnwechselwirkung keine Vorzugsrichtung, also wird angenommen, der Magnetisierungsvektor rotiere um die $z$-Richtung. Der Erwartungswert des Spins dreht sich also bei Translation um einen Vektor $\boldsymbol{R}_n$ um einen Winkel $\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_n$ und bleibt betragsmäßig gleich. Das Austausch- Korrelationspotential (siehe Abschnitt 2.1.4) im Falle der Dichtefunktionaltheorie bei Vernachlässigung der Spin-Bahnwechselwirkung oder auch der Heisenberg-Hamiltonian in Molekularfeldnäherung besitzen beim Vorliegen eine Spinspirale die gleiche Symmetrie: D.h. die Hamiltonfunktion ist invariant gegenüber Gittertranslationen um $\boldsymbol{R}_n$ im Realraum bei gleichzeitiger Drehung um $\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_n$ im Spinraum. Die Eigenfunktionen des Hamiltonians können also Eigenfunktionen zu Symmetrieoperationen sein, deren Drehung im Orts- und Spinraum *unterschiedlich* ist. Bezieht man Spin-Bahn-Wechselwirkung mit ein, so müßte auch im Ortsraum eine Drehung vollführt werden, damit $\mathcal{T}_n$ mit dem Hamiltonoperator kommutieren kann ...
Unter den oben gemachten Voraussetzungen kann ein verallgemeinertes Bloch-Theorem für eine um $z$-Richtung kreisende Spinspirale hergeleitet werden [11]:

$$\Psi_{\boldsymbol{k}+\frac{1}{2}\sigma_z \boldsymbol{q}} = e^{i(\boldsymbol{k}+\frac{1}{2}\sigma_z \boldsymbol{q}\cdot)\boldsymbol{r}} u(\boldsymbol{r}) = \begin{pmatrix} e^{i(\boldsymbol{k}+\frac{1}{2}\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{r}} \\ e^{i(\boldsymbol{k}-\frac{1}{2}\boldsymbol{q}\cdot)\boldsymbol{r}} \end{pmatrix} u(\boldsymbol{r}) \quad , \quad u(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n) = u(\boldsymbol{r}) \qquad (2.59)$$

Dabei liegt der Vektor $\boldsymbol{k}$ wiederum in der 1. Brillouinzone, d.h. die Rechnungen können weiterhin in der chemischen Einheitszelle durchgeführt werden. Der Unterschied gegenüber dem Blochtheorem (2.57) ist, daß es einen unterschiedlichen effektiven $k$-Punkt $\boldsymbol{k}_{eff} = \boldsymbol{k} + \frac{1}{2}\sigma_z \boldsymbol{q}$ für die beiden Spinoren unterschiedlich gibt, nämlich $\boldsymbol{k}_{eff} = \boldsymbol{k} + \frac{\boldsymbol{q}}{2}$ bzw. $\boldsymbol{k}_{eff} = \boldsymbol{k} - \frac{\boldsymbol{q}}{2}$.

# Kapitel 3

# FLAPW-Methode

## 3.1 Prinzip des FLAPW-Verfahrens

In diesem Abschnitt soll das *FLAPW*-Verfahren, das dem `Fleur`-Code zugrunde liegt, kurz erläutert werden. Das *FLAPW*-Verfahren hatte verschiedene Vorläufer, wobei die Verbesserungen des Verfahren zu Erweiterungen des Namens führten. Dieser „ historische “ Weg soll auch hier verfolgt werden. Die Verfahren wurden i.A. zuerst für Bulk-Rechnungen entwickelt, weshalb die Vorläufer auch nur für diesen Fall erläutert werden sollen. Nur für den *FLAPW*-Code soll das Verfahren auch für Filme erläutert werden. Eine Übersicht bietet Ref. [12].

### 3.1.1 Plane-Wave-Verfahren

Das zugrundeliegende Prinzip ist folgendes: Die Kohn-Sham-Gleichungen (das Verfahren ist natürlich auch für die Hartree-Fock-Gleichungen anwendbar) werden mit einem bestimmten *begrenzten* Basissatz gelöst, d.h. es werden die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators in diesem Unterraum des Hilpertraums gesucht. Der dann zu durchlaufende Selbstkonsistenzzyklus ist in Abb. 3.1 erläutert. Nun sollen die „wahren“ Eigenfunktionen (des Grundzustands) zu $\mathcal{H}$ möglichst vollständig in diesem Unterraum liegen, weshalb die gewählten Basisfunktionen dem jeweiligen Problem möglichst gut angepaßt sein müssen. Z.B. ist es möglich, die Valenzelektronen des Natriums (je ein $s$-Elektron) mit wenigen ebenen Wellen zu beschreiben, da diese nur wenig von dem jeweiligen Kernpotential spüren und mit den übrigen Elektronen der inneren Schalen des Atoms kaum wechselwirken. In *nullter Näherung* (bzgl. äußerem – und Wechselwirkungspotential) können diese Elektronen also mit ebenen Wellen beschrieben werden, insbesondere das äußere Potential kann in Störungsrechnung

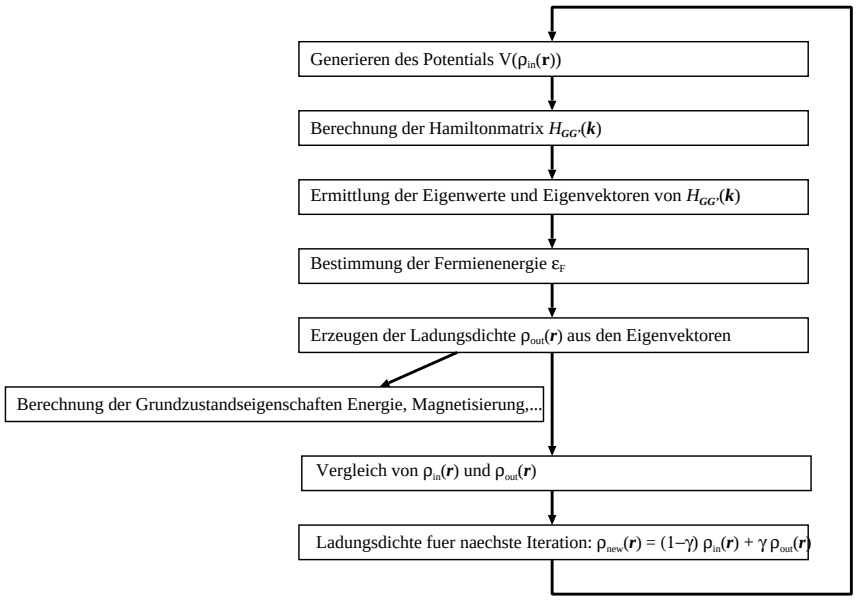



Abbildung 3.1: Der obige Selbkonsistenzzyklus muß durchlaufen werden, um die Kohn-Sham-Gleichung in einem bestimmten Basissatz $|\boldsymbol{G}\rangle$ zu lösen: Aus der Ladungsdichte wird das Potential berechnet. Anschließend die Matrixelemente des Hamiltonians in der gewählten Basis berechnet und danach wird diese Matrix diagonalisiert. Aus den Eigenwerten wird die Fermienergie bestimmt, so daß die Ladungsdichte aus den Eigenvektoren generiert werden kann. Nach Erreichen der Selbstkonsistenz stimmt diese Dichte mit der anfänglichen Ladungsdichte überein, ist die Ladungsdichte noch nicht konsistent, so muß Anfangs- und Enddichte miteinander gemischt werden, um im folgenden Iterationsprozeß der Selbstkonsistenz näherzukommen. Vor der *ersten* Iteration muß selbstverständlich eine möglichst geeignete Startladungsdichte erzeugt werden.

berücksichtigt werden, und führt dazu, daß das Elektron durch eine Linearkombination von ebenen Wellen beschrieben werden muß; die Zahl der ebenen Wellen, die diese Linearkombination darstellen ist allerdings wegen der Kleinheit der Störung relativ klein. Es ist also gerechtfertigt, für eine numerische Behandlung nur eine endliche Anzahl ebener Wellen zu verwenden, d.h. es brauchen in guter Näherung nur ebene Wellen bis zu einem maximalen Wellenvektor $K_{max}$ berücksichtigt zu werden. Weiterhin kann noch die diskrete Translationssymmetrie des Kristalls ausgenutzt werden, die dazu führt, daß der Wellenvektor $\boldsymbol{k}$ innerhalb der 1.Brillouin-Zone eine

„gute“ Quantenzahl ist. Die Basisfunktionen lauten also:

$$\psi_{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})) \tag{3.1}$$

Hierbei ist $\Omega$ das Volumen der Einheitszelle und $\boldsymbol{G}$ ein reziproker Gittervektor. Üblicherweise werden periodische Randbedingungen eingeführt, so daß die $\boldsymbol{k}$-Vektoren diskretisiert werden. Nun besteht die Aufgabe darin die Eigenfunktionen zu $\mathcal{H}$ im jeweiligen Unterraum zu einem bestimmten $\boldsymbol{k}$ zu finden, d.h. die Eigenfunktionen

$$\psi_{\varepsilon_i}(\boldsymbol{k}) = \sum_{|\boldsymbol{G}+\boldsymbol{k}| \leq K_{max}} \frac{1}{\Omega} c_{\boldsymbol{G},i}(\boldsymbol{k}) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i((\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})) \tag{3.2}$$

Hierbei ist $\varepsilon_i$ der jeweilige Energieeigenwert. Aus den $N$ Eigenfunktionen $\psi_{\varepsilon_i}(\boldsymbol{k})$ kann dann direkt die Dichte erhalten werden. Es muß betont werden, daß mit dieser Basis nur die Valenzelektronen beschrieben werden sollen. Innenliegende „core“-Elektronen werden in einer anderen Basis beschrieben.

### 3.1.2 APW

Besitzen die Atome allerdings mehr Valenzelektronen, wird die Behandlung schwieriger. Sind insbesondere $d$-Elektronen unter den Valenzelektronen, so ist obige Näherung nicht mehr gerechtfertigt: Vor allem in Kernnähe kann das Potential nicht mehr als kleine Störung angesehen werden, die „wahren“ Wellenfunktionen oszillieren im Kernbereich heftig und außerhalb weit weniger. Wollte man diese Wellenfunktionen nach ebenen Wellen entwickeln, so wäre die Zahl der benötigten Basisfunktionen immens, der numerische Aufwand wäre gewaltig. Eine mögliche Erweiterung des obigen Verfahrens ist die $APW$-Methode. $APW$ steht für $A$ugmented $P$lane $W$ave Method. Die von Slater stammende Idee [13] hier ist, die Wellenfunktionen im Kernbereich zu modifizieren, so daß der Basissatz aus im Kern schnell und außerhalb langsam oszillierenden Wellenfunktionen besteht. Explizit geschieht die Konstruktion folgendermaßen: Der betrachtete Raum, hier ein periodischer Kristall, wird in sog. *Muffin-Tins* und das *Interstitial* eingeteilt. Es werden um die Atomkerne herum Kugeln mit Radien $R^{\mu}$ „ausgestanzt“ (siehe Abb. 3.2), in denen eine dem Potential besser angepaßte Basisfunktion gewählt wird. In dem verbleibenden „Interstitial“, wird weiterhin eine ebene Welle als Basisfunktion verwendet.
Ein großer Unterschied gegenüber der Plane-Wave Methode ist es, daß diese $APW$ Basisfunktionen – und auch die $LAPW$ Basisfunktionen – im Allgemeinen nicht

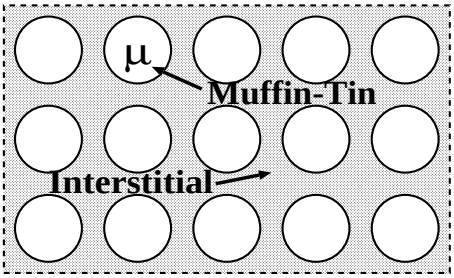



Abbildung 3.2: Einteilung des Festkörpers in *Muffin-Tins*, jeweils „ausgestanzt“ um ein Atom $\mu$ herum, und den dazwischenliegenden Bereich, das *Interstitial*

mehr orthogonal zueinander sind. Drückt man die Kohn-Sham Gleichung als Matrixgleichung in der $APW$-Basis aus, so ergibt sich:

$$\sum_b \langle a|\mathcal{H}|b\rangle \ \langle b|\Psi_i(\boldsymbol{k})\rangle = \varepsilon_i \sum_b \langle a|b\rangle \ \langle b|\Psi_i(\boldsymbol{k})\rangle \tag{3.3}$$

Die $APW$ Basisfunktionen $|a\rangle$ bzw. $|b\rangle$ sind normiert. Führt man die „Überlappelemente“

$$S_{ab} = \langle a|b\rangle \quad \wedge \quad a \neq b \tag{3.4}$$

ein, so ergeben sich die Einteilchenenergien $\varepsilon_i$ als Eigenwerte der Matrix

$$H_{ab} = \langle a|\mathcal{H}|b\rangle - S_{ab} \ . \tag{3.5}$$

Es handelt sich um ein sog. Verallgemeinertes Eigenwertptoblem. Wenn im Folgenden von den Eigenwerten $\varepsilon_i$ des Hamiltonians $\mathcal{H}$die Rede ist, so sind die Eigenwerte der hermiteschen Matrix $H_{ab}$ in (3.5) gemeint.
Im Muffin-Tin des $\mu$-ten Atoms wird die Basis folgendermaßen konstruiert: Es wird zur Bestimmung der Basisfunktionen ein radialsymmetrisches Potential angenommen, das auf das jeweilige Elektron wirkt, d.h. bei einer Entwicklung des Potentials in den Muffin-Tins nach Kugelflächenfunktionen werden nur die Terme mit $l = 0$ berücksichtigt, höhere Multipolmomente werden vernachlässigt. In den einzelnen Sphären können die Wellenfunktionen nun aufgrund der Radialsymmetrie als

$$\psi_{l,m;\varepsilon(l)} = u^{\mu}_{l;\varepsilon}(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}^{\mu}|) Y^m_l(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}^{\mu}}) \tag{3.6}$$

geschrieben werden, wobei $\boldsymbol{\tau}^{\mu}$ die jeweiligen Kernkoordinaten und $Y^m_l$ die Kugelflächenfunktionen sind. Für $u^{\mu}_{l;\varepsilon}(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}^{\mu}|)$ gilt nun die DGl.:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right\} r u^{\mu}_{l;\varepsilon} = \varepsilon r u^{\mu}_{l;\varepsilon} \quad \text{mit} \quad r = |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}^{\mu}| \tag{3.7}$$

Hierbei ist insbesondere zu beachten, daß die Radialfunktionen parametrisch von der Energie $\varepsilon$ abhängen. Nun müssen die Wellenfunktionen im Interstitial und in den Muffin-Tins stetig sein. Um dies zu erreichen, muß eine Linearkombination der Kugelwellen $u^{\mu}_{l;\varepsilon}(r)Y^m_l(\vartheta,\varphi)$ in den Muffin-Tins (MTs) des Atoms $\mu$ verwendet werden, die dann an die ebene Welle „angeklebt“ werden. Die Basisfunktionen lauten also zusammengefaßt:

$$\psi_{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{r}) & \text{im Interstitial} \\ \sum_{l,m} A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) u_{l;\varepsilon}(r) Y^m_l(\boldsymbol{e}^{\mu}_{\boldsymbol{r}}) & \text{im Muffin-Tin } \mu \end{cases} \tag{3.8}$$

Dabei bezeichnet $\boldsymbol{e}^{\mu}_{\boldsymbol{r}}$ den Einheitsvektor $\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}^{\mu}}$. Die Koeffizienten $A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k})$ müssen so gewählt werden, daß die Stetigkeitsbedingungen an den MT-Rändern erfüllt werden. Hierzu wird die ebene Welle am MT-Rand nach Kugelwellen entwickelt:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp\left(i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot(\boldsymbol{\tau}^{\mu}+\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}^{\mu})\right) = \\ &\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{\tau}^{\mu})\; 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(R^{\mu}\cdot|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|) Y^*_l(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}) Y_l(\boldsymbol{e}^{\mu}_{\boldsymbol{r}}) \end{aligned} \tag{3.9}$$

Hierbei sind $\boldsymbol{\tau}^{\mu}$ die Kernkoordinaten des Atoms $\mu$, und $j_l(R^{\mu}\cdot|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|)$ die sphärischen Besselfunktionen. $\boldsymbol{e}_i$ sind Einheitsvektoren des Orts- bzw. Wellenvektors. Die einzelnen Summanden im Muffin-Tin Teil von (3.8) und (3.9) müssen zur Erfüllung der Stetigkeit gleich sein, wodurch die $A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k})$ eindeutig festgelegt sind. Es sollte erwähnt werden, daß die Basisfunktionen selbst nicht stetig differenzierbar sind – sie sind gewissermaßen unphysikalisch in dem Sinne, daß erst eine geeignete Linearkombination der Basisfunktionen auch stetig differenzierbar und somit eine Eigenfunktion zu einem stetigen $\mathcal{H}(\boldsymbol{r})$ sein kann.

Die erwähnte Stetigkeit der Basisfunktionen führt allerdings auch schon zu einem der Probleme der $APW$-Methode: Im Ausdruck für die $A^{\mu}_{lm}$ taucht $u_l(R^{\mu})$ im Nenner auf.

$$A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) = e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{\tau}^{\mu}} \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_{l;\varepsilon}(R^{\mu})} j_l(R^{\mu}\cdot|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|) Y^*_{lm}(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}) \tag{3.10}$$

Somit können die $A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k})$ divergieren, falls $u_{l;\varepsilon}(R^{\mu})$ Null wird; dies ist das sogenannte „Asymptotenproblem“.

Ein weiteres, bereits von Slater erwähntes Problem, das insbesondere bei der numerischen Behandlung sehr große Schwierigkeiten bereitet, ist die parametrische und im Allgemeinen *nicht* lineare Abhängigkeit der radialen Basisfunktionen von der

Energie, also den Eigenwerten des Hamiltonians. Somit ist die zu Lösung des Eigenwertproblems von H zu bestimmende Säkulardeterminante i.A. nicht linear, was eine numerische Behandlung sehr erschwert.

### 3.1.3 LAPW

Das *LAPW*-Verfahren wurde erdacht, um obige Probleme zu umgehen. Vor allem O. K. Andersen hat das Verfahren ausgearbeitet [14, 15]. Das Verfahren basiert auf einer Idee von Marcus [16], die Basisfunktionen in den Muffin-Tins um die Ableitung nach der Energie zu erweitern, also die radialen Basisfunktionen bis zur ersten Ordnung in eine Taylor-Reihe zu entwickeln. Es wird also in die Wellenfunktionen künstlich ein Fehler 2.Ordnung in der Energie eingeführt, der in den zu lösenden Gleichungen aufgrund des Variationsprinzips allerdings nur in vierter Ordnung auftritt [14, 15]. Die Basisfunktionen lauten also jetzt:

$$\psi_{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{r}) & \text{im Interstitial} \\ \sum_{l,m} \left(A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) u^{\mu}_{l}(r) + B^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^{\mu}_{l}(r)\right) Y^{m}_{l}(\boldsymbol{e}^{\mu}_{\boldsymbol{r}}) & \text{im Muffin-Tin } \mu \end{cases} \tag{3.11}$$

Hierbei sind $\dot{u}^{\mu}_{l}$ die Ableitung der radialen Wellenfunktionen nach der Energie ausgewertet für die Energie $E_l$, d.h. für jede Drehimpulszahl $l$ wird ein eigener *fester* Energieparameter verwendet. Durch diese Festlegung der Energieparameter wird die variationelle Freiheit im Vergleich zu *APW* eingeschränkt, durch die Verwendung der ersten Ableitungen ist dieses allerdings abgeschwächt. Die Basisfunktionen besitzen jetzt jeweils einen Variationsparameter $B$ mehr, der durch die zusätzlich eingeführte Bedingung der Stetigkeit der ersten Ableitung (nach $\boldsymbol{r}$) am Muffin-Tin Rand festgelegt wird. Die Koeffizienten $A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k})$ und $B^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k})$ können jetzt genau wie bei der *APW*-Methode bestimmt werden, nur sind jetzt zwei Gleichungen für

zwei Parameter aufzulösen. Die zu erfüllenden Gleichungen sind:

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{\tau}^\mu} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} (2l+1) i^l j_l(R^\mu \cdot |\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|) Y_l^*(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}) Y_l(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^\mu) =$$
$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} \left( A_{lm,\boldsymbol{G}}^\mu(\boldsymbol{k}) u_{lm}^\mu(R^\mu) + B_{lm,\boldsymbol{G}}^\mu(\boldsymbol{k}) \dot{u}_{lm}^\mu(R^\mu) \right) Y_l^m(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^\mu) \tag{3.12a}$$

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{\tau}^\mu} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} (2l+1) i^l |\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}| \frac{\partial}{\partial r} j_l(R^\mu \cdot |\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|) Y_l^*(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}) Y_l(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^\mu) =$$
$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} \left( A_{lm,\boldsymbol{G}}^\mu(\boldsymbol{k}) \frac{\partial}{\partial r} u_{lm}^\mu(R^\mu) + B_{lm,\boldsymbol{G}}^\mu(\boldsymbol{k}) \frac{\partial}{\partial r} \dot{u}_{lm}^\mu(R^\mu) \right) Y_l^m(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^\mu) \tag{3.12b}$$

Es ergibt sich als Lösung dieses Gleichungssystems:

$$A_{lm,\boldsymbol{G}}^\mu(\boldsymbol{k}) = e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{\tau}^\mu} 4\pi R^{\mu 2} \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}) a_{l,\boldsymbol{G}}^\mu(\boldsymbol{k}) \tag{3.13a}$$
$$\text{mit} \quad a_{l,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) = j_l'(R^\mu|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|)\dot{u}_l^\mu - j_l(R^\mu|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|)\dot{u}_l' \tag{3.13b}$$
$$B_{lm,\boldsymbol{G}}^\mu(\boldsymbol{k}) = e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{\tau}^\mu} 4\pi R^{\mu 2} \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}) b_{l,\boldsymbol{k},\boldsymbol{G}}^\mu \tag{3.13c}$$
$$\text{mit} \quad b_{l,\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) = -j_l'(R^\mu|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|)u_l + j_l(R^\mu|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|)u_l' \tag{3.13d}$$

Die Funktionen $u_l^\mu$ bzw. $\dot{u}_l^\mu$ werden dabei am Muffin-Tin Rand ausgewertet. Aus obigen Formeln ist direkt ersichtlich, daß das Asymptotenproblem jetzt nicht mehr auftritt, die Radialfunktionen tauchen nicht mehr im Nenner auf. Die Normierung der Radialfunktion in den Muffin-Tins wird meist wie folgt gewählt:

$$\int_0^{R^\mu} r^2 u_l^{\mu 2} dr = 1 \tag{3.14}$$

Für die Energie-Ableitung gilt die Differentialgleichung

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} \dot{u}_l^\mu = r u_l^\mu \ , \tag{3.15}$$

was direkt durch Differentiation von (3.7) erhalten werden kann. Die homogene Lösung dieser Differentialgleichung ist wiederum $ru_l^\mu$, wodurch die allgemeine Lösung von (3.15) die Struktur $\dot{u}_l^\mu + cu_l^\mu$ mit einer Konstanten $c$ hat. Durch geeignete Wahl dieser Konstanten kann die Lösung von (3.15) dann stets bzgl. $u_l^\mu$ orthogonalisiert werden. Die Normierung ist festgelegt durch [15]:

$$R^{\mu 2} \left( u_l^{\mu\prime}(R^\mu)\dot{u}_l^\mu(R^\mu) - u_l^\mu(R^\mu)\dot{u}^{\mu\prime}{}_l(R^\mu) \right) = 1 \tag{3.16}$$

Mit Hilfe dieser Normalisierungen sind die radialen Basisfunktionen also eindeutig bestimmt. Die Radialfunktionen sind wie anfangs erwähnt folgendermaßen zu interpretieren: Sie stellen eine Entwicklung der „exakten“ radialen Wellenfunktion nach der Energie um den „Energieschwerpunkt“ $E_l$ des jeweiligen Bandes zugehörig zum Drehimpuls $l$ dar, d.h. :

$$u_l(E_l + \Delta) = u_l(E_l) + \Delta \cdot \dot{u}_l(E_l) + ... \tag{3.17}$$

Die „Energieschwerpunkte“ werden durch die Bedingung bestimmt, daß die Energieeigenwerte eines „Bandes“ zugehörig zu einer Drehimpulsquantenzahl $l$, d.h.

$$E_l(\boldsymbol{k}_i) = \langle c_{\boldsymbol{G}i}(A_{lm,\boldsymbol{G}}u_l Y_l^m + B_{lm,\boldsymbol{G}}\dot{u}_l Y_l^m | \mathcal{H} | c_{\boldsymbol{G}i}(A_{lm,\boldsymbol{G}}u_l Y_l^m + B_{lm,\boldsymbol{G}}\dot{u}_l Y_l^m \rangle \tag{3.18}$$

minimiert werden: Als Kriterium hierfür wird gewählt, daß die quadratische Abweichung innerhalb eines Bandes minimiert wird:

$$\min\Big(\frac{1}{N_k}\sum_{\boldsymbol{k}_i} w(\varepsilon(\boldsymbol{k}_i))(E_l(\boldsymbol{k}_i) - E_l)^2\Big) \tag{3.19}$$

#### 3.1.3.1 Darstellung der Dichte

Für das Durchführen der $LAPW$-Methode ist es nun noch wichtig zu bestimmen, wie denn die Dichte und das Potential in der selbstkonsistenten Rechnung behandelt werden sollen. Aufgrund der Periodizität und der Basiswahl geschieht dies im Interstitial prinzipiell in Fourierreihen. Die nach Bestimmen der Eigenvektoren ergibt sich die Dichte im Interstitial zu:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\substack{i \\ \varepsilon_i < E_F}} \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{\boldsymbol{G}\boldsymbol{G}^0} c^*_{\boldsymbol{G}i}(\boldsymbol{k}) c_{\boldsymbol{G}^0 i}(\boldsymbol{k}) \exp(i(\boldsymbol{G} - \boldsymbol{G}')\boldsymbol{r}) \tag{3.20}$$

Allerdings existieren im Allgemeinen im Kristall noch andere Symmetrien als nur die reine Translationssymmetrie. Dies hat zur Folge, daß einige Koeffizienten in einer Fourierreihe gleich sind. Durch Verwendung sog. Sternfunktionen (engl.„stars“) können die Fourierreihen erheblich vereinfacht werden. Die Sternfunktionen sind wie folgt definiert:

$$\Psi_s = \frac{1}{N_{Op}} \sum_n e^{i\tilde{R}_n \boldsymbol{G}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{t}_n)} \tag{3.21}$$

Hierbei sollen $\tilde{R}$ die Rotationsoperationen der Raumgruppenelemente der Raumgruppe $(\tilde{R}|\boldsymbol{t})_n$ sein und $\boldsymbol{t}_n$ die zugehörigen Translationsanteile (in der Einheitszelle,

d.h. nicht-primitive Translationen). Ist der Translationsvektor $\boldsymbol{t}_n$ stets Null, handelt es sich um eine sog. symmorphe Raumgruppe. Normiert werden die Sternfunktionen durch die Zahl der in der Raumgruppenelemente $N_{Op}$. Eine aus dem Eindimensionalen gut bekannte Sternfunktion ist z.B. bei Inversionsinvarianz die cos-Funktion. Die oben in (3.21) definierten Basisfunktionen können im Allgemeinen überkomplett sein, weshalb nur linear unabhängige Sternfunktionen verwendet werden [17]. Da sich die Dichte aus den Quadraten der Wellenfunktionen (3.20) zusammensetzt ist klar, das der Cutoff für die Sternfunktionen mindestens der doppelte Cutoff für die Basisfunktionen sein muß, da die durch die ebenen Wellen auftretenden größten Wellenzahlen $2k_{max}$ sind. Der Cutoff wird im Allgemeinen größer gewählt, da auch das Potential Fourier-entwickelt wird und für dieses der gleiche Cutoff gilt.
In den Muffin-Tins wird auch die Dichte wieder mit mit Hilfe der Kugelflächenfunktionen ausgedrückt. Auch hier kann wieder die Symmetrie des Problems ausgenutzt werden: Durch die Punktsymmetrie bzgl. des jeweiligen Atomkerns, können wieder einige Kugelflächenfunktionen zu sog. Gitterharmonischen Funktionen („lattice harmonics“) zusammengefaßt werden. Die Koeffizienten der verschiedenen $m$ eines $l$ stehen dann in bestimmten Beziehungen zueinander, zu bestimmtem $l$ können also einige $Y_l^m$ als Linearkombinationen zusammengefaßt werden. Einige $m$'s und $l$'s können bei hohen Symmetrien sogar ganz verschwinden, da nur bestimmte Multipolmomente für eine Punktsymmetrie zulässig sind. Die zusammengehörigen $l$ und $m$ seien durch $L$ bezeichnet. Dann können die Gitterharmonischen einer Punktgruppe $i$ geschrieben werden als:

$$K_L^i(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^{\mu}) = \sum_{m_L} S_{m_L}^i Y_{l_L}^{m_L}(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^{\mu}) \tag{3.22}$$

Die genauen Koeffizienten $S$ können z.B. in Ref. [17] nachgelesen werden. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird folgende Definition eingeführt:

$$\sum_{\boldsymbol{G}} c_{\boldsymbol{G},i} A_{lm,\boldsymbol{G},i}^{\mu}(\boldsymbol{k}) = A_{lm}^{\mu}(\boldsymbol{k}_i) \tag{3.23}$$

Die Ladungsdichte in den Muffin-Tins,

$$\begin{aligned}\rho^{\mu}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\substack{\boldsymbol{k}_i \\ \varepsilon_i(\boldsymbol{k})<E_F}} \sum_{l',m'} \left(A_{l'm'}^{\mu}(\boldsymbol{k}_i) u_{l'}^{\mu}(r) + B_{l',m'}^{\mu}(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}_{l'}^{\mu}(r)\right)^* Y_{l'}^{m'*}(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^{\mu}) \cdot \\ \sum_{l,m} \left(A_{l,m}^{\mu}(\boldsymbol{k}_i) u_l^{\mu}(r) + B_{l,m}^{\mu}(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}_l^{\mu}(r)\right) Y_l^m(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^{\mu})\end{aligned} \tag{3.24}$$

muß also wieder nach den Kugelflachenfunktionen entwickelt werden, um anschließend zu den Gitterharmonischen symmetrisiert zu werden:

$$Y_{l'}^{m'*} \cdot Y_l^m = \sum_{l'',m''} \left( \int Y_{l''}^{m''*} Y_{l'}^{m'*} Y_l^m d\Omega \right) Y_{l''}^{m''} \tag{3.25}$$

Die Entwicklungskoeffizienten

$$G_{ll'l''}^{mm'm''} = \int Y_l^m Y_{l'}^{m'*} Y_{l''}^{m''*} d\Omega \tag{3.26}$$

sind die sog. „Gaunt-Coefficients“. Mit diesen lautet die Ladungsdichte in den Muffin-Tins:

$$\begin{aligned} \rho^\mu(\boldsymbol{r}) = \sum_L \Bigg( \sum_{\substack{\boldsymbol{k}_i \\ \varepsilon_i(\boldsymbol{k}_i)<E_F}} \sum_{l'm'l''m''} G_{l_L l' l''}^{m_L m' m''} \left( A_{l'm'}^\mu(\boldsymbol{k}_i) u_{l'}^\mu(r) + B_{l',m'}^\mu(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}_{l'}^\mu(r) \right)^* \cdot \\ \left( A_{l,m}^\mu(\boldsymbol{k}_i) u_l^\mu(r) + B_{l,m}^\mu(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}_l^\mu(r) \right) \cdot \Bigg) K_L(\boldsymbol{r}^\mu) \\ = \sum_L C_L(r) \cdot K_L(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^\mu) \end{aligned} \tag{3.27}$$

Die Ladungsdichte wird also in einer Entwicklung nach Gitterharmonischen Funktionen ausgedrückt.

### 3.1.4 FLAPW

Meist wurde bei *LAPW* Codes in den MT-Sphären nicht das volle, im Allgemeinen *nicht* sphärische Potential in den Muffin-Tins bei der Diagonalisierung des Hamilton-Operators verwendet. Das Problem liegt in der Lösung der Poissongleichung, d.h. im zweiten Term von (2.21) der Ausdruck $v(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} d^3r'$ im Interstitial. Theoretisch müßte folgendermaßen vorgegangen werden: Es muß zu erst außerhalb der Muffin-Tins, d.h. im Interstitial, das Potential bestimmt werden, indem die Poissongleichung für die Ausgangsladungsdichte gelöst wird. Anschließend kann die Poissongleichung in den Muffin-Tins gelöst werden, wobei nur die Ladung in den Muffin-Tins berücksichtigt werden muß. An den Muffin-Tin-Rändern muß dabei die Randbedingung $V_{MT}(R_{MT}^\mu) = V_{Int}(R^\mu)$ erfüllt werden, wobei hier der Koordinatenursprung im Atom $\mu$ liegen soll, es handelt sich also um ein Dirichletsches Randwertproblem.
Das Problem bei der Lösung der Poissongleichung liegt aber darin, daß sich die

Lösung der Differentialgleichung im Interstitial sehr schwierig gestaltet: Sehr effektiv kann die Poissongleichung außerhalb der Muffin-Tins durch Lösung im Fourierraum gelöst werden: D.h. besitze die gesamte Ladungsdichte die *konvergierende* Darstellung als Fourierreihe

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} \rho_{\boldsymbol{G}} e^{i\boldsymbol{G}\boldsymbol{r}}, \tag{3.28}$$

so ergibt sich das Potential im Interstitial aus der Poissongleichung zu

$$V_{Int} = \sum_{\boldsymbol{G}\neq 0} \frac{4\pi\rho_{\boldsymbol{G}}}{G^2} e^{i\boldsymbol{G}\boldsymbol{r}} = V_{\boldsymbol{G}} e^{i\boldsymbol{G}\boldsymbol{r}} \ . \tag{3.29}$$

Die Integrationskonstante $V_{\boldsymbol{G}=0}$ wird gleich Null gesetzt. Dann muß nur noch das Dirichlet-Problem in den Muffin-Tins gelöst werden, was mit Hilfe von Greenschen Funktionen möglich ist [18]. Das Potential wird dabei in den Muffin-Tins als Kugelwellen dargestellt.
Die Ladungsdichte im Interstitial besitzt eine schnell konvergierende Fourierentwicklung, jedoch konvergiert die Darstellung der Ladungsdichte in den Muffin-Tins nur sehr langsam aufgrund der starken Oszillationen der Wellenfunktionen im Kernbereich. Das machte die Ermittlung des Potential gemäß (3.29) vorerst nicht durchführbar, bzw. nur möglich, wenn Einschränkungen für das Potential gemacht wurden. Von Wimmer, Krakauer, Weinert und Freeman [18, 19] stammt die Idee, dieses Problem zu umgehen:
Kern ihrer Idee war es, die Ladungsverteilung in den Muffin-Tins zur Berechnung des Potential im Interstitial, einfach durch eine andere, eine schneller konvergierende Fourierentwicklung besitzende, Ladungsdichte zu ersetzen. Dies ist möglich, da das Potential außerhalb der Muffin-Tins nur von den Multipolmomenten der Ladung in den Muffin-Tins abhängt, und diese von unterschiedlichen Ladungsdichten gleich sein können. Ziel ist es also mit einer „Pseudoladung“ $r\hat{h}o^{\mu}$ zu rechnen, die dieselben Multipolmomente wie die wirkliche Ladungsdichte besitzt, deren Fourierdarstellung aber viel schneller konvergiert.
Die Wahl von $r\hat{h}o^{\mu}$ Anhang A ausfühlich beschrieben. Deshalb wurde der Name der Methode zu *F*ull-Potential-LAPW, kurz $FLAPW$, ergänzt. Bei einer numerischen Behandlung können natürlich nicht alle Multipolmomente berücksichtigt werden, die Multipolentwicklung muß bei einer Ordnung $l_{max}$ abgebrochen werden. Allerdings ist der Beitrag der höheren Multipolmomente natürlich auch sehr klein. Typischerweise bietet $l_{max} = 6$ ausreichende Exaktheit. Mit der berechneten Pseudoladung

ergibt sich das Potential im Interstitial zu

$$V_{Int} = \sum_{\boldsymbol{G}\neq 0} \frac{4\pi\hat{\rho}_{\boldsymbol{G}}}{G^2} e^{i\boldsymbol{G}\boldsymbol{r}} = V_{\boldsymbol{G}} e^{i\boldsymbol{G}\boldsymbol{r}} \ . \tag{3.30}$$

## 3.2 Nicht-kollinearer Magnetismus in FLAPW

In den vorangehenden Abschnitten über FLAPW bzw. die Vorläufer wurde der Spin nicht berücksichtigt. Existiert eine einheitliche Quantisierungsachse für die Ausrichtung der Spins, so ist die Erweiterung sehr einfach: die Probleme sind für beide Spineinstellungen entkoppelt. Somit müssen insbesondere die Stetigkeitsbedingungen für beide Spins getrennt gelten, d.h. die Basisfunktionen lauten einfach:

$$\psi_{\boldsymbol{G}\sigma}(\boldsymbol{k}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{r})\chi_\sigma & \text{im Interst.} \\ \sum_{l,m} \left(A^\mu_{lm,\boldsymbol{G}\sigma}(\boldsymbol{k}) u_{l\sigma}{}^\mu(r) + \right. & \\ \qquad \left. B^\mu_{lm,\boldsymbol{G}\sigma}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^\mu_{l\sigma}(r)\right) Y_l^m(\boldsymbol{e}^\mu_{\boldsymbol{r}})\chi_\sigma & \text{im MT } \mu \end{cases} \tag{3.31}$$

$$\chi_\sigma = \begin{cases} |\uparrow\rangle & \text{für } \sigma = 1 \\ |\downarrow\rangle & \text{für } \sigma = 2 \end{cases}$$

Die Koeffizienten $A_{lm,\boldsymbol{G}\sigma}$ bzw. $B_{lm,\boldsymbol{G}\sigma}$ sind wie in (3.13) definiert, da die Basisfunktionen für beide Spinrichtungen nicht gekoppelt sind.
Im Fall nichtkollinearen Magnetismus' ist es komplizierter. Im FLEUR-Code wird zur Vereinfachung der Berechnungen folgende Näherung benutzt: Es wird angenommen, die Richtung des magnetischen Momentes sei *innerhalb* eines Muffin-Tins homogen, d.h. die Magnetisierung sei im Muffin-Tin kollinear. Vorgegeben ist diese lokale Quantisierungsrichtung zunächst willkürlich: Es wird die Projektion des Problems auf diese Richtung bestimmt. Insbesondere wird auch der spinabhängige Teil des Hamiltonians – also $V_{xc}$ – auf diese Achse projiziert.Schematisch hat die beschrieben Näherung dann ein Aussehen wie in Abb. 3.3.
Natürlich ist es auch möglich *nur* für den Aufbau der Basisfunktionen die Projektion der Magnetisierung auf die Quantisierungsachse durchzuführen – analog der Beschränkung auf den sphärischen Anteil des Potentials für den Aufbau der Muffin-Tin Basisfunktionen bei Full-Potential Behandlung des gesamten Problems – und anschließend die volle vektorielle Magnetisierung in den Muffin-Tins in $V_{xc}$ zu berücksichtigen. Allerdings würde dies die benötigten Rechenzeiten weiter vergrößern. Ein weiterer großer Vorteil der eben beschriebenen Methode ist es, daß

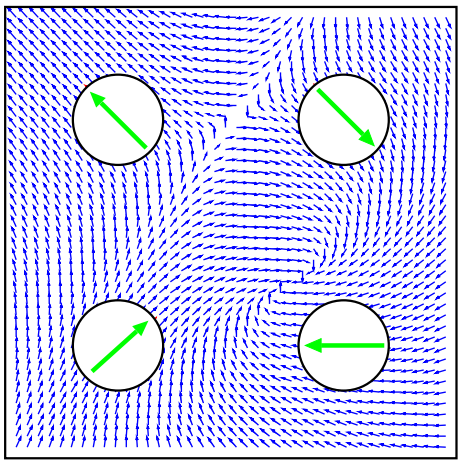


Abbildung 3.3: nichtkollinear angeordnete Spins: in den einzelnen Muffin-Tins ist die Magnetisierungsrichtung homogen, im Interstitial können beliebige Magnetisierungsrichtungen angenommen werden

durch die Vorgabe von der Quantisierungsachse für Potential und Ladungsdichte in den Muffin-Tins relativ einfach Parametrisierungen der magnetischen Strukturen berechnet werden könen, d.h. z.B. die Änderung der totalen Energie von einer spezifischen Drehung der Quantisierungsachse kann berechnet werden.

### 3.2.1 Basisfunktionen

Für die Generierung der Basisfunktionen in den Muffin-Tins werden separate Koordinatensysteme gewählt: In den Muffin-Tins wird die Quantisierungsachse als $z$-Achse gewählt, im Interstitial wird weiter ein globales Koordinatensystem verwendet. Ein Spinor kann mittels einer unitären Transformation $U^\mu$ in einem anderen Koordinatensystem ausgedrückt werden:

$$(\chi)_\mu = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\alpha^\mu}{2}}\cos(\frac{\beta^\mu}{2}) & e^{-i\frac{\alpha^\mu}{2}}\sin(\frac{\beta^\mu}{2}) \\ -e^{i\frac{\alpha^\mu}{2}}\sin(\frac{\beta^\mu}{2}) & e^{-i\frac{\alpha^\mu}{2}}\cos(\frac{\beta^\mu}{2}) \end{pmatrix} (\chi)_g = U^\mu (\chi)_g \tag{3.32}$$

Hierbei geben die unteren Indizes $g$ bzw. $\mu$ an, in welchem Koordinatensystem der Spinor ausgedrückt ist, d.h. im globalen Koordinatensystem des Interstitials oder im lokalen Koordinatensystem des Muffin-Tins $\mu$. Die Winkel $\alpha^\mu$ und $\beta^\mu$ entsprechen den Winkeln $\vartheta$ und $\phi$ der sphärischen Koordinaten relativ zum globalen Koordinatensystem.

Im Interstitial sind die Basisfunktionen weiterhin

$$\psi_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{r}} (\chi_\sigma)_g \tag{3.33}$$

Die Wellenfunktion in den Muffin-Tins wird bzgl. der lokalen Quantisierungsachse ausgedrückt, es wird also eine *Linearkombination* der beiden Spinoren in den Muffin-Tins stetig und stetig differenzierbar angehängt. So lautet die Bedingung für die Stetigkeit:

$$e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{r}} (\chi_\sigma)_g = \sum_{lm} U^{\mu+} \begin{pmatrix} A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\uparrow}(\boldsymbol{k}) u^\mu_{l\uparrow}(R^\mu_{MT}) + B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\uparrow}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^\mu_{l\uparrow}(R^\mu_{MT}) \\ A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\downarrow}(\boldsymbol{k}) u^\mu_{l\downarrow}(R^\mu_{MT}) + B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\downarrow}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^\mu_{l\downarrow}(R^\mu_{MT}) \end{pmatrix}_\mu Y_l^m(\boldsymbol{e}^\mu_{\boldsymbol{r}}) \tag{3.34}$$

Eine analoge Gleichung gilt für die Stetigkeit der ersten radialen Ableitung. Durch Multiplikation von links mit $U^\mu$ sieht man, daß die Gleichungen

$$e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{r}} U^\mu (\chi_\sigma)_g = \sum_{lm} \begin{pmatrix} A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\uparrow}(\boldsymbol{k}) u^\mu_{l\uparrow}(R^\mu_{MT}) + B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\uparrow}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^\mu_{l\uparrow}(R^\mu_{MT}) \\ A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\downarrow}(\boldsymbol{k}) u^\mu_{l\downarrow}(R^\mu_{MT}) + B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\downarrow}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^\mu_{l\downarrow}(R^\mu_{MT}) \end{pmatrix}_\mu Y_l^m(\boldsymbol{e}^\mu_{\boldsymbol{r}}) \quad \boldsymbol{r} \in \{\text{MT-Rand}\} \tag{3.35}$$

in ihren jeweiligen Komponenten genau die Form (3.12) haben. Deshalb kann der Algorithmus zur Bestimmung der kollinearen Koeffizienten $A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma}$ und $B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma}$ weiter verwendet werden. Es gilt:

$$A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\uparrow}(\boldsymbol{k}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} U^\mu (\chi_\sigma)_g A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\uparrow}(\boldsymbol{k}) \tag{3.36a}$$

$$B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\uparrow}(\boldsymbol{k}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} U^\mu (\chi_\sigma)_g B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\uparrow}(\boldsymbol{k}) \tag{3.36b}$$

$$A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\downarrow}(\boldsymbol{k}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} U^\mu (\chi_\sigma)_g A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\downarrow}(\boldsymbol{k}) \tag{3.36c}$$

$$B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\downarrow}(\boldsymbol{k}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} U^\mu (\chi_\sigma)_g B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\downarrow}(\boldsymbol{k}) \tag{3.36d}$$

Hierbei ist z.B. $A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\uparrow}$ der Koeffizient für den kollinearen Fall, d.h. dieser Koeffizient müsste nicht verändert werden, wenn in $\mu$ eine globale Quantisierungsachse vorläge. Hierbei sind die Koeffizienten $A_{lm,\boldsymbol{G},\sigma^\mu}(\boldsymbol{k})$ genau die in (3.13) berechneten Ausdrücke. Somit ergibt sich die Basis zur Behandlung des nichtkollinearen Magne-

tismus' zu:

$$\psi_{\boldsymbol{G}\sigma}(\boldsymbol{k}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{r})(\chi_\sigma)_g & \text{Interst.} \\ \sum_{l,m} \Big[ \left(A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\uparrow}(\boldsymbol{k}) u^\mu_{l\uparrow}\begin{pmatrix}1 & 0\end{pmatrix} + A^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\downarrow}(\boldsymbol{k}) u^\mu_{l\downarrow}\begin{pmatrix}0 & 1\end{pmatrix}\right) \\ \qquad + \left(B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\uparrow}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^\mu_{l\uparrow}\begin{pmatrix}1 & 0\end{pmatrix} + B^\mu_{lm,\boldsymbol{G},\downarrow}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^\mu_{l\downarrow}\begin{pmatrix}0 & 1\end{pmatrix}\right) \Big] & \text{MT } \mu \\ \qquad U^\mu (\chi_\sigma)_g Y_l^m(\boldsymbol{e}^\mu_{\boldsymbol{r}}) \end{cases} \tag{3.37}$$

### 3.2.2 Definition des Hamiltonians

Der Hamiltonian besitzt i.A. in einem nichtkollinearem Spinsystem an jedem Punkt im Raum bzgl. eines anderen Koordinatensystems Diagonalgestalt. Dies hat zur Folge, daß der Hamiltonian nicht mehr entkoppelt ist für die beiden globalen Spinrichtungen $\chi_\sigma$. Als Folge davon werden die Rechenzeiten erheblich vergrößert, da nun mit einer komplexen und doppelt so großen (d.h. doppelt so viele Spalten *und* Zeilen) Hamiltonian-Matrix gearbeitet werden muß.
Zuerst soll hier der Hamiltonian in den Muffin-Tins behandelt werden. Die Matrixdarstellung des Hamiltonians im Muffin-Tin $\mu$ in der FLAPW-Basis lautet explizit:

$$\begin{aligned} &\mathcal{H}^\mu_{\boldsymbol{G}\boldsymbol{G}',\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k}) = \\ &\int_{MT_\mu} \left( \sum_{l,m,\sigma^\mu} \left(A^\mu_{lm\sigma^\mu,\boldsymbol{G},\sigma}(\boldsymbol{k}) u^\mu_{l\sigma^\mu}(r) + B^\mu_{lm\sigma^\mu,\boldsymbol{G},\sigma}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^\mu_{l,\sigma^\mu}(r)\right) Y_l^m (\chi_\sigma)_g \right)^* \mathcal{H}_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{r}) \\ &\left( \sum_{l,m,\sigma^\mu} \left(A^\mu_{lm\sigma^\mu,\boldsymbol{G}0,\sigma'}(\boldsymbol{k}) u^\mu_{l\sigma^\mu}(r) + B^\mu_{lm\sigma^\mu,\boldsymbol{G}0,\sigma'}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^\mu_{l\sigma^\mu}(r)\right) Y_l^m (\chi_{\sigma'})_g \right) d^3r \end{aligned}$$

Die $A^\mu_{lm\sigma^\mu,\boldsymbol{G}0,\sigma}(\boldsymbol{k})$ bzw. $B^\mu_{lm\sigma^\mu,\boldsymbol{G},\sigma}(\boldsymbol{k})$ sind in (3.36) definiert, d.h. $\sigma^\mu = \uparrow$ oder $\sigma^\mu = \downarrow$. Die ebenfalls benötigten Überlappmatrixelemente können direkt gemäß ihrer Definition bestimmt werden.
Für die Ermittlung der Matrixelemente des Hamiltonians bzgl. eines bestimmten Basissatzes, muß allerdings zuerst einmal der Hamiltonian $\mathcal{H}_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{r})$ definiert werden. In der lokalen Spindichtenäherung LDA ist der Hamiltonoperator in der *Diagonalform* der Dichte definiert [4], d.h. bzgl. Majoritäts- und Minoritätsspin *am Ort* $\boldsymbol{r}$. Aus diesem Grunde wird sinnvollerweise eine Koordinatentransformation in das lokale Koordinatensystem in $\mu$ durchgeführt. Der Hamiltonoperator besitzt bzgl. der jeweiligen Quantisierungsachse im gesamten Muffin-Tin auch im nichtkollinearen

Fall aufgrund der anfangs erläuterten Näherung bereits Diagonalgestalt, da ja auf diese Achse projiziert wird, d.h. :

$$\mathcal{H}_{\sigma^\mu \sigma^{\mu'}} = \begin{pmatrix} H_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{r}) & 0 \\ 0 & H_{\downarrow\downarrow}(\boldsymbol{r}) \end{pmatrix}_\mu \tag{3.38}$$

Zur Aufstellung des Hamiltonians für den gesamten Basissatz muß also nur noch die Transformation ins globale Koordinatensystem durchgeführt werden. Es gilt:

$$\begin{aligned} \chi^*{}_{global} \mathcal{H} \chi_{global} = \chi^*{}_{global} U^+ (U \mathcal{H} U^+) U \chi_{global} &= \chi^*{}_\mu \begin{pmatrix} H_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & H_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \chi_\mu \\ &= \chi^*{}_{global} \left[ U^+ \begin{pmatrix} H_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & H_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} U \right] \chi_{global} \end{aligned} \tag{3.39}$$

Es ergibt sich für die Matrix des Hamiltonoperators $\mathcal{H}$ in globalen Koordinaten unter Verwendung der eben definierten Eigenwerte:

$$\mathcal{H}^\mu_{\uparrow\uparrow} = \cos(\frac{\beta^\mu}{2})^2 H_{\uparrow\uparrow} + \sin(\frac{\beta^\mu}{2})^2 H_{\downarrow\downarrow} \tag{3.40a}$$

$$\mathcal{H}^\mu_{\downarrow\downarrow} = \sin(\frac{\beta^\mu}{2})^2 H_{\uparrow\uparrow} + \cos(\frac{\beta^\mu}{2})^2 H_{\downarrow\downarrow} \tag{3.40b}$$

$$\mathcal{H}^\mu_{\uparrow\downarrow} = e^{-i\alpha^\mu} \cos(\frac{\beta^\mu}{2}) \sin(\frac{\beta^\mu}{2})(H_{\uparrow\uparrow} - H_{\downarrow\downarrow}) \tag{3.40c}$$

Im Interstitial erfolgt die Bestimmung von $\mathcal{H}$ ganz analog:
Das Potential wird auf einem diskreten Raster bestimmt. Dabei werden an *jedem* Rasterpunkt die Eigenwerte der Dichtematrix $\tilde{\rho}$ und die zugehörigen Transformationen, d.h. die jeweiligen Winkel $\alpha$ und $\beta$, bestimmt. Aus den Eigenwerten der Dichtematrix kann wiederum die Hamiltonmatrix in ihrer Diagonalgestalt bestimmt werden und wird mittels (3.40) ins globale Koordinatensystem transformiert.
Nun kann die Hamiltonmatrix bzgl. unseres Basissatzes gemäß (3.2.2) bestimmt werden.
Zum Abschluß soll hier noch eine Bemerkung zum GGA-Funktional gemacht werden: Die bisherigen Formen der GGA-Funktionale sind nur für den kollinearen Fall entwickelt worden. Aus diesem Grunde ist eine Verallgemeinerung auf den nichtkollinearen Fall nur mit Vorsicht zu genießen: Möchte man in irgend einer Art und Weise den Gradienten der Magnetisierung berücksichtigen, so bieten sich prinzipiell drei Möglichkeiten an, das kollineare Funktional auf den Fall nichtkollinearer Magnetisierung zu „erweitern“: Die einfachste – und sicherlich schlechteste – Möglichkeit ist es, die Magnetisierung *global* auf eine Achse zu projizieren und den Gradienten

dieser Projektion zu berücksichtigen etwa gemäß der Parametrisierung von Perdew und Williams. Eine andere Möglichkeit ist es, die Magnetiserung wie im Falle der LDA an jedem Punkt zu diagonalisieren und den Gradienten der Diagonaleinträge zu berücksichtigen – d.h. es wird effektiv der Gradient des *Betrages* der Magnetisierung berücksichtigt. Diese Möglichkeit wird im `FLEUR`-Code praktiziert. Die dritte Möglichkeit ist es, den Gradienten der gesamten Dichtematrix zu bilden, und diese Gradientenmatrix in das Eigensystem der lokalen Magnetisierungsdichte zu transformieren [20, 21]. Anschließend werden die Diagonaleinträge dieser Matrix

$$U \begin{pmatrix} \nabla\rho_{\uparrow\uparrow} & \nabla\rho_{\uparrow\downarrow} \\ \nabla\rho^*_{\uparrow\downarrow} & \nabla\rho_{\uparrow\uparrow} \end{pmatrix} U^+ \tag{3.41}$$

verwendet – es wird also mit der Projektion des Gradienten der Magnetisierung auf die Magnetsierungsrichtung gearbeitet. Ansätze für ein verallgemeinertes Austausch-Korrelationsfunktional für nichtkollineare Systeme wurden z.B. von Kleinman un Bylander [22, 23] vorgeschlagen, allerdings wurden keine konkreten Parametrisierungen geliefert.

### 3.2.3 explizite Form der Dichtematrix

Im Interstitial brauchen gegenüber dem kollinearen Fall nur geringe Änderungen vorgenommen zu werden. Die Dichte wird weiterhin nach Sternfunktionen (3.21) entwickelt, allerdings muß jetzt die gesamte Dichtematrix nach ihnen entwickelt werden, d.h. es wird zusätzlich zu den reellen $\tilde{\rho}_{\uparrow\uparrow}$ bzw. $\tilde{\rho}_{\downarrow\downarrow}$ auch die komplexe Größe $\tilde{\rho}_{\uparrow\downarrow}$ nach Sternfunktionen $\Psi_s$ entwickelt.
Im Muffin-Tin wird die Dichtematrix bzgl. des lokalen Koordinatensystems ausgedrückt. Dazu müssen die durch Matrixdiagonalisierung im globalen Koordinatensystem berechneten Eigenfunktionen

$$\psi_\sigma(\boldsymbol{k})_i = \sum_{\boldsymbol{G}} c_{\boldsymbol{G}\sigma i}(\boldsymbol{k}) \begin{pmatrix} A^\mu_{lm\boldsymbol{G},\uparrow} u^\mu_{l\uparrow} + B^\mu_{lm\boldsymbol{G},\uparrow} \dot{u}^\mu_{l\uparrow} \\ A^\mu_{lm\boldsymbol{G},\downarrow} u^\mu_{l\downarrow} + B^\mu_{lm\boldsymbol{G},\downarrow} \dot{u}^\mu_{l\downarrow} \end{pmatrix}^{tr} U^{\mu+} \chi_\sigma Y^m_l \tag{3.42}$$

wiederum in der lokalen Basis ausgedrückt werden. Die Anteile der jeweiligen lokalen Spins in den Muffin-Tins sind in diesem Fall sehr einfach zu bestimmen, es müssen nur jeweils die Anteile mit $\uparrow$ bzw. $\downarrow$ addiert werden, d.h.

$$\psi^\mu_\uparrow(\boldsymbol{k})_i = \sum_{\sigma=1}^{2} \sum_{\boldsymbol{G}} c_{\boldsymbol{G}\sigma i}(\boldsymbol{k}) \left( A^\mu_{lm\boldsymbol{G},\sigma\uparrow}(\boldsymbol{k}) u^\mu_{l\uparrow} + B^\mu_{lm\boldsymbol{G},\sigma\uparrow}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^\mu_{l\uparrow} \right) Y^m_l \tag{3.43}$$

Zur Vereinfachung wird folgende Definition eingeführt:

$$A^{\mu}_{lm,\uparrow}(\boldsymbol{k}_i) = \sum_{\boldsymbol{G}} \sum_{\sigma=1}^{2} c_{\boldsymbol{G},\sigma_i}(\boldsymbol{k}) A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\uparrow}(\boldsymbol{k}) \tag{3.44a}$$

$$= \sum_{\boldsymbol{G}} \big( c_{\boldsymbol{G},1_i}(\boldsymbol{k}) e^{i\frac{\alpha}{2}} \cos(\frac{\beta}{2}) + c_{\boldsymbol{G},2_i}(\boldsymbol{k}) e^{-i\frac{\alpha}{2}} \sin(\frac{\beta}{2}) \big) A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G},\uparrow}(\boldsymbol{k})$$

$$A^{\mu}_{lm,\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) = \sum_{\boldsymbol{G}} \sum_{\sigma=1}^{2} c_{\boldsymbol{G},\sigma_i}(\boldsymbol{k}) A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G},\sigma\downarrow}(\boldsymbol{k}) \tag{3.44b}$$

$$= \sum_{\boldsymbol{G}} \big( - c_{\boldsymbol{G},1_i}(\boldsymbol{k}) e^{i\frac{\alpha}{2}} \sin(\frac{\beta}{2}) + c_{\boldsymbol{G},2_i}(\boldsymbol{k}) e^{-i\frac{\alpha}{2}} \cos(\frac{\beta}{2}) \big) A^{\mu}_{lm,\boldsymbol{G},\downarrow}(\boldsymbol{k})$$

Es ergibt sich für die Einteilchendichten:

$$\tilde{\rho}(\boldsymbol{r})_{\uparrow\uparrow}{}^{\mu} = \sum_{\substack{\boldsymbol{k_i} \\ E(\boldsymbol{k}_i)<E_F}} \sum_{ll'mm'} \big(A^{\mu}_{lm,\uparrow}(\boldsymbol{k}_i) u^{\mu}_{l,\uparrow} B^{\mu}_{lm,\uparrow}(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}^{\mu}_{l,\uparrow}\big)^* Y_l^{m*} \cdot \big(A^{\mu}_{l'm',\uparrow}(\boldsymbol{k}_i) u^{\mu}_{l',\uparrow} B^{\mu}_{l'm',\uparrow}(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}^{\mu}_{l',\uparrow}\big) Y_{l'}^{m'} \tag{3.45a}$$

$$\tilde{\rho}(\boldsymbol{r})_{\downarrow\downarrow}{}^{\mu} = \sum_{\substack{\boldsymbol{k_i} \\ E(\boldsymbol{k}_i)<E_F}} \sum_{ll'mm'} \big(A^{\mu}_{lm,\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) u^{\mu}_{l,\downarrow} B^{\mu}_{lm,\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}^{\mu}_{l,\downarrow}\big)^* Y_l^{m*} \cdot \big(A^{\mu}_{l'm',\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) u^{\mu}_{l',\downarrow} B^{\mu}_{l'm',\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}^{\mu}_{l',\downarrow}\big) Y_{l'}^{m'} \tag{3.45b}$$

$$\tilde{\rho}(\boldsymbol{r})_{\uparrow\downarrow}{}^{\mu} = \sum_{\substack{\boldsymbol{k_i} \\ E(\boldsymbol{k}_i)<E_F}} \sum_{ll'mm'} \big(A^{\mu}_{lm,\uparrow}(\boldsymbol{k}_i) u^{\mu}_{l,\uparrow} B^{\mu}_{lm,\uparrow}(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}^{\mu}_{l,\uparrow}\big)^* Y_l^{m*} \cdot \big(A^{\mu}_{l'm',\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) u^{\mu}_{l',\downarrow} B^{\mu}_{l'm',\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}^{\mu}_{l',\downarrow}\big) Y_{l'}^{m'} \tag{3.45c}$$

$$\tilde{\rho}(\boldsymbol{r})_{\downarrow\uparrow}{}^{\mu} = (\tilde{\rho}(\boldsymbol{r})_{\uparrow\downarrow}{}^{\mu})^* \tag{3.45d}$$

Dieser Ausdruck kann jetzt wieder nach Gitterharmonischen Funktionen $K_L(\boldsymbol{e}^{\mu}_{\boldsymbol{r}})$ (3.22) zerlegt werden genau wie in Abschnitt 3.1.3.1. $L$ bezeichnet ein zu einer Gitterharmonschen Funktion gehöriges Tupel $L = (l, m)$. Die Dichtematrix $\tilde{\rho}$ wird also dargestellt als

$$\tilde{\rho}^{\mu}(\boldsymbol{r}) = \sum_{L''} \tilde{C}^{\mu}_{L''}(r) K_{L''}(\boldsymbol{e}^{\mu}_{\boldsymbol{r}}). \tag{3.46}$$

Dabei gilt für $\tilde{C}^{\mu}_{L''}(r)$, wenn wiederum eine Verschmierung der Energieverteilung durchgeführt wird:

$$\tilde{C}^{\mu}_{L''}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k_i}} \sum_{ll'mm'} G^{mm'm''}_{ll'l''} \cdot w(E(\boldsymbol{k}_i)) \Big( \left(A^{\mu}_{lm,\sigma^{\mu}}(\boldsymbol{k}_i)\right)^* u^{\mu}_{l,\sigma^{\mu}} \cdot A^{\mu}_{l'm',\sigma'^{\mu}}(\boldsymbol{k}_i) u^{\mu}_{l',\sigma'^{\mu}} + \left(A^{\mu}_{lm,\sigma^{\mu}}(\boldsymbol{k}_i)\right)^* u^{\mu}_{l,\sigma^{\mu}} \cdot B^{\mu}_{l'm',\sigma'^{\mu}}(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}^{\mu}_{l',\sigma'^{\mu}} + \left(B^{\mu}_{lm,\sigma^{\mu}}(\boldsymbol{k}_i)\right)^* \dot{u}^{\mu}_{l,\sigma^{\mu}} \cdot A^{\mu}_{l'm',\sigma'^{\mu}}(\boldsymbol{k}_i) u^{\mu}_{l',\sigma'^{\mu}} + \left(B^{\mu}_{lm,\sigma^{\mu}}(\boldsymbol{k}_i)\right)^* \dot{u}^{\mu}_{l,\sigma^{\mu}} \cdot B^{\mu}_{l'm',\sigma'^{\mu}}(\boldsymbol{k}_i) \dot{u}^{\mu}_{l',\sigma'^{\mu}} \Big) \tag{3.47}$$

Hierbei sind $G^{mm'm''}_{ll'l''}$ wiederum die Gaunt-Koeffizienten (3.26), die nur für die für die Gitterharmonischen Funktionen relevanten $L''$ ausgewertet müssen. Besondere Bedeutung kommt der Dichte $\tilde{\rho}^{\mu}_{\uparrow\downarrow}$ zu. Dieser Ausdruck gibt die Größe der Magnetisierungsdichte senkrecht zur Quantisierungsachse an. Wie erwähnt wird im `FLEUR`-Code in den Muffin-Tins mit einer Projektion gearbeitet. Die einfachste Möglichkeit mit dieser Magnetisierungsdichte umzugehen ist nun, sie einfach wegzulassen, d.h. konsequent nur mit der Projektion zu arbeiten [24]. Die Folge ist eine Unstetigkeit der Magnetisierungsdichte am Muffin-Tin Rand. Im Interstitial wird die volle vektorielle Magnetisierung berücksichtigt, ebenso wie gegebenenfalls im Vakuum. Testrechnungen zeigten, daß mit dieser Näherung für $d$-Übergangselemente sehr gute Ergebnisse erzielbar sind, da die Magnetisierung in den Muffin-Tins weitgehend homogen ist [25, 20, 21].

Eine Erweiterung besteht darin, die integrierte senkrechte Magnetisierungsdichte, d.h. das magnetische Moment $\boldsymbol{M}^{\mu}_{\perp}$ senkrecht zur Quantisierungsachse in den Muffin-Tins zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit dies zu tun, ist die folgende: Es werden Nebenbedingungen an das magnetische Moment gefordert, die durch Lagrangeparameter in der Kohn-Sham Gleichung berücksichtigt werden [26]. In diesem Fall wird die Nebenbedingung gestellt, daß die Magnetisierungen $\boldsymbol{M}^{\mu}_{x}$ und $\boldsymbol{M}^{\mu}_{y}$ senkrecht zu den „Quantisierungsachsen“ in den Muffin-Tins verschwinden [25]. Es wird das Funktional

$$E'[\rho, \boldsymbol{m}] = E[\rho, \boldsymbol{m}] + \sum_{\mu} \boldsymbol{B}^{\mu} \cdot \boldsymbol{M}^{\mu} \tag{3.48}$$

minimiert. $E[\rho, \boldsymbol{m}]$ ist dabei daß herkömmliche Funktional, durch den zweiten Term wird die Nebenbedingung berücksichtigt. Die $\mu$ Lagrangeparameter $\boldsymbol{B}^{\mu}$ müssen dann selbstkonsistent bestimmt werden, so daß die gestellte Nebenbedingung $\boldsymbol{M}^{\mu}_{\perp} = 0$ erfüllt ist. Die Lagrangeparameter $\boldsymbol{B}^{\mu}$ haben physikalisch die Wirkung einer

„Zwangskraft“, die senkrecht zur Quantisierungsachse wirkt und das magnetische Moment auf diese Achse zwingt. Physikalisch bewirkt diese Zwangskraft insbesondere eine Verkleinerung der Unstetigkeit der Magnetisierung an den Muffin-Tinrändern.
Aus den integrierten Nebendiagonalelementen

$$\begin{aligned} q^{\mu}_{\uparrow\downarrow} &= \int_{MT^{\mu}} \tilde{\rho}_{\uparrow\downarrow} d^3r \\ &= \sum_{\boldsymbol{k}_i} \sum_{lm} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\boldsymbol{k}_i)-E_F}{T}}-1} \cdot \Big( \left(A^{\mu}_{lm,\uparrow}(\boldsymbol{k}_i)\right)^* A^{\mu}_{lm,\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) (\int_{MT^{\mu}} \mathrm{d}r \; u^{\mu}_{l,\uparrow} u^{\mu}_{l,\downarrow}) \\ &\quad + \left(A^{\mu}_{lm,\uparrow}(\boldsymbol{k}_i)\right)^* B^{\mu}_{lm,\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) (\int_{MT^{\mu}} \mathrm{d}r \; u^{\mu}_{l,\uparrow} \dot{u}^{\mu}_{l,\downarrow}) \\ &\quad + \left(B^{\mu}_{lm,\uparrow}(\boldsymbol{k}_i)\right)^* A^{\mu}_{lm,\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) (\int_{MT^{\mu}} \mathrm{d}r \; \dot{u}^{\mu}_{l,\uparrow} u^{\mu}_{l,\downarrow}) \\ &\quad + \left(B^{\mu}_{lm,\uparrow}(\boldsymbol{k}_i)\right)^* B^{\mu}_{lm,\downarrow}(\boldsymbol{k}_i) (\int_{MT^{\mu}} \mathrm{d}r \; \dot{u}^{\mu}_{l,\uparrow} \dot{u}^{\mu}_{l,\downarrow}) \Big) \end{aligned} \tag{3.49}$$

können sofort diese in den Muffin-Tins vorhandenen Gesamtmomente senkrecht zur vorgegebenen Achse bestimmt werden:

$$M^{\mu}_{x} = -\mu_0 2 \mathfrak{Im}(q^{\mu}_{\uparrow\downarrow}) \tag{3.50a}$$

$$M^{\mu}_{y} = -\mu_0 2 \mathfrak{Re}(q^{\mu}_{\uparrow\downarrow}) \tag{3.50b}$$

Eine andere Möglichkeit, die tatsächlichen Momente einzubeziehen, besteht darin, dem senkrechten Moment keinerlei Einschränkungen aufzuerlegen, dafür aber dieses Moment *selbstkonsistent* zu minimieren, was im folgenden Abschnitt ausführlich erläutert wird. In beiden Fällen wird in den Muffin-Tins also nur der Diagonalteil der Dichtematrix $\tilde{\rho}(\boldsymbol{r})$ benötigt und die *integrierten* Magnetisierungsdichten senkrecht zu den vorgegebenen Achsen. Demzufolge wird auch das Austausch- und Korrelationspotential in den Muffin-Tins weiterhin auf die gewählte Achse projiziert und zwar in beiden Fällen. Die Ladungsdichte lautet also zusammengefaßt:

$$\tilde{\rho}_{\sigma,\sigma'}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \sum_s C_{\sigma,\sigma';s} \Psi_s(\boldsymbol{r}) & \text{im Interstitial} \\ \sum_L C^{\mu}_{\sigma,\sigma;L}(r) K_L(\boldsymbol{e}^{\mu}_{\boldsymbol{r}}) & \text{im MT } \mu \end{cases} \tag{3.51}$$

### 3.2.4 „Relaxation“ der magnetischen Momente

Ziel ist es, Materialien keine magnetischen Strukturen vorgeben zu müssen – durch Vorgabe von Quantisierungsachsen – sondern die Richtungen der magnetischen Momente selbstkonsistent zu ermitteln. Im `FLEUR`-Code ist es also das Ziel von Iteration

zu Iteration, die Winkel $\alpha$ und $\beta$ so zu verändern, daß schließlich die Momente senkrecht zur Quantisierungsachse verschwinden. Durch die Projektion der Dichtematrix auf eine Quantisierungsachse bietet es sich im Falle des FLEUR-Codes an, die Richtungen der magnetischen Momente als Freiheitsgrad *abzuseparieren.* Dies hat zur Folge, daß der Prozeß der selbstkonsistenten Ermittlung einer magnetischen Konfiguration wesentlich beschleunigt wird. Betont werden muß, daß es sich hierbei nicht um *Spindynamik* handelt, d.h. es werden *keine* wirkenden „Dreh"-Momente auf die Spins berechnet (wie etwa in Ref. [27]), weshalb der Begriff „Relaxation" in diesem Zusammenhang leicht mißverstanden werden kann.
Folgendes Verfahren wird zur Ermittlung der magnetischen Konfiguration angewandt: Es werden die Magnetisierungen $M_x^\mu$ und $M_y^\mu$ senkrecht der lokalen Quantisierungsachse berechnet im Anschluß an jede Iteration berechnet. Somit wird durch die lokalen Magnetisierungen am Ende jeder Iteration eine von der Anfangsrichtung i.A. differierende Konfiguration erhalten. Die Struktur, die im Verlauf der nächsten Iteration betrachtet wird, wird nun als Mischung der beiden Spinstrukturen erhalten. Zu diesem Zweck werden die senkrechten Magnetisierungen $M_x^\mu$ und $M_y^\mu$ mit einem Mischungsfaktor $\gamma$ versehen. Der Vektor

$$\boldsymbol{M}_{eff}^\mu = (\gamma \cdot M_x^\mu, \gamma \cdot M_y^\mu, M_z^\mu) \tag{3.52}$$

wird ins globale Koordinatensystem transformiert und anschließend in spärischen Koordinaten ausgedrückt, d.h.

$$\boldsymbol{M}_{eff}^\mu = |\boldsymbol{M}_{eff}^\mu| \cdot \big(\cos(\alpha^\mu)\sin(\beta^\mu), \sin(\alpha^\mu)\sin(\beta^\mu), \cos(\beta^\mu)\big) \tag{3.53}$$

Die sphärischen Winkel $\alpha^\mu$ und $\beta^\mu$ werden dann als Spinstruktur für die folgende Iteration benutzt. Testrechnungen zeigten, daß für den Mischungsfaktor $\gamma$ deutlich größere Werte als 1 verwendet werden konnten, insbesondere wenn $\max\{M_x^\mu, M_y^\mu\} \ll M_z^\mu$, wodurch die magnetische Struktur erstaunlich effektiv bestimmt werden kann. Ein erstes Testsystem stellte fcc-Kobalt mit einer Gitterkonstante von a= dar. In einer zweiatomigen Einheitszelle wurden die beiden Kobaltatome in einem Winkel von $90^0$ gegeneinander ausgelenkt und die Konfiguration konvergiert. Anschließend wurde die Konfiguration freigegeben. Das Ergebnis war, daß für erstaunlich große $\gamma$ die ferromagnetische Konfiguration innerhalb weniger Iterationen erhalten wurde. Erst bei $\gamma = 9$ konnte keine Konvergenz erzielt werden, da die Momente zu oszillieren begannen. Im Kapitel 5 wird ein Beispiel gegeben für die Konvergenz eines nichtkollinearen Grundzustands.

## 3.3 FLAPW für dünne Filme

Wenn die Eigenschaften dünner Filme berechnet werden sollen, so sind Änderungen am obigen Verfahren vorzunehmen, da:

- keine Translationssymmetrie in z-Richtung mehr gegeben ist
- das Vakuum außerhalb des Films auch berücksichtigt werden muß

### 3.3.1 Basisfunktionen

Die Basisfunktionen müssen jetzt gegenüber denen im Bulk abgeändert werden. Es muß nun beachtet werden, daß $\boldsymbol{k}_{3D}$ nicht mehr als gute Quantenzahl existiert, da im Allgemeinen keine Translationssymmetrie in $z$-Richtung mehr existiert, es sei denn sie wird künstlich erzeugt. Deshalb besteht eine Möglichkeit, dünne Filme zu behandeln, darin, eine künstliche Periodizität in $z$-Richtung wieder einzuführen. Dies geschieht, indem ein sich unendlich oft wiederholender „Sandwich“ konstruiert wird, d.h. es wird eine Struktur aus Film und mehreren Schichten Vakuum periodisch wiederholt. Die rechnerische Behandlung kann dann mit den Methoden für Bulk-Rechnungen durchgeführt werden, was allerdings problematisch werden kann, da im Allgemeinen große Vakuumschichten gewählt werden müssen, um eine realistische Beschreibung zu gewährleisten. Allgemein bleibt als Quantenzahl jedoch $\boldsymbol{k}_{||}$ erhalten, da die Translationssymmetrie in der $x-y$–Ebene ja weiterhin existiert.
Die im Fleur–Code verwendete Methode geht einen anderen Weg. Sie wurde im Wesentlichen von Krakauer, Posternak und Freeman erdacht [28]:
Der Film habe das Aussehen wie in Abb. 3.4. Es werden feste Randbedingungen für die $z$–Wellenfunktionen im Interstitial gewählt, nämlich

$$\psi(k_z, \pm\tilde{d}/2) = 0. \tag{3.54}$$

Somit sind nur sin und cos Funktionen als Basis für die z-Wellenfunktionen zugelassen mit $k_z = n\frac{2\pi}{d}$ bzw. $k_z = (2n+1)\frac{\pi}{d}$, $n \in N$. Die Einheitszelle ist jedoch kleiner, sie mißt in $z$–Richtung nur $d$. Ist d $> \tilde{d}/2$, so ist gewährleistet, daß kein Knoten am Übergang ins Vakuum liegt. Es kann also in jedem Fall die im Wesentlichen exponentiell abfallende Wellenfunktion im Vakuum ohne Probleme an die Interstitial-Wellenfunktion angepaßt werden. Wie oben erwähnt kann $k_z$ nur diskrete Werte annehmen. Es können jetzt wieder reziproke Gittervektoren

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{G}_{||} + k_n \boldsymbol{e}_z \tag{3.55}$$

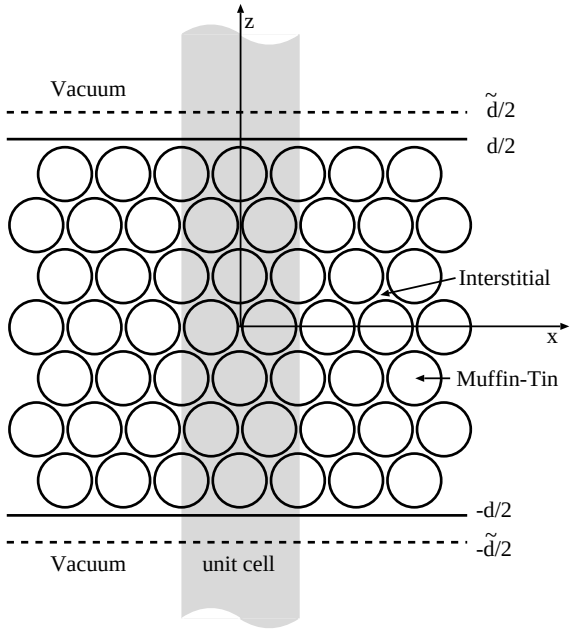



Abbildung 3.4: sieben Monolagen Film umgeben von Vakuum. Für die Wellenfunktionen im Film und die chemische Einheitszelle gelten verschiedene Ausmaße in $z$–Richtung: $\tilde{d}$ bzw. $d$.

definiert werden.
Die Wellenfunktionen im Vakuum werden ähnlich wie in den Muffin-Tins behandelt: Wiederum werden die Wellenfunktionen im Vakuum stetig an die ebenen Wellen im Interstitial angeschlossen, und auch für die erste Ableitung wird Stetigkeit gefordert. In $x-y$–Richtung ist weiterhin Periodizität gegeben, der $x-y$ Anteil kann also wieder abseparіert werden, er wird durch ebene Wellen gebildet. Die $z$–Wellenfunktionen werden aus den selben Gründen wie bei den Muffin-Tins wiederum linearisiert. Für den $z$–abhängigen Teil muß wiederum eine eindimensionale Schrödingergleichung gelöst werden, mit der *festen* Energie $E_{Vakuum}$:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) - E_{Vak} + (\boldsymbol{G} + \boldsymbol{k}_{||})^2\right) u_{\boldsymbol{k}_{||}+\boldsymbol{G}}(E_{Vak}, z) = 0 \tag{3.56}$$

Hierbei ist $V(z)$ wieder eine Näherung: In den Muffin-Tins wurde ja nur der sphärisch symmetrische Teil des Potential verwendet, um die radialen Basisfunktionen zu konstruieren; hier wird $V(z)$ durch Mittelung über die $x-y$-Ebene erhalten [29] – anders ausgedrückt: es wird nur die Komponente $\boldsymbol{G}_{||} = 0$ Komponente der zweidimensionalen Fourierentwicklung des Potentials berücksichtigt. Die Definition für $V(z)$ lautet

also:

$$V(z) = \frac{1}{a_x \cdot a_y} \int_0^{a_x} \int_0^{a_y} dxdy\, V(\boldsymbol{r} \tag{3.57}$$

An (3.56) wird deutlich, daß die Basisfunktionen für $z \to \infty$ exponentiell abklingen, da dann $V(z) \to 0$ gilt. Die Ableitung von $u_{\boldsymbol{k}_{||}+\boldsymbol{G}}(E_{Vak}, z)$ nach der Energie wird wie bei den Muffin–Tins behandelt: Durch Ableitung von (3.56) kann die Differentialgleichung für $\dot{u}_{\boldsymbol{k}_{||},\boldsymbol{G}}(E_{Vakuum}, z)$ erhalten werden, wobei die Normierung genau wie bei den Muffin-Tins gewählt wird. Die Wellenfunktionen im Vakuum haben damit das Aussehen:

$$\psi^{Vak}_{\boldsymbol{k}_{||},\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r}) = \left( A_{\boldsymbol{G},\boldsymbol{k}_{||}} u_{\boldsymbol{k}_{||}+\boldsymbol{G}}(E_{Vak}, z) + B_{\boldsymbol{k}_{||},\boldsymbol{G}} \dot{u}_{\boldsymbol{k}_{||}+\boldsymbol{G}}(E_{Vak}, z) \right) e^{i(\boldsymbol{k}_{||}+\boldsymbol{G}_{||})\boldsymbol{r}}. \tag{3.58}$$

Hierbei sind die $A_{\boldsymbol{G},\boldsymbol{k}_{||}}$ bzw. $B_{\boldsymbol{k}_{||},\boldsymbol{G}}$ wiederum durch die Stetigkeit und stetige Differenzierbarkeit der Wellenfunktion und der ersten Ableitung in $z = \pm d/2$ bestimmt. Das „Ankleben“ der Wellenfunktionen ist weit weniger aufwendig als bei den Muffin-Tins. Es wird einfach die Interstitial-Wellenfunktion für $z = \pm d/2$ ausgewertet, der $x-y$-Anteil ist für Vakuum und Interstitial gleich, und somit ergeben sich die Werte für die $A$ und $B$ unmittelbar.
In den Muffin-Tins können die Wellenfunktionen weiter wie im Bulk konstruiert werden. Die Basiswellenfunktionen lauten jetzt also zusammengefaßt:

$$\psi_{\boldsymbol{k}_{||},\boldsymbol{G}} = \begin{cases} \left(\frac{2}{\Omega}\right)^{1/2} e^{i(\boldsymbol{k}_{||}+\boldsymbol{G}_{||})\cdot\boldsymbol{r}} \begin{cases} \cos(k_n z) \\ \sin(k_n z) \end{cases} & \text{im Interstitial} \\ \sum_{l,m} \left( A^{\mu}_{l,m;\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) u^{\mu}_l(E_l, r) + B_{l,m;\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) \dot{u}^{\mu}_l(E_l, r) \right) Y^m_l(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}) & \text{im Muffin-Tin } \mu \\ \left( A_{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) u_{\boldsymbol{k}_{||}+\boldsymbol{G}}(E_{Vak}, z) + B_{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) \dot{u}_{\boldsymbol{k}_{||},\boldsymbol{G}}(E_{Vak}, z) \right) e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_{||})\boldsymbol{r}} & \text{im Vakuum} \end{cases} \tag{3.59}$$

### 3.3.2 Darstellung der Ladungsdichte

Bei der Konstruktion der Ladungsdichten können wieder Symmetrien ausgenutzt werden. In den Muffin–Tins vereinfachen sich die Koeffizienten der Kugelflächenfunktionen durch ausnutzen der jeweiligen Punktsymmetrien wieder durch Benutzen der Gitterharmonischen, d.h. Entwicklung (3.24) kann benutzt werden. Im Vakuum kann die Ladungsdichte mit Hilfe der zweidimensionalen Sternfunktionen ausgedrückt werden. Besitzt der Film auch noch eine $z$–Reflexionssymmetrie so kann die Ladungsdichte weiter vereinfacht werden:

$$\rho(\boldsymbol{r})_{Int} = \sum_{s_{2D},k_n} C_{s_{2D},k_n} \Phi_{s_2 D} \cos(k_n z) = \sum_{s_{3D}} C_{s_{3D}} \Phi_{s_{3D}} \tag{3.60}$$

Es können also dreidimensionale Sternfunktionen definiert werden; besteht keine $z$–Reflexionssymmetrie, so existieren entsprechend mehr dreidimensionale Sternfunktionen, die auch $\sin(k_n z)$ Terme enthalten.
Im Vakuum besteht lediglich die Translationssymmetrie in der $x-y$-Ebene. Demzufolge kann die Ladungsdichte dort nur nach den zweidimensionalen Sternfunktionen entwickelt werden:

$$\rho(\boldsymbol{r})_{Vak} = \sum_{s_{2D}} \rho_{s_{2D}}(z)\Phi_{s_{2D}} \tag{3.61}$$

.

### 3.3.3 Behandlung des elektrostatischen Potentials

Die Berechnung des Poissonintegrals, muß gegenüber dem Bulk–Fall verändert werden, da ja die für das oben erläuterte Verfahren wesentliche dreidimensionale Translationssymmetrie nicht mehr vorhanden, sondern nur eine zweidimensionale Translationssymmetrie. Anstatt die Ladung und das Potential nach dreidimensionalen Sternfunktionen bzw. nach Fourierkomponenten zu entwickeln, werden diese Größen jetzt nach den zweidimensionalen Sternfunktionen entwickelt, bzw. es wird eine zweidimensionale Fourierdarstellung gewählt:

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}_{||}} V_{\boldsymbol{G}_{||}}(z)\exp(i\boldsymbol{G}_{||}\boldsymbol{r}) \tag{3.62}$$

bzw.

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}_{||}} \rho_{\boldsymbol{G}_{||}}(z)\exp(i\boldsymbol{G}_{||}\boldsymbol{r}) \tag{3.63}$$

Die Ladungsdichten im Interstitial und Vakuum haben bereits die gewünschte Form, wie aus (3.60) und (3.61) ersichtlich ist. Das Vorgehen ist jetzt wieder ähnlich wie im Bulk: Zuerst wird die Poissongleichung außerhalb der Muffin-Tins mit Hilfe der Pseudoladung gelöst, und anschließend wird das Dirichlet-Problem in den Muffin-Tins gelöst. Die Poissongleichung außerhalb der Muffin-Tins hat mit obiger Darstellung das Aussehen:

$$\left(G_{||}^2 - \frac{d^2}{dz^2}\right) V_{\boldsymbol{G}_{||}}(z) = 4\pi\rho_{\boldsymbol{G}_{||}}(z) \tag{3.64}$$

Hierbei ist $\rho_{\boldsymbol{G}_{||}}(z)$ durch die Pseudoladung gegeben, und wurde von Wimmer *et al* [19] analog zu (A.9) berechnet. Diese Differentialgleichung soll nun mit den Randbedingungen

$$V(z=\infty) = \frac{dV}{dz}(z=\infty) = 0 \tag{3.65}$$

gelöst werden. Falls ein äußeres elektrisches Feld anliegen soll, so muß dies Randbedingung entsprechend verändert werden. Weiterhin muß das Potential stetig und stetig differenzierbar sein, d.h. :

$$V(z = \pm d/2)_{Int} = V(z = \pm d/2)_{Vak} \tag{3.66}$$

$$\frac{dV}{dz}(z = \pm d/2)_{Int} = \frac{dV}{dz}(\pm d/2)_{Vak} \tag{3.67}$$

Die Lösung wird der Poissongleichung wird im Anhang B beschrieben.

### 3.3.4 nichtkollinearer Magnetismus in Filmgeometrie

Die Änderungen, die in Filmgeometrie gemacht werden müssen, um nichtkollinearen Magnetismus wie in Abschnitt 3.2 beschrieben zu berücksichtigen, sind eher gering. Die Quantisierungsachse für die Aufstellung der Vakuum–Basisfunktionen bleibt weiterhin die $z$–Achse. Der wesentliche Unterschied ist jetzt, daß auch im Vakuum die volle vektorielle Magnetisierung berücksichtigt wird, d.h. es wird mit der Dichtematrix einschließlich ihrer Nebendiagonaleinträge gearbeitet. Die Ladungsdichte lautet also jetzt:

$$\tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(\boldsymbol{r})_{Vak} = \sum_{s_{2D}} \tilde{\rho}_{\alpha\alpha';s_{2D}}(z)\Phi_{s_2D} \tag{3.68}$$

Der spinabhängige Teil des Hamiltonians ist gemäß der lokalen Spindichtenäherung wiederum in der Diagonalform der Dichte an jedem Punkt $\boldsymbol{r}$ bestimmt. Gemäß (3.40) ist der Hamiltonian jedoch für jede beliebige Spinrichtung durch *lokale* Majoritäts– und Minoritätsdichte sowie Magnetisierungsrichtung bestimmt.

# Kapitel 4

# Mn-Spinsystem auf zweidimensionalem Quadratgitter

In diesem Abschnitt soll an einem Beispiel das Heisenbergmodell und dessen Ergänzungen an einem zweidimensionalen Modellsystem erläutert werden. Dieses Modellsystem ist ein freitragender Mn-Film mit quadratisch angeordneten Maganatomen, z.B. korrespondierend zu einer fcc (100) Oberfläche. Dieses einfache Modell liefert bereits eine gute Beschreibung für Mn-Monolagen auf (100) Oberflächen von Edelmetallen. Es bietet jedoch auch wertvolle Einsichten für andere Systeme, so sich periodisch wiederholende Quadratgitter, die durch andere Atome, z.B. wiederum Edelmetallatome voneinander getrennt sind und noch schwach – direkt oder durch RKKY-Wechselwirkung – miteinander wechselwirken.

## 4.1 Phasendiagramm im klassischen Heisenbergmodell

Wendet man auf die Quadratgeometrie das klassische Heisenbergmodell an, so können in Abhängigkeit von den berücksichtigten Nachbarn folgende Strukturen stabil sein: Falls nur nächste Nachbarn in betrachtet werden, so kann nur der ferromagnetische sowie eine schachbrettartige $c(2\times 2)$ Struktur stabil sein. Beim Quadratgitter handelt es sich nicht um eine frustrierte magnetische Struktur, und demzufolge ist die antiferromagnetische Struktur *nicht* entartet. Berücksichtigt man zusätzlich übernächste Nachbarn, so sind weitere magnetische Strukturen möglich: eine lineare Anordnung der der Momente entlang der Quadratseiten. Die Strukturen korrespondieren im Fourierraum wiederum zu Hochsymmetriepunkten in der Brillouinzone

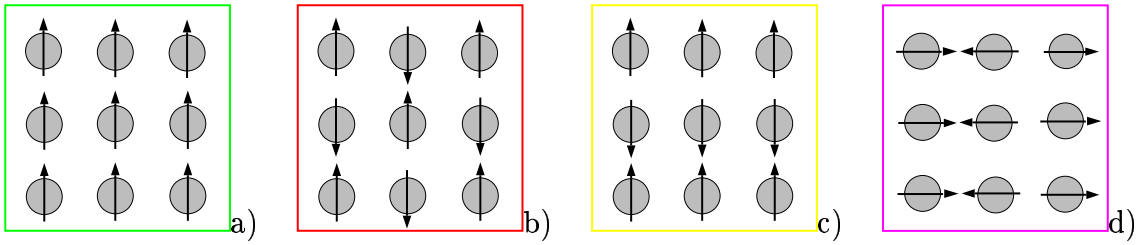



Abbildung 4.1: Magnetische Strukturen auf einem Quadratgitter: a) Ferromagnetische, b) $c(2 \times 2)$ antiferromagnetische (schachbrettartige) sowie c) und d) $p(2 \times 1)$ antiferromagnetische Strukturen

und sind in Abb. 4.1 skizziert. Die Stabilität dieser magnetischen Phasen soll wiederum mit Hilfe einer Fouriertransformation gezeigt werden. Das Heisenbergmodell lautet bei Berücksichtigung nächster und übernächster Nachbarn:

$$H = -2 \sum_{i} \left( J_1 \cdot \sum_{j_1} \boldsymbol{S}_i \boldsymbol{S}_{j_1} + J_2 \cdot \sum_{j_1} \boldsymbol{S}_i \boldsymbol{S}_{j_2} \right) \tag{4.1}$$

Dabei sind $j_1$ und $j_2$ nicht nächsten bzw. übernächsten Nachbarn eines Gitterpunkts $i$. $H$ wird wie in (2.48) wieder als Fourierreihe ausgedrückt, so daß sich der Hamiltonoperator als

$$H = -\sum_{\boldsymbol{q}} J(\boldsymbol{q}) \cdot \boldsymbol{S}_{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{S}_{-\boldsymbol{q}}. \tag{4.2}$$

schreiben läßt. $H$ wird wiederum minimal, falls $J(\boldsymbol{q})$ ein Minimum besitzt. Setzt man die Quadratseitenlänge $a = 1$, so lautet $J(\boldsymbol{q})$ im vorliegenden Fall:

$$\begin{aligned} J(\boldsymbol{q}) = \quad & 2J_1 \big( \cos q_x + \cos q_y \big) \\ + \quad & 2J_2 \big( \cos (q_x + q_y) + \cos (q_x - q_y) \big). \end{aligned} \tag{4.3}$$

(4.3) besitzt folgende Minima:

**$\mathbf{Q} = \mathbf{0}$** Die Struktur entspricht dem ferromagnetischen Zustand. Sie ist stabil, falls $J_1 > -2J_2$. Die Energie beträgt

$$\frac{E_{ferro}}{N}\big(\mathbf{Q} = \mathbf{0}\big) = -4J_1 - 4J_2. \tag{4.4}$$

**$\mathbf{Q} = (\pm\pi, \pm\pi)$** Diese schachbrettartig antiferromagnetische Struktur (Abb. 4.1 b) ist stabil für $J_1 < 2J_2$. Die Energie der Struktur bträgt

$$\frac{E_{(c2\times2)}}{N}\big(\mathbf{Q} = (\pm\pi, \pm\pi)\big) = +4J_1 - 4J_2. \tag{4.5}$$

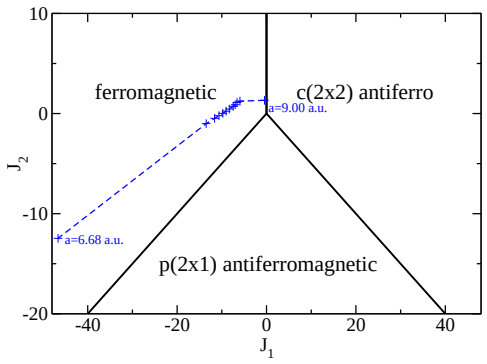



Abbildung 4.2: Phasendiagramm für eine Zweidimensionale Spinstruktur im klassischen Heisenbergmodell mit nächsten und übernächsten Nachbarn. Eingezeichnet ist die Lage der effektiven Austauschkonstanten für Mangan bei variierender Gitterkonstante.

$\mathbf{Q} = (0, \pm\pi))$, $\mathbf{Q} = (\pm\pi, 0)$ Die Struktur ist stabil, falls die Bedingungen $J_2 < 0$ und $|J_1| < 2|J_2|$ erfüllt sind. Sie entspricht den linearen Konfigurationen in Abb. 4.1c) bzw. d). Für die Energie gilt:

$$\frac{E_{p(2\times1)}}{N}\big(\mathbf{Q} = (\pm\pi, 0)\big) = \frac{E}{N}\big(\mathbf{Q} = (0, \pm\pi)\big) = 4J_2. \tag{4.6}$$

Anhand der aufgelisteten Stabilitätsbedingungen kann ein Phasendiagramm in Abhängigkeit von den Austauschkonstanten $J_1$ und $J_2$ entworfen werden, was in Abb. 4.1 zu sehen ist. Werden wiederum überübernächste Nachbarn innerhalb des klassischen Heisenbergmodells berücksichtigt, so können auch *inkommensurable* Spinspiralen als Lösungen des Modells auftreten, was hier jedoch nicht berücksichtigt werden soll.

Die Austauschkonstanten $J_1$ bzw. $J_2$ sind entfernungsabhängig, d.h. bei Veränderung der Gitterkonstanten ändern sie sich im Allgemeinen. Hier soll nun eine systematische Untersuchung der Austauschkonstanten über einen größeren Bereich von Gitterkonstanten präsentiert werden. Die Austauschkonstanten ergeben sich aus den Gleichungen (4.4),(4.5) und (4.6) zu:

$$J_1 = \frac{1}{8}(E_{c(2\times2)} - E_{ferro}) \tag{4.7a}$$

$$J_2 = \frac{1}{16}(2E_{p(2\times1)} - E_{c(2\times2)} - E_{ferro}) \tag{4.7b}$$

Durch Berechnungen der kollinearen Konfigurationen in Abb. 4.1 können also gemäß (4.7) die Austauschkonstanten $J_1$ und $J_2$ berechnet werden, wenn die Änderungen der Beträge der magnetischen Momente für die einzelnen Konfigurationen vernachlässigt werden.

Für freitragende Mn-Monolagen auf Quadratgittern wurden diese Austauschkonstanten als Funktion der fcc-Gitterkonstanten berechnet. Die Berechnungen wurden

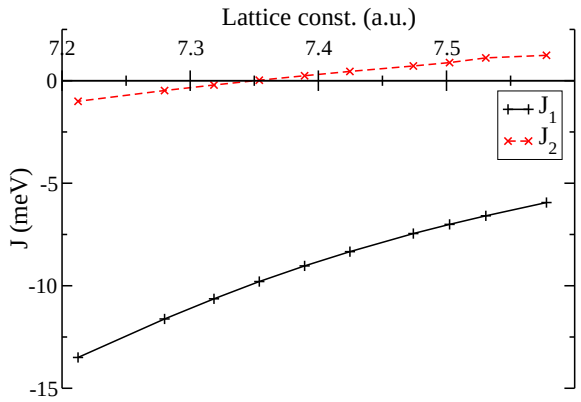



Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Parameter $J_1$ und $J_2$ des Heisenbergmodells in Abhängigkeit von der Gitterkonstante. Die Berechnungen wurden mit dem LDA Austausch- Korellationsfunktional in der Parametrisierung von Moruzzi, Janak und Williams vorgenommen

alle in einer p$(2 \times 2)$ Einheitszelle durchgeführt mit 484 $k$-Punkten in der gesamten zweidimensionalen Brillouin-Zone durchgeführt. $d$ betrug 7.0 a.u. und $\tilde{d}$ betrug 12.0 a.u. . Mit einem Cutoff von $G_{max} = 3.5$ resultiert dies in über 200 Basisfunktionen pro Atom. Untersucht wurde ein Gitterparameterbereich von $a = 7.21$ a.u. bis $a = 7.58$ a.u. . In diesem Intervall liegen auch die LDA-Gitterparameter von Ag ( 7.58 a.u. ) und Pd ( 7.28 a.u. ). Das Resultat dieser Berechnungen ist in Abb. 4.3 graphisch dargestellt. Um festzustellen, ob sich der Trend außerhalb des untersuchten Parameterbereichs fortsetzt, wurden außerdem die gleichen Berechnungen für $a = 6.68$ a.u. ( LDA-Gitterkonstante von Kupfer ) und $a = 9.00$ a.u. durchführt. Es ergibt sich $J_1 = -46.64meV$ und $J_2 = -12.46meV$ bzw. $J_1 = -0.46$ meV und $J_2 = 1.32$ meV. Das bedeutet, daß das in Abb. 4.3 zu erkennende streng monotone Verhalten von $J_1$ und $J_2$ auch außerhalb des betrachteten Intervalls fortgesetzt wird. Die erhaltenen Austauschkonstanten sind in das Phasendiagramm 4.1 eingezeichnet. Freitragende Monolagen (UML's) stellen eine gute Näherung für die auf Edelmetalle aufgedampften Monolagen dar. Um dies zu verdeutlichen wurden wirklich Mangan-Monolagen auf (100) Oberflächen von den Edelmetallen Silber und Palladium berechnet. Die Relaxationen an der Oberfläche wurden dabei nur für die aufgedampfte Mn-Schicht in $z$-Richtung berücksichtigt. Die Energie in Abhängigkeit von der Distanz zwischen Pd- bzw. Ag-Substrat und der Manganmonolage ist in Abb. 4.4 dargestellt. Dieser Abb. ist klar zu entnehmen, daß unter den verglichenen magnetischen Strukturen sowohl für Pd wie auch für Ag-Substrat die c$(2 \times 2)$ antiferromagnetisceh

| Ag(100) | | | Pd(100) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Struktur | Energie | Moment | Struktur | Energie | Moment |
| p(1 × 1) ferro | 92.0 | 3.74 | p(1 × 1) ferro | 314.2 | 3.74 |
| p(2 × 1) antiferro | 54.0 | 3.73 | p(2 × 1) antiferro | 91.0 | 3.65 |
| c(2 × 2) antiferro | 0.0 | 3.76 | c(2 × 2) antiferro | 0.0 | 3.63 |

Tabelle 4.1: Relative Energien in meV pro Mn-Atom und magnetische Momente in Bohr Magneton ($\mu_B$) der unterschiedlichen berechneten Strukturen

Struktur die niedrigste Energie besitzt, wie dies aufgrund der Berechnungen für die Mn UML's bereits vorhergesagt wurde. Für die Austauschkonstanten ergibt sich für die Rechnungen mit Substrat: $J_{1\mathrm{Pd}} = -39.54$ meV und $J_{2\mathrm{Pd}} = -8.16$ meV bzw. $J_{1\mathrm{Ag}} = -11.50$ meV und $J_{2\mathrm{Ag}} = 1.00$ meV. Auch diese Berechnungen wurden in der p(2 × 2) Einheitszelle durchgeführt. 64 $k$-Punkte in der vollen Brillouin-Zone boten ausreichende Genauigkeit. Der Vergleich mit den Werten für die Mn-UML's zeigt, daß der Einfluß des Substrats vor allem bei Pd stark ist. Offensichtlich kommt es hier zu starken Hybridisierungen der am Mangan und Palladium lokalisierten Wellenfunktionen. Es zeigt sich jedoch, daß die aus den Berechnungen für freitragende Monolagen erwarteten *Trends* bestätigt werden: Mit schrumpfender Gitterkonstante nimmt $J_1$ betragsmäßig deutlich zu und behält sein Vorzeichen; $J_2$ wechselt das Vorzeichen und sein Betrag bleibt sehr viel kleiner als der von $J_1$. Somit bleibt der c(2 × 2) antiferromagnetische Grundzustand unter den betrachteten Konfigurationen der mit der niedrigsten Energie. Die Gesamtenergien der Konfigurationen sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Experimentell wurden von Schieffer *et al* Messungen an Mn-Monolagen auf Ag vorgenommen [30]. Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß sich tatsächlich eine c(2 × 2)-Struktur ausbildet.

## 4.2 Erweiterungen des klassischen Heisenbergmodells

Besonders interessant unter den erläuterten magnetischen Konfigurationen sind die $p(2 \times 1)$ antiferromagnetischen Strukturen, da diese Strukturen im Heisenbergmodell entartet sind. Die Entartung dieser „single-$q$" Strukturen und Linearkombinationen aus diesen wird durch höhere Wechselwirkungen aufgehoben. Hier sollen die Auswirkungen der sog. 4-Spin-Wechselwirkung (2.45) sowie der biquadratischen

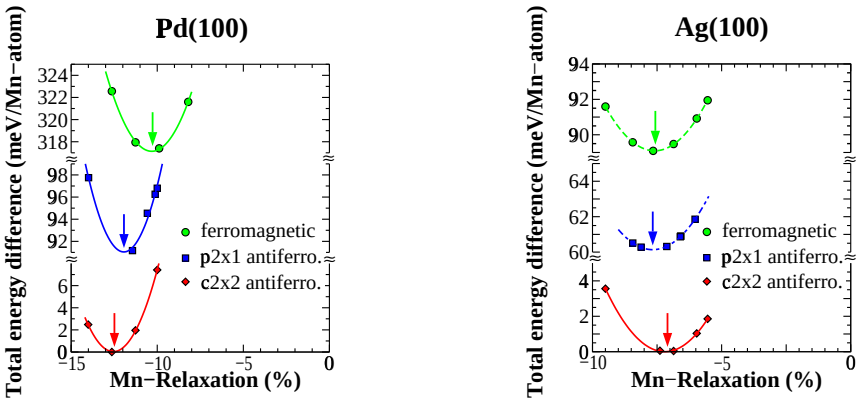



Abbildung 4.4: Energie als Funktion der Kontraktion zwischen oberster Substratschicht und einer Manganmonolage für die aus dem Heisenbergmodell begründeten magnetischen Strukturen auf Pd- bzw. Ag-Substrat. Die Kontraktion ist auf die jeweilige LDA-Gitterkonstante des Substrats bezogen.

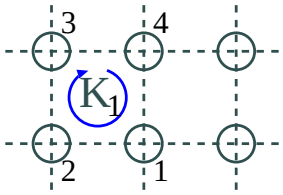



Abbildung 4.5: Die 4-Spinwechselwirkung wird auf nächste Quartette beschränkt

Wechselwirkung (2.44) behandelt werden. Dies geschieht in einer Art „klassischer“ Störungsrechnung: Es werden die Energiekorrekturen wiederum im klassischen Limes $\boldsymbol{s} \to \langle \boldsymbol{s} \rangle = \boldsymbol{S}$ betrachtet und eine begrenzte Zahl an Nachbarn wird in die Korrektur miteinbezogen: Für die 4-Spin-Wechselwirkung (4.8) werden nur nächste Quartette berücksichtigt (siehe Abb. 4.2), die biquadratische Wechselwirkung wird wie die Heisenbergwechselwirkung auf nächste und übernächste Nachbarn $N_1$ bzw. $N_2$ begrenzt. Die zu untersuchenden Störungen bezogen auf einen Gitterpunkt 1 sind:

$$E_{4Spin} = K[(\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2)(\boldsymbol{S}_3 \cdot \boldsymbol{S}_4) + (\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_4)(\boldsymbol{S}_3 \cdot \boldsymbol{S}_2) + (\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_3)(\boldsymbol{S}_2 \cdot \boldsymbol{S}_4)] \quad (4.8)$$

$$\Delta E_{biqu} = \sum_{N_1,N_2} \left( C_1 (\boldsymbol{S}_1 \boldsymbol{S}_{N_1})^2 + C_2 (\boldsymbol{S}_1 \boldsymbol{S}_{N_2})^2 \right) \quad (4.9)$$

Diese Störungen werden in erster Ordnung berücksichtigt, d.h. es werden die Energieveränderungen der aus dem Heisenbergmodell erhaltenen Zustände errechnet, ganz analog wie in der quantenmechanischen Störungsrechnung. Insbesondere wird die Energiekorrektur von Linearkombinationen der letztgenannten antiferromagne-

tischen Strukturen berechnet. Solche Linearkombinationen sind:

$$\boldsymbol{S}_n = \boldsymbol{c}_1 e^{i(\pi,0)\cdot \boldsymbol{R_n}} + \boldsymbol{c}_2 e^{i(0,\pi)\cdot \boldsymbol{R_n}} \tag{4.10}$$

Für das Modell gilt weiterhin die Bedingung, daß die Beträge der Spins gleich sind, – hier sei der Betrag 1 – d.h. :

$$\boldsymbol{S}_n^2 = 1 \tag{4.11}$$

Diese Bedingung ist nur für

$$\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_2 = 0 \quad \text{und} \quad |\boldsymbol{c}_1|^2 + |\boldsymbol{c}_2|^2 = 1 \tag{4.12}$$

erfüllt. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit habe die Struktur also folgendes Aussehen:

$$\boldsymbol{S}_n = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\pi,0)\cdot \boldsymbol{R_n}} + \begin{pmatrix} 0 \\ b \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad a^2 + b^2 = 1 \tag{4.13}$$

Die Energiekorrektur aufgrund der 4-Spinwechselwirkung lautet für diese Strukturen

$$E_{4Spin} = K_1(16(a^4 + b^4) - 12) \tag{4.14}$$

Extremal wird dieser Ausdruck für single-$q$ Zustände $a = 1$ und $b = 0$ bzw. $b = 1$ und $a = 0$ sowie für den double-$q$ Zustand $a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Bei negativem Vorzeichen der Konstanten $K_1$ der 4-Spin-Wechselwirkung wird also die Energie des single-$q$ Zustands um einen Betrag $4|K_1|$ abgesenkt, bei positivem $K_1$ wird entsprechend die Energie für die double-$q$ Konfiguration um den gleichen Betrag abgesenkt. D.h. abhängig vom Vorzeichen der Konstante $K_1$ ist der single- oder double-$q$ Zustand energetisch günstiger.
Ebenso wird die Korrektur resultierend aus der biquadratischen Wechselwirkung berechnet. Es ergibt sich:

$$E_{bi} = 4C_1(a^2 - b^2)^2 + 4C_2(a^2 + b^2)^2 \tag{4.15}$$

Extrema sind wiederum der single- und der double-$q$ Zustand. Im Falle eines negativen $C_1$ wird die Energie um $|C_1|$ abgesenkt, für positives $C_1$ ergibt sich nur im Falle des double-$q$ Zustands keine (positive) Korrektur. Zusammengefaßt lautet also die Energiedifferenz zwischen single- und double-$q$ Zustand:

$$\Delta E = 8K_1 + 4C_1 \tag{4.16}$$

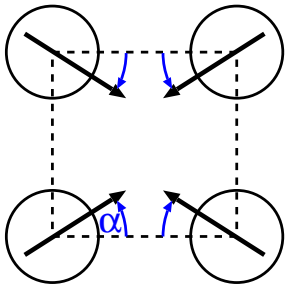



Abbildung 4.6: verschiedene Linearkombination aus den entarteten single-$q$ Zuständen. $\alpha = 0$ entspricht einem reinen single-$q$ Zustand, bei $\alpha = \frac{\pi}{2}$ spricht man vom double-$q$ Zustand.

Für mehrere Gitterkonstanten wurde (4.14) berechnet mit $a = \cos(\alpha)$ und $b = \sin(\alpha)$. Die Energiedifferenz beträgt aufgrund von 4-Spin- und biquadratischer Wechselwirkung:

$$\Delta E(\alpha) = (4K_1 + 2C_1)\cos(4\alpha) \tag{4.17}$$

Anschaulich entspricht die Variation von $\alpha$ einem Drehen der Spins wie in Abb. 4.6 gezeigt. Die Energieabhängigkeit als Funktion dieses Winkel $\alpha$ ist in der Abb. 4.7 gezeigt. Ergebnis dieser Berechnungen ist, daß der erwartete Verlauf für die kleineren der untersuchten Gitterkonstanten bestätigt wird. Im Falle der Gitterkonstante $a = 7.58$ a.u. spielen jedoch offensichtlich Wechselwirkungen höherer Ordnung eine wichtige Rolle: Um die berechnteten Werte mathematisch mit einem Fit zu beschreiben muß neben dem Term $\sim \cos^4(\alpha)$ auch ein Term $\sim \cos^8(\alpha)$ hinzugezogen werden, wobei der Vorfaktor dieses Terms sogar *größer* ist als der des $\cos^4(\alpha)$-Terms.
Um die Heisenbergwechselwirkung, d.h. die „Zwei-Spin-Wechselwirkung“ und die 4-Spin-Wechselwirkung miteinander zu vergleichen wurde die Energie noch für eine zweite Konfiguration als Funktion eines Winkels berechnet. Die gewählte Konfiguration ist in Abb. 4.8 dargestellt. Die Winkelabhängigkeit der Energie sollte, falls sie durch Heisenberg- sowie 4-Spin- und biquadratische Wechselwirkung bestimmt wird, lauten:

$$E \sim J_1 \cos(\alpha) + (K_1 + \frac{C_1}{2})\cos(2\alpha) \tag{4.18}$$

Die tatsächliche Winkelabhängigkeit ist in Abb. 4.9 für zwei Gitterkonstanten gezeigt. Erneut zeigt sich, daß bei einer Gitterkonstante von $a = 7.58$ a.u. die Erweiterung durch Terme $\sim \cos(2\alpha)$ nicht ausreicht, um die Berschreibung der berechneten Werte wesentlich zu verbessern müssen hier Terme $\sim \cos(4\alpha)$, korrespondierend zu noch höheren Wechselwirkungtermen, hinzugenommen werden. Bei einer kleineren Gitterkonstante von $a = 7.212$ a.u. ist die Beschreibung durch Heisenbergmodell und nächsthöhere Ordnung jedoch sehr gut. Der Grund hierfür wird deutlich, wenn

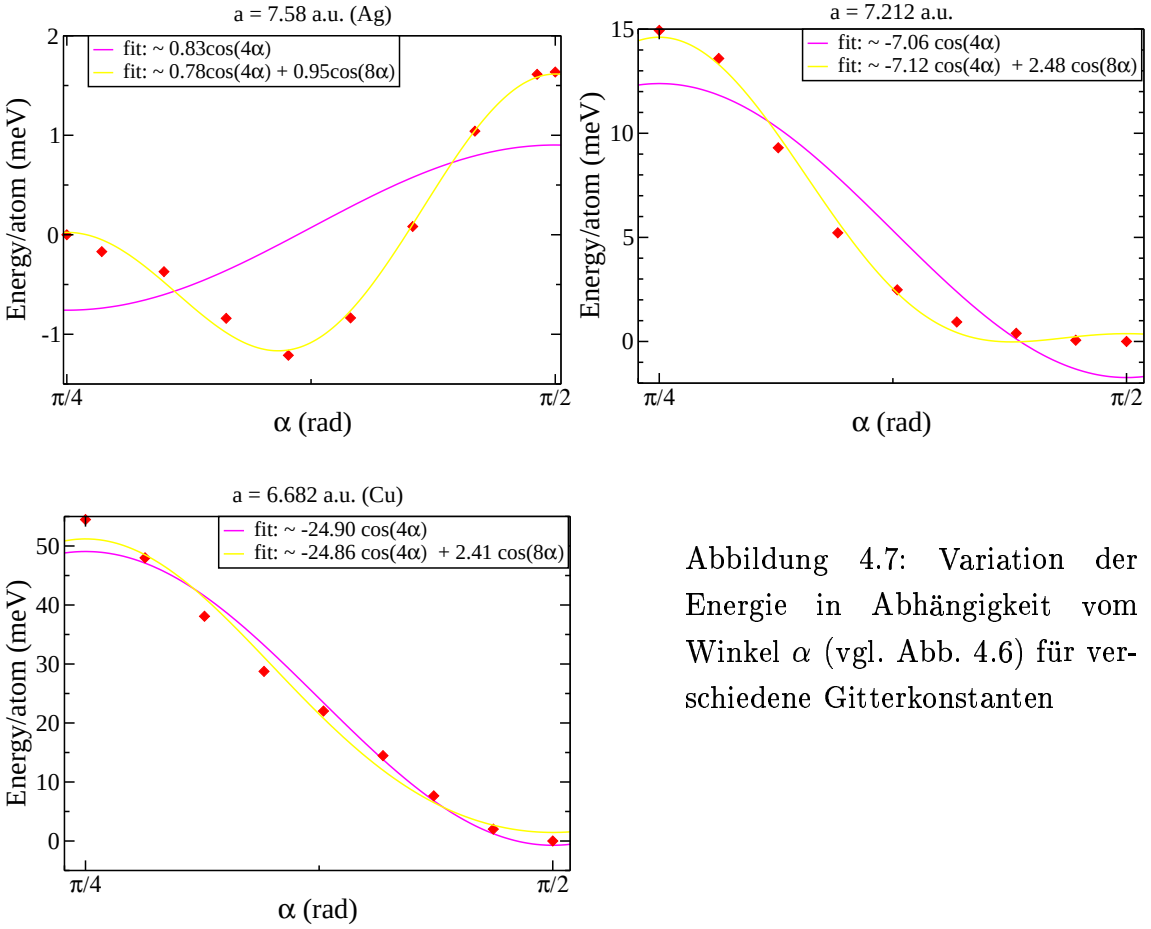



Abbildung 4.7: Variation der Energie in Abhängigkeit vom Winkel $\alpha$ (vgl. Abb. 4.6) für verschiedene Gitterkonstanten

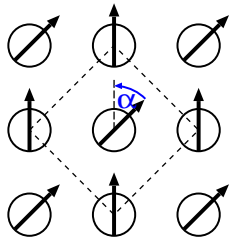



Abbildung 4.8: Variation von $\alpha$ in c$(2\times2)$-Zelle

man die Differenz zwischen single- und double-$q$ Zustand in Abhängigkeit von der Gitterkonstante bestimmt, was in Abb. 4.10 zusehen ist. Diese Energiedifferenz, die nach obigem Modell gemäß (4.16) mit den Austauschkonstanten verknüpft ist, wurde in einem Intervall von $a = 7.212$ a.u. bis $a = 7.58$ a.u. berechnet. Das Resultat ist in Abb. 4.10 zu sehen. Überraschenderweise variiert nicht nur der Betrag der Energiedifferenz mit der Gitterkonstante, sondern es ändert sich auch das Vorzeichen dieser Größe genau wie es die Austauschkonstante $J_2$ tut. Der Nulldurchgang der Energiedifferenz erfolgt dabei nahe $a = 7.58$a.u., so daß biquadratische und 4-Spin-Wechselwirkung ausgerechnet bei dieser Gitterkonstanten praktisch verschwinden.

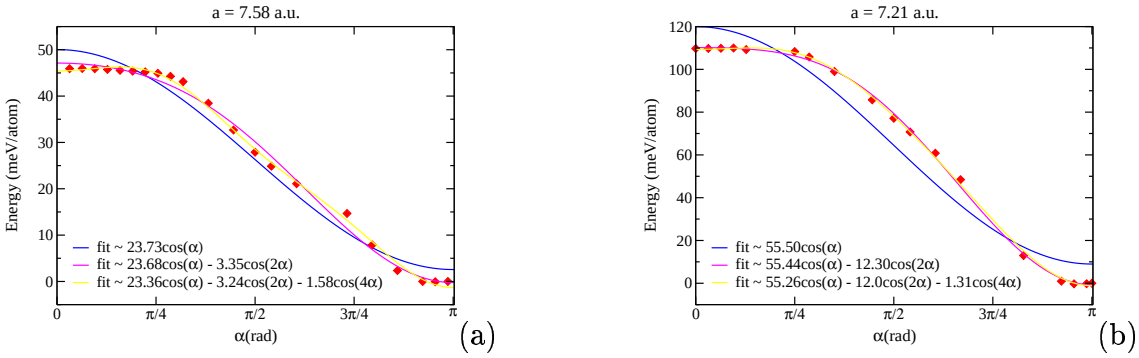



Abbildung 4.9: Energieabhängigkeit der in Fig. 4.8 abgebildeten Struktur vom Winkel $\alpha$.

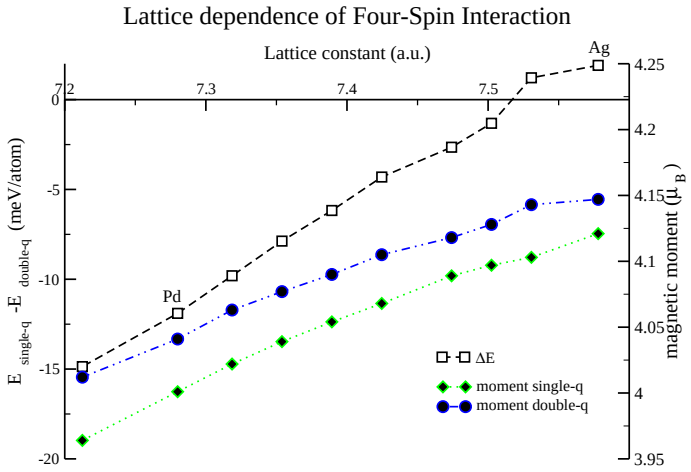



Abbildung 4.10: Abhängigkeit der 4-Spinwechselwirkung und der magnetischen Momente von der Gitterkonstante

## 4.3 Zusammenfassung und Diskussion

# Kapitel 5

# Legierung FeMn

Als Testsystem für die Implementierung der selbstkonsistenten Bestimmung der Richtungen der magnetischen Momente wurde die Legierung FeMn ausgewählt. Für diese *ungeordnete* Legierung wurde von Endoh *et al* [31] vermutet, daß bei einem Konzentrationsverhältnis von 1:1 eine nichtkollineare magnetische Struktur vorliegt. Dies war Anlaß für Kübler *et al*, diese Legierung mit Hilfe der auf nichtkollinearen Magnetismus erweiterten Dichtefunktionaltheorie zu untersuchen [32]. Sie berechneten dabei die Grundzustandsenergie einer *geordneten* FeMn Legierung in einer fcc-Einheitszelle. Unter den berücksichtigten Strukturen fanden sie ein Energieminimum für die in Abb. 5 gezeigte nichtkollineare Struktur (vgl. Abb. 7.1.1b ).
Diese Struktur wurde jetzt als Ausgangspunkt zum Test für die Implementierung benutzt, da aus Ref. [32] bekannt ist, daß die (hypothetische) geordnete FeMn Legierung einen nichtkollinearen Grundzustand besitzen soll. Als Gitterkonstante wurde der von Endoh *et al* bestimmte experimentelle Wert von 3.6 Åbenutzt, der auch den Rechnungen von Kübler *et al* zugrunde liegt. Die zu dieser Ladungsdichte gehörige Struktur wurde konvergiert bei festgehaltenen Winkeln der Momente. Anschließend wurden die Richtungen der magnetischen Momente etwas aus ihren symmetrischen Lagen ausgelenkt. Dieser nunmehr unsymmetrische Zustand wurde ebenfalls konvergiert und anschließend für die weitere Rechnung auch die Richtung der magnetischen Moment freigegeben. Bei den anschließenden Iterationen werden dann die Richtungen selbstkonsistent variiert wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben.
Um die Relaxation zügig durchführen zu können, wird sie zuerst mit einer relativ geringen Zahl an $k$-Punkten durchgeführt (hier 64 $k$-Punkte im irreduziblen Teil der Brillouinzone, d.h. $\frac{1}{8}$ der gesamten Brillouinzone). Für die Änderung der Ladungsdichte wird dabei nur lineare Mischung der Ladungsdichten (3.51) verwen-

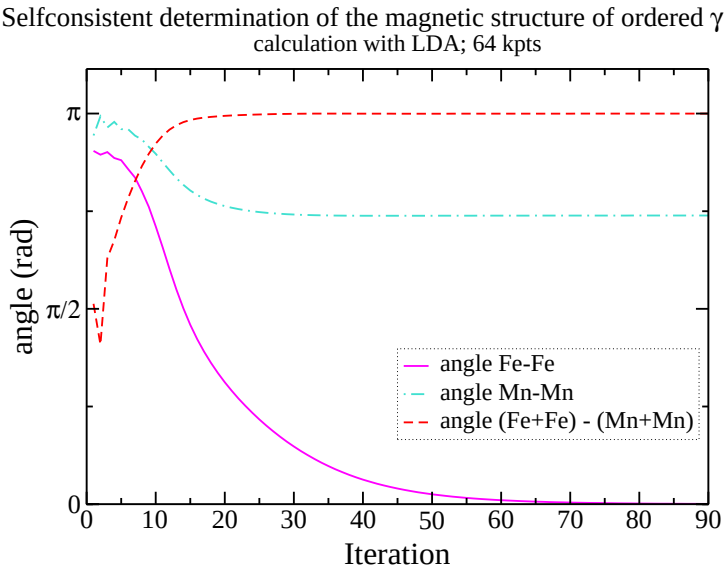



Abbildung 5.1: Evolution der Orientierungen in Abhängigkeit von der Anzahl der Iterationen. Aufgetragen sind die Winkel zwischen den Momenten der Fe- und Manganatome in der gewählten Einheitszelle jeweils untereinander, sowie der Winkel zwischen den Richtungen der addierten Momente der jeweiligen Atomsorte, d.h. $\arccos(\frac{(\boldsymbol{m}_{\mathrm{Fe}_1}+\boldsymbol{m}_{\mathrm{Fe}_1})\cdot(\boldsymbol{m}_{\mathrm{Mn}_1}+\boldsymbol{m}_{\mathrm{Mn}_1})}{|\boldsymbol{m}_{\mathrm{Fe}_1}+\boldsymbol{m}_{\mathrm{Fe}_1}|\cdot|\boldsymbol{m}_{\mathrm{Mn}_1}+\boldsymbol{m}_{\mathrm{Mn}_1}|})$

det. Nach dem Verschwinden der senkrechten Momente wird die Ladungsdichte mit einem höheren $k$-Punktsatz (512 $k$-Punkte) bei fester Winkelkonfiguration konvergiert. Die betragsmäßig kleinen senkrechten Momente, die nach diesem Vorgang auftreten, werden wiederum durch Freigeben der Quantisierungsachsen ausgelöscht, wozu jetzt nur noch wenige Iterationen nötig sind. Die Evolution der Winkel für die Relaxation kann dabei in Abb. 5.1 verfolgt werden.

Es ist deutlich zu erkennen, daß bereits nach etwa 50 Iterationen die magnetische Struktur weitgehend konvergiert ist. Nach Erhöhung der Zahl der $k$-Punkte traten wieder Momente senkrecht zur Quantisierungsachse auf, diese konnten jedoch innerhalb von weniger als zehn Iterationen wiederum minimiert werden. Die final ermittelte Struktur hat folgendes Aussehen (siehe Abb. 5: Die magnetischen Momente der Eisenatome sind parallel ausgerichtet und die Mn-Atome sind in einem Winkel von $136.3^0$ zueinander orientiert, wobei die Addition der beiden Mn-Momente genau entgegengesetzt den Fe-Momenten weist. Die Momente der Fe-Atome betragen dabei 1.56 $\mu_B$ und die der Mn-Atome 2.40 $\mu_B$. Insgesamt ist demzufolge eine Nettomagnetisierung von 0.34 $\mu_B$/Atom vorhanden. Eine ganz ähnliche Struktur wurde

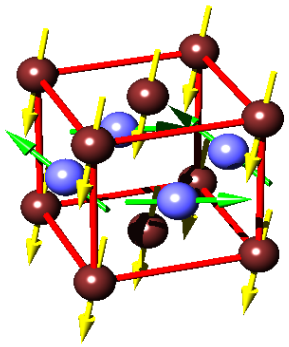


Abbildung 5.2: relaxierte Spinstruktur für FeMn: die magnetischen Momente der Eisenatome sind parallel, die Mn-Atome sind in einem Winkel von $136.3^0$ zueinander orientiert, wobei die Addition der beiden Mn-Momente genau entgegengesetzt den Fe-Momenten weist

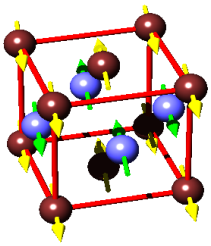
vor kurzem von Spišák und Hafner gefunden [33]: Auch hier wurde die magnetische Struktur selbstkonsistent in einer fcc-Einheitszelle bestimmt. Ergebnis war, daß die niedrigste Energie durch eine ferromagnetische Anordnung der Eisenatome und entgegengestzte Ausrichtung der Manganatome erreicht wurde, wobei die Manganatome ebenfalls nichtkollinear angeordnet sind: sie bilden einen Winkel von $128^0$.
Außerdem wurden zum Vergleich noch mehrere andere Strukturen berechnet:

- Zwei single-$q$ artige Strukturen (Abb. 5.3: die $z$-Richtung auf der einen sowie die $x$- und $y$-Richtung auf der anderen Seite sind für die zugrundegelegte geordnete Legierung des CuAu Typs nicht mehr äquivalent. Aus diesem Grunde sind Spinspiralen entlang der $z$- und der $x$- bzw. $y$-Richtung nicht mehr entartet.

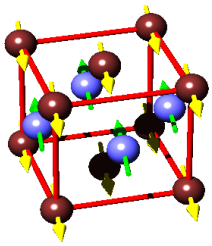
- Linearkombinationen aus obigen single-$q$ Zuständen: double-$q$ Struktur aus in $x$- und in $y$-Richtung laufender Spinspirale, double-$q$ Zustand aus in $x$- und $z$-Richtung laufender Spirale sowie Linearkombination aus allen drei möglichen single-$q$ Zuständen (siehe Abb. 5). Von Kübler *et al* wurde das Energieminimum für die erste Struktur gefunden.

Der ferromagnetische Zustand konnte nicht konvergiert werden, dieser Zustand ist also energetisch sehr ungünstig. Die single-$q$ Strukturen sind insofern keine reinen single-$q$ Strukturen wie sie in Abschnitt 2.2.3 eingeführt wurden, da auch die Größe des Spins variiert. Z.B. kann die untenstehende Spinstruktur 5.3 für Spins der Größe $M_{Fe}$ bzw. $M_{Mn}$ mathematisch folgendermaßen dargestellt werden:

$$\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}) = M_0 + \Delta \cdot \cos(\frac{\pi}{a}x)\boldsymbol{e} \quad \Delta = \frac{M_{Fe} + M_{Mn}}{2}\ ,\ M_0 = \frac{M_{Mn} - M_{Fe}}{2} \tag{5.1}$$

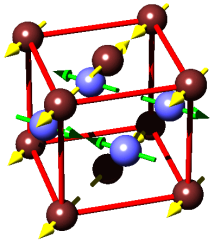


a)

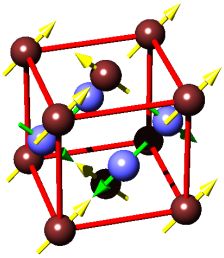


b)

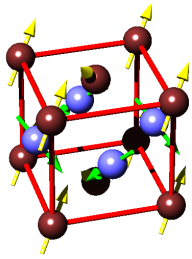
Abbildung 5.3: single-$q$ artige Strukturen: a) ist gekennzeichnet durch einen Wellenvektor $q_x = \frac{\pi}{a}\boldsymbol{e}_x$ und b) durch $q_z = \frac{\pi}{a}\boldsymbol{e}_z$. In a) koppeln die unmittelbar benachbarten gleichartigen Atome antiparallel, in b) koppeln die nächsten verschiedenartigen Nachbarn antiparallel



a)



b)



c)

Abbildung 5.4: mögliche double-$q$ artige Strukturen aus den single-$q$ artigen Strukturen in Abb. 5.3: double-$q_{xy}$ (a), double-$q_{xz}$ (b) und triple-$q$ (c) Struktur. Die double-$q_{xy}$ Struktur war von Kübler *et al* als Grundzustand erhalten worden mit den magnetischen Momenten: für Eisen (braun) 1.41 $\mu_B$ und für Mangan (blau) 2.09 $\mu_B$

Die Struktur besitzt in ihrer spektralen Darstellung also auch einen Anteil für $q = 0$ und ist deshalb strenggenommen keine single-$q$ Struktur wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Vielmehr handelt es sich um *ferri*magnetische Strukturen. Die Energien und Moment der verglichenen Konfigurationen sind in Abb. 5.1 zusammengefaßt. Zu verstehen ist die schließlich erhaltene Struktur wiederum mit Hilfe des Heisenbergmodells. Hierfür werden zunächst folgende Annahmen gemacht: Offensichtlich besitzen die Fe-Atome eine starke Tendenz untereinander parallel, d.h. ferromagnetisch, zu koppeln. Somit können die Maganatome in einer ersten groben Näherung als zweidimensionales quadratisches Gitter in einem effektiven äußeren Magnetfeld verstanden werden. Somit muß der Abschnitt 4 diskutierte Modellhamiltonian um ein äußeres Magnetfeld erweitert werden, was im folgenden Abschnitt geschieht. Die

Wechselwirkung der Manganatome untereinader soll dabei als *isotrop* angenommen werden.

## 5.1 Einfluß eines äußeren Magnetfelds auf magnetische Strukturen

Die möglichen magnetischen Konfigurationen für ein klassisches Spinsystem mit Momenten gleichen Betrages werden modifiziert, falls ein äußeres Magnetfeld vorhanden ist. Ein solches Magnetfeld kann entweder künstlich angelegt werden oder durch magnetisierte Atome in der Umgebung vorhanden sein. Das äußere Magnetfeld $\boldsymbol{B}$ ist im letzteren Fall ein *effektives* Magnetfeld: Die Wechselwirkung mit umgebenden Atomen hängt wiederum von der Austauschwechselwirkung $J$ mit diesen Atomen ab, so daß gilt: $\boldsymbol{B} = J \cdot \boldsymbol{M}$. Dabei ist $\boldsymbol{M}$ die Magnetisierung eines Umgebungsatoms. Der effektive Heisenberg–Hamiltonian lautet also:

$$H = -2 \sum_{n,m} J(\boldsymbol{R_n} - \boldsymbol{R_m}) \cdot \boldsymbol{S_n} \boldsymbol{S_m} - \boldsymbol{B} \sum_{n} \boldsymbol{S_n} \tag{5.2}$$

$J(\boldsymbol{R_n} - \boldsymbol{R_m})$ ist dabei wieder symmetrisch, d.h. $J(\boldsymbol{R_n} - \boldsymbol{R_m}) = J(\boldsymbol{R_m} - \boldsymbol{R_n})$. Broughton und Mullin [34] erweiterten die Arbeiten von Luttinger und Tisza [8] für den Fall eines von anliegenden Magnetfelds. Es wird vorgegangen wie in Abschnitt 4: (5.2) wird wiederum im reziproken Raum dargestellt. Die Energie pro Atom wird jetzt gegenüber (2.49) modifiziert zu:

$$H = -\sum_{\boldsymbol{q}} \left( 2J(\boldsymbol{q}) \; \boldsymbol{S_q} \cdot \boldsymbol{S_{-q}} - \boldsymbol{B} \delta_{\boldsymbol{q}0} \; \boldsymbol{S_q} \right) \tag{5.3}$$

Diese Gleichung wird von den möglichen Spinstrukturen minimiert, wobei an die Spins $\boldsymbol{S_n}$ wiederum zuerst nur die schwache Nebenbedingung (2.52) gestellt wird. Die Lösung von (5.3) soll hier im Detail nachvollzogen werden: (2.52) wird durch einen Lagrangeparameter $\lambda$ berücksichtigt. Somit lautet die Minimalbedingung für die Spinstruktur $\boldsymbol{S_n}$ bzw. $\boldsymbol{S_q}$ unter der Nebenbedingung (2.51):

$$(J(\boldsymbol{q}) - \lambda)\boldsymbol{S_q} + \frac{1}{2\sqrt{N}} \boldsymbol{B} \delta_{\boldsymbol{q}0} = 0 \tag{5.4}$$

Multiplikation dieser Gleichung mit $\boldsymbol{S_q}^*$ und Summation über $\boldsymbol{q}$ ergibt:

$$H = -\lambda N S^2 - \frac{1}{2\sqrt{N}} \boldsymbol{B} \sum_{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{S_q}^* \tag{5.5}$$

Die Richtung des Magnetfelds sei die $z$–Richtung. Somit lautet das zu lösende Gleichungssystem inklusive der Nebenbedingung für die einzelnen Vektorkomponenten:

$$(J(\boldsymbol{q}) - \lambda) S_{x\boldsymbol{q}} = 0 \tag{5.6a}$$

$$(J(\boldsymbol{q}) - \lambda) S_{y\boldsymbol{q}} = 0 \tag{5.6b}$$

$$(J(\boldsymbol{q}) - \lambda) S_{z\boldsymbol{q}} - \frac{1}{2\sqrt{N}} B \delta_{\boldsymbol{q}0} = 0 \tag{5.6c}$$

$$NS^2 = \sum_{\boldsymbol{q}} (S_{x\boldsymbol{q}} S_{x-\boldsymbol{q}} + S_{y\boldsymbol{q}} S_{y-\boldsymbol{q}} + S_{z\boldsymbol{q}} S_{z-\boldsymbol{q}}) \tag{5.6d}$$

Für die Austauschkonstanten $J(\boldsymbol{q})$ soll der Einfachheit halber zunächst angenommen werden, sie seien nicht entartet. Dieses Gleichungssystem kann enthält auch „unphysikalische“ Lösungen, die nicht die „scharfe“ Nebenbedingung (2.51 für die *einzelnen* Spins erfüllen. Eine mögliche *physikalische* Lösung des Gleichungssystems ist $S_{x\boldsymbol{q}} = S_{y\boldsymbol{q}} = 0$ für alle $\boldsymbol{q}$, $\lambda = \pm\frac{B}{2S} + J(0)$ und $S_z 0 = \pm\sqrt{N}S$. Dabei erfüllt die Lösung $S_z 0 = +\sqrt{N}S$ die Bedingungen eines Minimums und entspricht dem paramagnetischen Zustand, da die Energie proportional $B$ ist, wie Einsetzen von $\lambda$ in (5.5) verdeutlicht.
Eine andere Lösung ist für Stoffe mit größeren Wechselwirkungen untereinander, d.h. größeren Austauschwechselwirkungen $J(\boldsymbol{q})$ interessanter:
Für $S_{x\boldsymbol{q}} \neq 0$ und $S_{y\boldsymbol{q}} \neq 0$ muß gelten:

$$\lambda = J(\boldsymbol{q}) = J(\boldsymbol{q}_0) \tag{5.7}$$

Der Wert $\boldsymbol{q}_0$ entspricht dabei dem Wellenvektor für die magnetische Struktur *ohne* Vorliegen eines Magnetfelds. $\boldsymbol{q}_0$ wird also wiederum dadurch bestimmt, daß es $J(\boldsymbol{q})$ minimiert.
Es ergibt sich für $S_{z\boldsymbol{q}}$:

$$S_{z\boldsymbol{q}} = \frac{B}{2(J(\boldsymbol{q}_0) - J(0))} \delta_{\boldsymbol{q}0} \tag{5.8}$$

Als Lösung von (5.6) wäre zwar auch eine Lösung $S_{z\boldsymbol{q}} \sim \delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_0}$ möglich, doch besitzt obige Lösung stets eine global niedrigere Lösung. Für die anderen Komponenetn ergibt sich (bis auf einen Phasenfaktor):

$$S_{x\boldsymbol{q}} = \sqrt{S^2 - \frac{B^2}{4(J(\boldsymbol{q}_0) - J(0))^2}}\, \delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_0} \quad \wedge \quad S_{y\boldsymbol{q}} = iS_{x\boldsymbol{q}} \tag{5.9}$$

In der $x--y$ Ebene liegt also wie im ungestörten Fall eine Spinspirale vor. Der „Radius“ dieser Spirale ist gegenüber dem ungestörten Fall um $|\frac{B}{2(J(\boldsymbol{q}_0)-J(0))}|$ verkleinert. Die beiden diskutierten Lösungen lassen sich anschaulich leicht verstehen. Im ungestörten Fall, d.h. ohne Vorliegen eines äußeren Felds, liegt – wie in Abschnitt 2.2.3 gezeigt – eine Spinspirale mit dem Wellenvektor $\boldsymbol{q}_0$ vor. Die Orientierung der Spins ist dabei im Falle des hier diskutierten *isotropen* Heisenbergmodells willkürlich. Wird ein Feld angelegt, ist die magnetische Struktur in der Ebene *senkrecht* zur Feldrichtung ist weiterhin eine Spirale beschrieben durch $\boldsymbol{q}_0$, in Richtung des Feldes jedoch ist die Struktur ferromagnetisch — insgesamt liegt also i.A. ein *ferri*magnetischer Grundzustand vor. Diese Struktur wird instabil, wenn die Feldstärke einen kritischen Wert $|B| = |2S(J(\boldsymbol{q}_0) - J(0)|$ überschreitet, wie aus (5.9) ersichtlich ist. Nach Überschreiten dieser kritischen Feldstärke geht das System in den paramagnetischen Zustand über. Dieses Verhalten wird in Fig. illustriert.

## 5.2 Ungeordnete FeMn Legierung

Allerdings handelt es sich bei den eben ausgeführten Rechnungen wie erwähnt um geordnete FeMn Legierungen. In der Natur existiert FeMn jedoch nur als ungeordnete Legierung. Eine Möglichkeit, wenn auch nur eine sehr grobe Näherung, ungeordnete Legierungen zu berechnen, besteht darin, ein homogenes Material mit einer fraktionalen Ordnungszahl zu behandeln: Es wird also mit einer Ordnungszahl $Z_{eff} = x_1 Z_1 + x_2 Z_2$ gerechnet, also hier $Z_{eff} = \frac{1}{2} Z_{\mathrm{Fe}} + \frac{1}{2} Z_{\mathrm{Mn}} = 25.5$. Für diese Konfiguration wurden folgende Zustände berücksichtigt: der single-$q$ Zustand (siehe Abb. 7.1.1a), der double-$q$ und der triple-$q$ Zustand (siehe Abb. 7.1.1b bzw. c ) sowie die ferromagnetische Anordnung.

## 5.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Abschnitt wurde die in Abschnitt 3.2.4 beschriebene Methode zur selbstkonsistenten magnetischen Strukturbestimmung für eine geordnete Legierung angewendet. Dabei ergab sich ein kollinearer Grundzustand. Die Konvergenz der Struktur konnte dabei in wenigen Iterationen erreicht werden. Die erhaltenene Struktur kann mit dem klassischen zweidimensionalen Heisenbergmodell unter Einfluß eines äußeren Magnetfelds erklärt werden.
In der Natur kommt allerdings FeMn nur als ungeordnete Legierung vor. Als Ver-

such der rechnerischen Behandlung, wurde diese Legierung versucht als Element mit der gebrochenen Kernladungszahl 25.5 zu behandeln. Eine selbstkonsistente Strukturbestimmung wie im Falle der geordneten Legierung scheiterte, es konnte keine deutliche Evolution der Richtungen der Momente beobachtet werden. Ein möglicher Grund hierfür könnte die fehlende Anisotropie der chemischen Struktur sein – im Falle der geordneten Legierung hat möglicherweise die schichtweise Ordnung den Konvergenzprozeß positiv beeinflußt. Unter den betrachteten magnetischen Konfigurationen dieses „Elements“ mit $Z = 25.5$ besitzt eine kollineare antiferromagnetische Struktur die niedrigste Energie.

| Konfiguration | Energie | $\text{Moment}_{\text{Fe}}$ | $\text{Moment}_{\text{Mn}}$ |
|---|---|---|---|
| single-$q_x$ | 101.01 | 1.50 | 2.16 |
| single-$q_z$ | 125.91 | 1.71 | 1.80 |
| double-$q_{xy}$ | 16.07 | 1.73 | 2.17 |
| double-$q_{xz}$ | 29.78 | 1.76 | 2.01 |
| triple-$q$ | 32.17 | 1.80 | 2.06 |
| relaxiert | 0 | 1.56 | 2.40 |

Tabelle 5.1: Energien in meV/Atom und magnetische Momente in $\mu_B$ der verglichenen magnetischen Konfigurationen für geordnete FeMn-Legierungen

| Konfiguration | Energie | Moment |
|---|---|---|
| ferro | 149.79 | 0.85 |
| single-$q$ | 0 | 1.94 |
| double-$q$ | 11.07 | 2.04 |
| triple-$q$ | 12.26 | 2.08 |

Tabelle 5.2: Energie verglichenen magnetischen Strukturen in meV/Atom der für ein fiktives Element der Ordnungszahl 25.5 sowie die magnetischen Momente in $\mu_B$

# Kapitel 6

# geordnete Legierung $Au_2Mn$

Die Legierung $Au_2Mn$ ist eine *geordnete* Legierung bestehend aus vier Gold- und zwei Manganatomen pro Einheitszelle. Die Einheitszelle ist in Abb. 6.1 abgebildet. [35]. Für diese Legierung wurde mittels Neutronenstreuung die magnetische Struktur bestimmt [35]. Ergebnis dieser Untersuchungen war es, daß die Manganatome sich zu einer Spinspirale anordnen. Diese Spinspirale verläuft in Richtung der $z$-Achse, wobei sich die Richtungen der Spins von Lage zu Lage um $51^0$ drehen, was einem Wellenvektor von $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{c} \cdot 0.283\boldsymbol{e}_z$ entspricht. Dieser experimentelle Befund kann innerhalb des klassischen Heisenbergmodells verstanden werden.

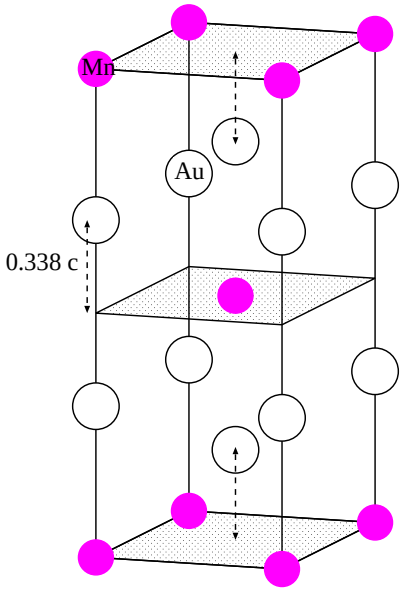



Abbildung 6.1: Kristallstruktur von $Au_2Mn$: Die Symmetriegruppe ist $D_{4h}^{17}$, das $c/a$-Verhältnis beträgt 2.599. Die experimetell ermittelte Gitterkonstante $a$ bträgt 6.366 a.u. .

## 6.1 Behandlung im klassischen Heisenbergmodell

Wie erläutert muß zur Bestimmung der möglichen magnetischen Konfigurationen die Fouriertransformation der Austauschkonstanten berechnet werden. Um hier insbesondere die Kopplung der verschiedenen (001)-Ebenen zu berücksichtigen, müssen sehr viele Nachbarn $i$ berücksichtigt werden. Hier soll bei der Entwicklung nach Nachbarwechselwirkungen zumindest die Wechselwirkung mit einem Nachbarn aus der übernächsten (001)-Ebene berücksichtigt werden. Die Fouriertranformation hat folgendes Aussehen (mit $a = 1$) :

$$\begin{aligned}\sum_i J_i e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{R}_i} = {} & J_1\big(\cos(q_x)+\cos(q_y)\big) + J_2(\cos(q_x+q_y)+\cos(q_x-q_y)) + \\ & J_4\big(\cos(2q_x)+\cos(2q_y)\big) + \\ & J_3\big(\cos(\tfrac{1}{2}(q_x+q_y+\tfrac{c}{a}q_z))+\cos(\tfrac{1}{2}(q_x-q_y+\tfrac{c}{a}q_z)) + \\ & \cos(\tfrac{1}{2}(-q_x+q_y+\tfrac{c}{a}q_z))+\cos(\tfrac{1}{2}(-q_x-q_y+\tfrac{c}{a}q_z))\big) + \\ & J_5\big(\cos(\tfrac{1}{2}(q_x+3q_y+\tfrac{c}{a}q_z))+\cos(\tfrac{1}{2}(q_x-3q_y+\tfrac{c}{a}q_z)) \\ & +\cos(\tfrac{1}{2}(3q_x+q_y+\tfrac{c}{a}q_z))+\cos(\tfrac{1}{2}(-3q_x+q_y+\tfrac{c}{a}q_z)) \\ & +\cos(\tfrac{1}{2}(-q_x+3q_y+\tfrac{c}{a}q_z))+\cos(\tfrac{1}{2}(-q_x-3q_y+\tfrac{c}{a}q_z)) \\ & +\cos(\tfrac{1}{2}(3q_x-q_y+\tfrac{c}{a}q_z))+\cos(\tfrac{1}{2}(-3q_x-q_y+\tfrac{c}{a}q_z)) + \\ & J_6\cos(\tfrac{c}{a}q_z)\end{aligned} \tag{6.1}$$

Da der Kristall nicht isotrop ist, ist es keineswegs zu erwarten, daß die höheren Nachbarwechselwirkungen geringe Beiträge liefern, d.h. insbesondere kann z.B. $J_3$ sehr viel größer als $J_1$ oder $J_2$ sein. Die für (6.1) möglichen Minima sind:

- ferromagnetisch $\boldsymbol{q} = (0,0,0)$
- kollinear antiferromagnetisch AFI $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(0,0,\frac{a}{c})$
- helikal antiferromagnetisch $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(0,0,\arccos(-\frac{J_3+2J_5}{J_6})$
- kollinear antiferromagnetisch AFII $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$
- kollinear antiferromagnetisch AFIII $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2},0,0)$ bzw. $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2},0,0)$

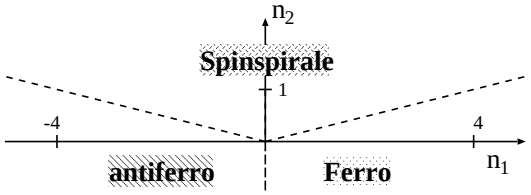



Abbildung 6.2: Phasendiagramm für mögliche Spinspiralen in $Au_2Mn$. inkommensurable Spinspiralen sind nur möglich, falls $n_2 > 0$ und $|\frac{n_2}{n_1}| > \frac{1}{4}$

Würde man in die Betrachtung noch Wechselwirkungen mit überübernächsten Nachbarebenen miteinbeziehen, so müßten noch Spinspiralen mit $\boldsymbol{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,Q_z)$, $\frac{\pi}{a}(0,1,Q_z)$ oder $\frac{\pi}{a}(1,0,Q_z)$ miteinbezogen werden, was hier jedoch nicht geschehen soll. Nimmt man eine starke Kopplung entlang der $z$-Achse oder eine rein ferromagnetische Kopplung innerhalb der $z = const.$ Ebenen an, so sind die ersten drei Fälle möglich. Diese Strukturen läßt sich beschreiben mit einem Wellenvektor $\boldsymbol{q} = 2\pi(0,0,Q_z)$. Die Energie läßt sich für diese Strukturen schreiben als:

$$\begin{aligned} E(Q_z) &= -(4J_3 + 8J_5)\cos(\pi \cdot Q_z) - J_6 \cos(2\pi \cdot Q_z) \\ &= -n_1 \cos(\pi \cdot Q_z) - n_2 \cos(2\pi \cdot Q_z) \end{aligned} \tag{6.2}$$

In Abhängigkeit von $n_1$ und $n_2$ sind folgende Lösungen stabil:

**ferromagnetisch** : $Q_z = 0$ für $n_1 > 0$ und $|\frac{n_2}{n_1}| < \frac{1}{4}$.

**AFI** $Q_z = 1$: für $n_1 < 0$ und $|\frac{n_2}{n_1}| < \frac{1}{4}$.

**helikal antiferromagnetisch** : $Q_z = \frac{1}{\pi}\arccos(-\frac{n_1}{4n_2})$ für $n_2 > 0$ und $|\frac{n_2}{n_1}| > \frac{1}{4}$

Das sich aus diesen Stabilitätsbedingungen ergebende Phasendiagramm ist in Abb. 6.2 zkizziert.

## 6.2 Ergebnisse

Ergebnis der Berechnung des Spiralspektrums entlang der Symmetrielinie $\Gamma$–$X$ der Brillouinzone ergibt das in Abb. 6.3 dargestellte Ergebnis: Es ist zu erkennen, daß die berechneten Werte sich bemerkenswert gut mit einem Fit gemäß (6.2) beschreiben läßt. Doch tritt die niedrigste Energie tritt nach diesen Berechnungen sowohl bei Verwendung des GGA-Funktionals wie auch des LDA-Funktionals nicht für den experimentell beobachteten $q$-Wert von 0.2833 auf sondern für den ferromagnetischen Zustand. Die magnetischen Momente sind für die verschiedenen $q$-Werte weitgehend konstant. Es ist nur ein leichter Anstieg der Mn-Momente von 3.77 $\mu_B$ bei $\boldsymbol{q} = 0$

auf 3.85 $\mu_B$ bei $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1.0)$ zu beobachten.
Aus den LDA-Daten läßt sich folgendes entnehmen: Im Phasenraum 6.2 wird mit $n_1 = -1.714$ und $n_2 = 0.381$, wie aus den Fitparametern in Abb. 6.3 (oben) zu entnehmen ist, der ferromagnetische Zustand realisiert; das Verhältnis $|\frac{n_1}{n_2}|$ beträgt etwa 4.5, liegt damit also dicht am Bereich, für den die inkommensurablen Spispiralen stabilisiert werden. Um die experimentelle gemessene Spinspirale zu erhalten müßte gelten: $\frac{n_1}{n_2} = 3.84$.
Die Verwendung des GGA-Funktionals führt zu keinerlei Verbesserung der Ergebnisse wie Abb. 6.3 (unten) deutlich macht. Das Verhältnis $|\frac{n_1}{n_2}|$ beträgt in diesem Fall etwa 4.9, d.h. das Ergebnis ist sogar eher weiter entfernt vom experimentellen Befund.
Die Annahme, daß die Mn-Atome in den jeweiligen Ebenen untereinander ferromagnetisch koppeln, scheint aufgrund der Berechnungen in Abschnitt 4 zunächst nicht unbedingt plausibel. Für eine freitragende Mn-Monolage in quadratischer Geometrie mit der Kantenlänge von 6.366 a.u. sollte sich eine $c(2 \times 2)$ antiferromagnetische Struktur ergeben, wobei der Energieunterschied jedoch klein ist – er beträgt etwa 3.7 meV. Im Falle der geordneten Legierung würde eine schachbrettartige Struktur in den Ebenen $z = const.$ für einen $q$-Vektor von $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ auftreten, also für Struktur AFII. Diese Struktur besitzt jedoch eine um 6.28 mHrt/Mn-Atom höhere Energie, so daß die Wechselwirkung im Falle der Legierung offensichtlich deutlich anders ist, als für freitragende Monolagen. Eine Erklärung, ist daß durch die Bindungen mit den umliegenden Goldatomen die Wellenfunktionen der Manganatome so stark verändert werden, daß die direkte Wechselwirkung[1] zwischen den Manganatomen so völlig verändert wird. Eine andere Erklärung ist, daß die Wechselwirkung der Mn-Atome zu einem größeren Anteil durch die umliegenden Goldatome *vermittelt* wird, daß die Kopplung der Manganatome also durch die RKKY-Wechselwirkung oder Superaustausch unter Einbeziehung der Goldatome bestimmt wird. Um den starken Einfluß der Goldatome auf die magnetische Struktur der vor allem an den Mn-Atomen lokalisierten magnetischen Momente deutlich zu machen, wurde eine Spiralrechnung für einen Mn fct-Kristall mit den Ausmaßen von Abb. 6.1 durchgeführt, d.h. *ohne* dazwischenliegende Goldatome.
Der starke Einfluß der Au-Atome auf den Magnetismus würde auch erklären, warum die experimentell gefundene Spinspirale in den vorliegenden Rechnungen nicht erhalten wird:
In den vorliegenden Rechnungen wird die Spin-Bahnwechselwirkung nicht berück-

[1] d.h. durch direkten Austausch und direkten Transfer der an den Manganatomen lokalisierten1536 Elektronen, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben

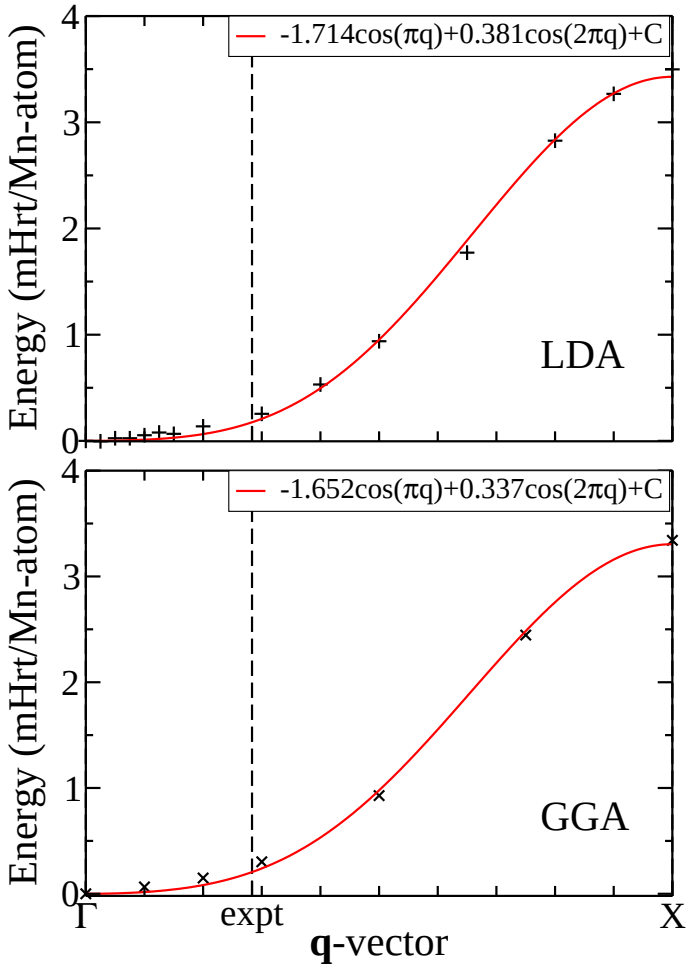



Abbildung 6.3: Berechnete Energie einer Spinspirale in $MnAu_2$ in Abhängigkeit vom Wellenvektor entlang der $\Gamma$–$X$ Linie. Die Rechnungen wurden mit $16 \times 16 \times 6$ $k$-Punkten in der gesamten Brillouinzone und dem von Moruzzi *et al* entwickelten LDA Austausch-Korrelationsfunktional [36] bzw. dem GGA-Funktional von Perdew und Wang [5] durchgeführt. Das experimentell erwartete Minimum für $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0.2833)$ ist durch die gestrichelte Linie eingezeichnet.

sichtigt, da sonst das verallgemeinterte Blochtheorem nicht angewandt werden kann. Um die Au-Atome akkurat zu behandeln, ist es jedoch notwendig die Elektronen relativistisch zu behandeln, da die Kernladungszahl hoch ist.

# Kapitel 7

# Eisen auf Cu-Substrat

Eisen ist ein der Menschheit seit langem bekanntes Metall. Doch birgt es weiterhin einige Probleme, die der Beantwortung harren.
Im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen ist die Metallstruktur von Fe bei tiefen Temperaturen und auch bei Zimmertemperaturen nicht dichtest gepackt, also hcp oder fcc, sondern es besitzt ein kubisch innenzentriertes Gitter. Erst oberhalb von 1184 K liegt Eisen in kubisch-flächenzentrierter Form vor ($\gamma$-Fe). Etwas unterhalb dieser Temperatur, bei 1044 K, geht $\alpha$-Eisen vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand über um oberhalb von 1406 K wiederum in den (paramagnetischen) bcc-Zustand überzugehen. Die enge Verknüpfung dieser drei Übergänge wurde bereits von Zener klar herausgestellt [37]. Das Auftreten von Ferromagnetismus und der bcc-Kristallstruktur von Fe bei niedrigen Temperaturen sind also unmittelbar miteinander korrelliert.
Theoretisch konnte der Grundzustand des Eisens durch die Dichtefunktionaltheorie begründet werden. Im Rahmen der LSDA ergibt sich als Grundzustand zwar paramagnetisches fcc-Eisen [38], doch bei Verwendung des GGA-Funktionals besitzt ferromagnetisches $\alpha$-Eisen die niedrigste Energie [39].
Durch die inzwischen gegebenen Möglichkeiten der Probenprparation, ist jedoch das Interesse an fcc-Eisen bei *tiefen Temperaturen* groß. Es ist heute möglich, atomar dünne Filme auf Substraten herzustellen. Innerhalb dieser dünnen fcc-Filme besteht die Möglichkeit, die im Bulk metastabile Phase des fcc-Eisens herzustellen und zu untersuchen. Eine andere Möglichkeit $\gamma$-Eisen zu stabilisieren, ist der Einschluß von kleinen Eisen-Clustern in fcc-Metallen. Als Substrat wird in beiden Fällen meist Kupfer als Substrat verwendet, da das Volumen pro Atom in Cu und $\alpha$-Fe ähnlich

ist. Das atomare Volumen von fcc- und bcc-Phase ist gleich, falls gilt:

$$\frac{a_\gamma^3}{4} = \frac{a_\alpha^3}{2} \qquad \Rightarrow \qquad a_\gamma = \sqrt[3]{2} a_\alpha \quad , \tag{7.1}$$

was für Cu erfüllt ist, da $a_{Fe} = 5.42$a.u., d.h. $\sqrt[3]{2} a_{Fe} = 6.83$a.u., und $a_{Cu} = 6.83$a.u.. Parallel dazu sind die Rechenleistungen moderner Rechner in den letzten Jahren enorm gewachsen, so daß die Möglichkeiten zur numerischen Untersuchung dieser Probleme in immer größerem Umfange gegeben sind.
In diesem Kapitel sollen nun zuerst der Magnetismus von $\gamma$-Fe im Volumen diskutiert werden, der daran anschließende soll Teil soll sich mit atomar dünnen Fe-Filmen auf Cu(100)-Oberflächen befassen. Als Grundlage für das Verständnis des Magnetismus' in Volumen-$\gamma$-Fe sollen jedoch zuerst die möglichen magnetischen Strukturen mit Hilfe des klassischen Heisenbergmodells erläutert werden.

## 7.1 Magnetismus in $\gamma$-Fe

### 7.1.1 klassisches Heisenbergmodell für fcc-Gitter

Wie im Abschnitt 2.2.3 beschrieben, muß im klassischen Heisenbergmodell die Fouriertransformierte der Austauschkonstante $J(\boldsymbol{R_n} - \boldsymbol{R_m})$ (2.49) minimiert werden. Für fcc-Gitter ist dies insofern besonders interessant im Falle antiferromagnetischer Ordnung, als es zu sog. magnetischer Frustration kommt: Es ist beim fcc-Gitter nicht möglich, die magnetischen Momente so anzuordnen, daß zueinander benachbart liegende Momente stets antiparallel ausgerichtet sind, im Gegensatz etwa zum bcc-Gitter. Im Falle magnetischer Frustration treten im klassischen Heisenbergmodell stets *entartete* antiferromagnetische Spinstrukturen auf [10].
Der Ausdruck

$$\sum_{\boldsymbol{n}} J(\boldsymbol{R_n} - \boldsymbol{R_m}) e^{-i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{R_n} - \boldsymbol{R_m})} \tag{7.2}$$

muß berechnet werden, wobei für die praktische Untersuchung nur eine begrenzte Anzahl an Nachbarwechselwirkungen berücksichtigt werden kann. Beschränkt man sich nicht nur auf die Wechselwirkung nächster Nachbarn, sondern berücksichtigt auch übernächste, so wird (7.2) minimiert durch an Hochsymmetriepunkten (Fig. 7.1.1) liegenden $\boldsymbol{q}$-Werte [40]. Welche dieser möglichen Minima realisiert wird, hängt von der Größe der Wechselwirkungskonstanten ab (angeben ?!) [40, 41].
Setzt man für die Gitterkonstante $a = 1$, so sind diese möglichen Minima im einzelnen:

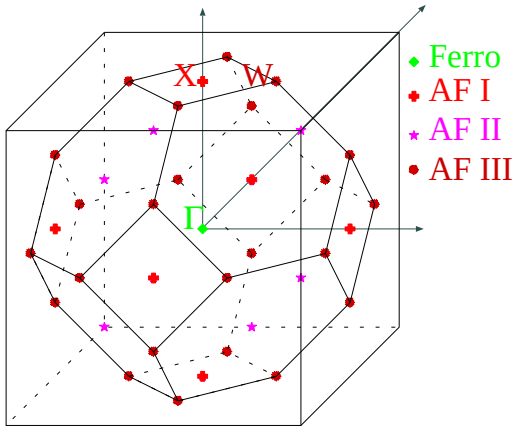



Abbildung 7.1: fcc-Brillouin-Zone mit möglichen Minima von $J(\boldsymbol{q})$, die an Hochsymmetriepunkten der Brillouin-Zone lokalisiert sind

$\boldsymbol{q} = (0,0,0)$ ferromagnetischer Grundzustand
Die zurück in den Realraum transformierte Spinstruktur besteht aus parallel angeordneten Spins.

$\boldsymbol{q} = (\pi,0,0),(0,\pi,0),(0,0,\pi)$ „erster Art“ antiferromagnetisch (AFI)
Die drei $\boldsymbol{q}$-Vektoren sind energetisch entartet. Ein single-$\boldsymbol{q}$ Zustand, d.h. ein Zustand, dessen Spektrum nur aus einem der $\boldsymbol{q}$-Vektoren besteht, hat dabei das Aussehen wie in Abb. 7.1.1 a) gezeigt.
Linearkombinationen sind z.B. der sog. double-$\boldsymbol{q}$ Zustand $\boldsymbol{s}_{\boldsymbol{n}\,double-q} = \frac{1}{\sqrt{2}}\boldsymbol{e}_1 \exp(i\boldsymbol{q}_1\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}}) + \frac{1}{\sqrt{2}}\boldsymbol{e}_2 \exp(i\boldsymbol{q}_2\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}})$, der aus einer symmetrischen Kombination zweier der entarteten $\boldsymbol{q}$-Vektoren besteht (Abb. 7.1.1 b) ) oder der sog. triple-$\boldsymbol{q}$ Zustand $\boldsymbol{s}_{\boldsymbol{n}\,triple-q} = \frac{1}{\sqrt{3}}\boldsymbol{e}_1 \exp(i\boldsymbol{q}_1\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}}) + \frac{1}{\sqrt{3}}\boldsymbol{e}_2 \exp(i\boldsymbol{q}_2\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}}) + \frac{1}{\sqrt{3}}\boldsymbol{e}_3 \exp(i\boldsymbol{q}_3\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}})$ (Abb. 7.1.1 c) ).

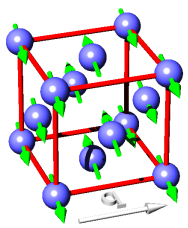
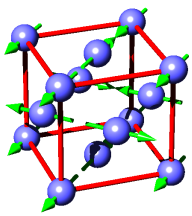
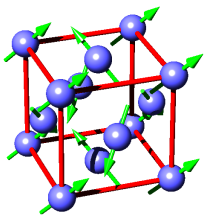

a)

b)

c)

Abbildung 7.2: Antiferromagnetische Strukturen erster Art (AFI). a): single-$\boldsymbol{q}$-Struktur, wobei die Orientierungsrichtung der magnetischen Momente willkürlich ist; b): double-$\boldsymbol{q}$-Struktur; c): triple-$\boldsymbol{q}$-Struktur

$\boldsymbol{q} = (\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2}),(\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2},-\frac{\pi}{2}),(\frac{\pi}{2},-\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2}),(-\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2})$ „zweiter Art“ antiferromagnetisch

(AFII)
Eine single-$\boldsymbol{q}$ Zustand ist in untestehender Abb. 7.3 dargestellt. Wiederum können diverse Linearkombinationen aus diesen Zuständen gebildet werden, jedoch soll dies der Übersichtichkeit halber jedoch hier nicht geschehen.

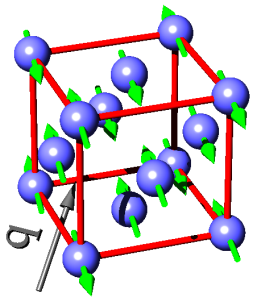
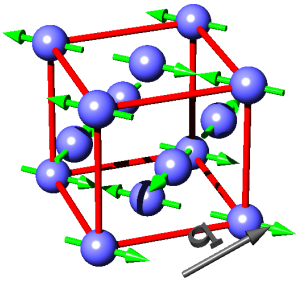
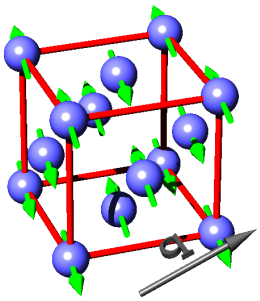



Abbildung 7.3: single-$\boldsymbol{q}$-Struktur zweiter Art (AFII)

$\boldsymbol{q} = \pm(\pi, 0, \frac{\pi}{2}), \pm(\frac{\pi}{2}, \pi, 0), \pm(0, \frac{\pi}{2}, \pi)$ „dritter Art“ antiferromagnetisch (AFIII).
Es können unterschiedliche single-$\boldsymbol{q}$ Zustände konstruiert werden: eine Spinspirale und eine kollineare Struktur mit einer *uudd*-Struktur entlang des $\boldsymbol{q}$-Vektors, wie in Abb. 7.4 gezeigt. Auf die Erläuterung von Linearkombinationen soll wiederum verzichtet werden.




a)




b)

Abbildung 7.4: single-$\boldsymbol{q}$-Strukturen dritter Art: a) Spinspirale, b) kollineare Konfiguration. Die magnetische Einheitszelle umfaßt zwei fcc-Zellen.

Angemerkt werden muß, daß bei Beschränkung auf die Wechselwirkung nächster Nachbarn nur der ferromagnetische und der antiferromagnetische Zustand erster Art auftreten können, die anderen Strukturen sind in diesem Fall lediglich Sattelpunkte von $J(\boldsymbol{q})$. Aus diesem Grund wird bei Untersuchungen antiferromagnetischer Grundzustände häufig nur der Zustand AFI und Linearkombinationen, insbesondere

der double- und triple-$\boldsymbol{q}$ Zustand in Betracht gezogen.
Natürlich besteht die Möglichkeit die Zahl der berücksichtigten Nachbarwechselwirkungen noch weiter zu erhöhen. Berücksichtigt man mehr als nächste und übernächste Nachbarn, ist es möglich, auch inkommensurable Spinspiralen als Lösungen zu erhalten – betrachtet man z.B. zustzlich überübernächste Nachbarn (Terme $\sim J_3$) so können Spinspiralen mit einem Wellenvektor auf der $\Gamma$-$X$ Linie der Brillouinzone auftreten, entsprechend zahlreichere Spinspiralen können bei Erweiterung auf noch mehr Nachbarwechselwirkungen auftreten.

### 7.1.2 kollineares magnetisches Phasendiagramm

Experimentell gelang es durch Abschrecken von Fe-gesättigten FeCu Legierungen, $\gamma$-Eisencluster auch bei tiefen Temperaturen herzustellen. Dabei wurde unterhalb von etwa 80 K das Auftreten antiferromagnetischen $\gamma$-Eisens beobachtet [42]. Insbesondere dieser Befund macht $\gamma$-Fe zu einem herausfordernden theoretischen Betätigungsfeld.
In einer Vielzahl von Rechnungen wurde das metastabile $\gamma$-Eisen im Volumen unter-

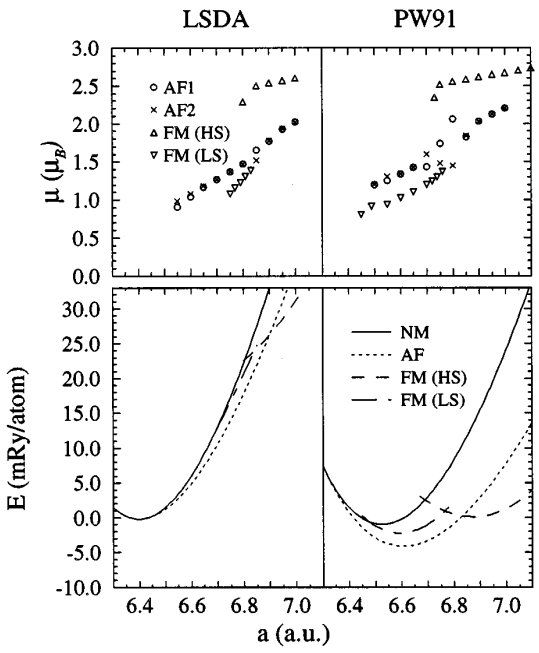



Abbildung 7.5: Totale Energie (unten) und magnetisches Moment (oben) verschiedener magnetischer Strukturen als Funktion der Gitterkonstante. Die Strukturen AF1 und AF2 bzw. FM(HS) und FM(LS) unterscheiden sich lediglich in der Größe der magnetischen Momente. Die Anordnung der Momente der antiferromagnetischen Strukturen AF1 und AF2 entspricht der Struktur AFI des Abschnitts 7.1.1 (Abb. 7.1.1a). Die Resultate auf der linken Seite sind mit dem LSDA Austausch-Korrelationspotential berechnet, die Werte auf der rechten Seite wurden mit GGA erhalten. (aus Ref. [43])

sucht. Exemplarisch sei hier eine Rechnung von Körling und Ergon erwähnt [43], in der die totale Energie verschiedener *kollinearer* Spinkonfigurationen in Abhängig-

keit von der Gitterkonstanten berechnet wurde. Neben para- und ferromagnetischer Konfiguration wurde hier die kollineare Konfiguration AFI (Abb. 7.1.1a) in den Berechnungen untersucht. Diese antiferromagnetische Struktur war auch in den ersten experimentellen Arbeiten favorisiert worden [42].
Für die Gitterkonstante von Kupfer wird also nach den Rechnungen von Körling *et al* Antiferromagnetismus gemäß der abgebildeten Konfiguration erwartet. Allerdings treten insbesondere bei der Gitterkonstante von Kupfer eine Vielzahl von möglichen magnetischen Strukturen auf, deren Energie sich nur um wenige meV voneinander unterscheidet. Bemerkenswert ist das Auftreten von zwei möglichen ferromagnetischen Strukturen, mit deren Hilfe der Invar-Effekt von $Fe_\gamma Ni_{1-\gamma}$-Legierungen versucht wird zu erklären [44]. Diese beiden ferromagnetischen Strukturen werden in der Literatur gewöhnlich als High- und Lowspin-Zustand bezeichnet.

### 7.1.3 Spinspiralen in $\gamma$-Fe

Es ist aber keineswegs notwendig, sich bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften auf kollineare magnetische Strukturen zu beschränken. Insbesondere legt es auch ein bekanntes Experiment von Tsunoda nahe, nichtkollineare Strukturen miteinzubeziehen [45]. In diesem Experiment wurden größere $\gamma$-Fe-Cluster ($\sim$ 100 nm) in einer Kupfermatrix stabilisiert. Der „Trick“ bestand dabei darin, etwas Kobalt zum Eisen hinzuzulegieren, da anderenfalls nur sehr viel kleinere Cluster beobachtet werden können. Effektiv handelte es sich um $Fe_0.97Co_0.03$ Cluster. Die Untersuchung dieser Cluster mittels Neutronenstreuung ergab ein erstaunliches Ergebnis: Tsunoda kam zu dem Schluß, daß in den Clustern *Spinspiralen* (siehe S. 22), auch „Spin-Spiral-Density Waves“ (SSDW) genannt, vorliegen. Der Wellenvektor dieser Spiralen beträgt etwa $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a}(0.13, 0, 1)$.
Theoretisch haben z.B. Körling und Ergon [43] Spinspiralen in $\gamma$-Fe mit Hilfe der DFT untersucht . Dabei wurden Minima für Wellenvektoren $\mathbf{q}_1 = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0.6)$ und den $W$-Punkt der Brillouinzone $\mathbf{q}_2 = \frac{2\pi}{a}(0.5, 0, 1)$ für die Gitterkonstante $a$ von Kupfer erhalten. Welches der Minima das global niedrigere ist, hängt dabei sensibel von der Gitterkonstante und der Wahl des Austausch-Korrelationspotentials ab, jedoch liegt die Energie für eine Spinspirale mit $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1)$, was genau dem $X$-Punkt der Brillouinzone, also der in Abb. 7.5 gezeigten antiferromagnetischen Struktur AFI entspricht, in *keinem* Fall energetisch am niedrigsten. Jedoch wurde die Dispersionsrelation der Magnonen (auch Spinwellensteifigkeit genannt) in Ref. [43] *nicht* mit Full-Potential-Methoden berechnet. Bylander und Kleinman berech-

neten die Spinspiralen in $\gamma$-Fe als erstes mit einem Full-Potential Verfahren [23, 22]. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind im Wesentlichen ähnlich. Es wurden allerdings nur Gitterparameter von a=6.85 a.u. und a=6.80 a.u. betrachtet. Aus diesem Grunde wurden die Spinspiralen über einen größeren Bereich der Gitterkonstante mit dem FLEUR-Code berechnet. Im Unterschied zu den Rechnungen von Körling *et al* werden im FLEUR-Programm nur wenige Näherungen des Potentials vorgenommen. Die einzige Näherung ist, daß die Magnetisierung in den Muffin-Tins kollinear angenommen wird [25]. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.6 zu sehen. Ergebnis dieser Berechnungen ist es, daß sowohl bei Verwendung des LDA- wie auch des GGA-Austausch-Korrelationspotentials für die experimentelle Gitterkonstante von Cu ( 6.82 a.u. ) ein Energieminimum für einen Spiralvektor von $\boldsymbol{q}_1 = \frac{2\pi}{a}(0,0,0.6)$ auftritt, wie dies auch bei den Berechnungen von Körling *et al* oder Bylander und Kleinman der Fall ist. Zusätzlich treten jedoch *lokale* Minima für Wellenvektoren von $\boldsymbol{q}_2 = \frac{2\pi}{a}(0.2,0,1)$, was dem von Tsunoda gefundenen Wert etwa entsprechen würde, und $\boldsymbol{q}_3 = \frac{2\pi}{a}(0.2,0,0.4)$ auf. Charakteristisch ist für beide Energiefunktionale, daß für kleinere Gitterkonstanten eine Tendenz zur Stabilisierung des Minimums bei $\boldsymbol{q}_2$ auftritt. Bemerkenswerterweise ist die Gitterkonstante in $\gamma$-Fe Clustern tatsächlich niedriger als in der umgebenden Cu-Matrix. In Ref. [42] wird ein Wert von $a = 6.757$ a.u. angegeben, also tritt tatsächlich ein kleinerer Wert der Gitterkonstante als in Cu auf.

Im Falle der LDA-Rechnungen wird für eine Gitterkonstante von $a = 6.65$ a.u. das Minimum bei $\boldsymbol{q}_2 = \frac{2\pi}{a}(0.2,0,1)$ energetisch tiefer. Die LDA-Gitterkonstante von Cu beträgt 6.66 a.u. so daß bei Verwendung dieser Gitterkonstante die von Tsunoda gemessene Spinspirale unter den verglichenen Konfigurationen ein Minimum besäße. Für 6.65 a.u. liegt das Minimum bei $\boldsymbol{q}_2$ 1.74 meV/Fe-Atom tiefer als das bei $\boldsymbol{q}_1$. Außerdem liegt $\boldsymbol{q}_1$ genau bei $\boldsymbol{q}_1 = \frac{2\pi}{a}(0,0,0.625)$ für diese Gitterkonstante. Für diese Rechnungen wurde die Anzahl der $k$-Punkte nochmals auf $20 \times 20 \times 14$ in der vollen Brillouinzone[1] erhöht.

Bei Verwendung des GGA-Funktionals ergibt sich ein etwas anderes Bild: Auch hier nähert sich das Minimum bei $\boldsymbol{q}_2$ dem bei $\boldsymbol{q}_1$ mit schrumpfender Gitterkonstante an, jedoch liegt ersteres auch bei einer Gitterkonstante von 6.65 a.u. noch *höher*. Bei $a = 6.70$ a.u. liegt das erstere Minimum genau bei $\boldsymbol{q}_1 = \frac{2\pi}{a}(0,0,0.585)$ und das zweite Minimum bei $\boldsymbol{q}_2 = \frac{2\pi}{a}$. Der Energieunterschied beträgt 5.18 meV/Fe-Atom[2]. Die GGA-Resultate weichen ab von den Ergebnissen von Knöpfle *et al* [20, 21]. In

[1] die verwendete Einheitszelle ist die zweiatomige fct Einheitszelle

[2] $20 \times 20 \times 14$ $k$-Punkte

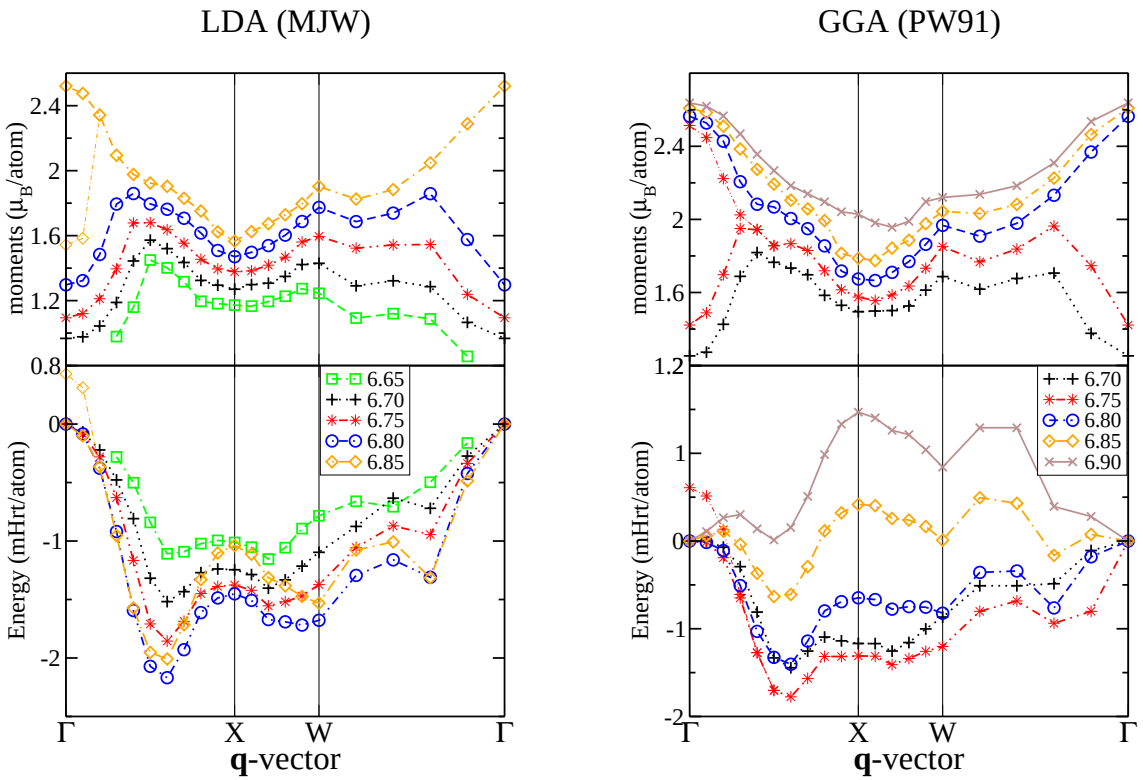



Abbildung 7.6: Spinspiralen in $\gamma$-Eisen als Funktion der Gitterkonstanten. Die Berechnungen wurden mit LDA ( mit den Parametrisierungen von Moruzzi, Janak und Williams [36]) sowie dem GGA-Funktional von Perdew und Williams [5] durchgeführt. In beiden Rechnungen ist der Highspin-Lowspin Übergang der ferromagnetischen Phase zu erkennen, der bei LDA Rechnungen bei $a = 6.85$ a.u. und bei GGA Rechnungen bei $a = 6.70$ a.u. stattfindet. Die Energien sind relativ zum ferromagnetischen Zustand bei der jeweiligen Gitterkonstanten (im Falle der LDA-Rechnung für $a = 6.65$ a.u. ist die Energie am paramagnetischen Zustand skaliert, da der ferromagnetische Zustand nicht stabil ist). Es wurden für die Rechnungen $16 \times 16 \times 13$ $k$-Punkte in der vollen Brillouinzone verwendet.

diesen Arbeiten wird für Gitterkonstanten $a < 6.75$ a.u. die Spinspirale mit $\boldsymbol{q}_2$ stabilisiert, d.h. die Energie wird für diesen Wellenvektor wirklich *global* minimal. Zum Vergleich liegt hier für $a = 6.70$ a.u. die Energie für $\boldsymbol{q}_2$ etwa 6.7 meV *niedriger* als für $\boldsymbol{q}_1$. Mögliche Gründe für die Diskrepanz sind die folgenden:

- Ein Unterschied gegenüber Ref. [20, 21] besteht in der Verwendung des GGA-Funktionals im Falle nichtkollinearen Magnetismus' wie in Abschnitt 3.2.2

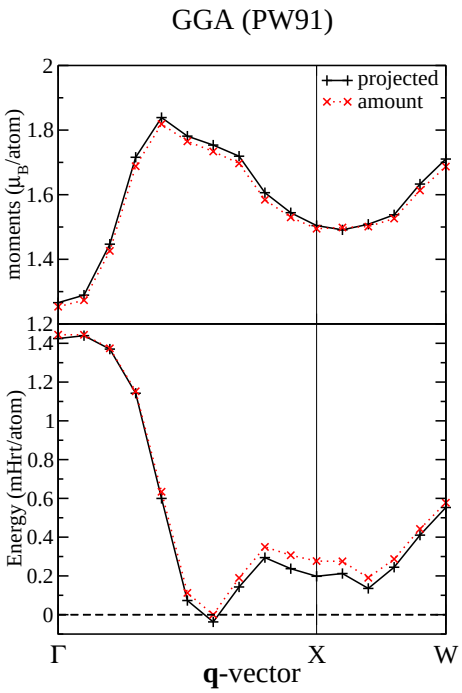



Abbildung 7.7: $\gamma$-Fe Spinspirale für $a = 6.7$ a.u. mit unterschiedlicher Berücksichtigung des Gradienten der Magnetisierung im GGA-Funktional. Die durch Plus-Zeichen markierten Werte sind mit der Berücksichtigung der *Projektion* des Dichtematrixgradienten auf die lokale Magnetisierungsrichtung erhalten, die Sterne bezeichnen die die GGA-Werte bei Verwendung des Betrages dieses Gradienten.

erläutert. Aus diesem Grunde wurde der Gradient der Dichtematrix zum Vergleich wie in diesen Arbeiten berücksichtigt. Der Vergleich der beiden Implementierungen ist in Abb. 7.7 zu sehen. Es ist ersichtlich, daß der Unterschied zwischen beiden Implementierungen minimal – d.h. in der Größenordnung von etwa 0.5 meV – ist. Gleichwohl begünstigt die von Knöpfle *et al* verwendete Implementierung das Minimum bei $\boldsymbol{q}_2$: Der Energieunterschied zwischen dem Minimum bei $\boldsymbol{q}_1 = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0.585)$ und $\boldsymbol{q}_2 = \frac{2\pi}{a}(0.2, 0, 1)$ beträgt 4.72 meV statt 5.18 meV. Zur Bestimmung dieser Energiedifferenz wurde die Zahl der verwendeten $k$-Punkte wiederum auf $20 \times 20 \times 14$ in der vollen Brillouinzone erhöht.

- Eine weitere Abweichung besteht im verwendeten GGA-Funktional. In den Arbeiten von Knöpfle *et al* wurde ein neueres Funktional von Perdew *et al* verwendet [46]. Aus diesem Grunde wurde die Spiralrechnung für $a = 6.70$ a.u. mit diesem Funktional wiederholt. Der qualitative Verlauf der Kurven hängt jedoch kaum von der Wahl des GGA-Funktionals ab, wie aus Abb. 7.8 ersichtlich ist. Insbesondere die Energiedifferenz $E(\boldsymbol{q}_2) - E(\boldsymbol{q}_1)$ ändert sich nicht wesentlich, sie beträgt 6.32 meV/Fe-Atom.

- Ein letzter Unterschied ist der Folgende: In Ref. [20, 21] wird auch in den Atomsphären die volle nichtkollineare Magnetisierung berücksichtigt. Jedoch

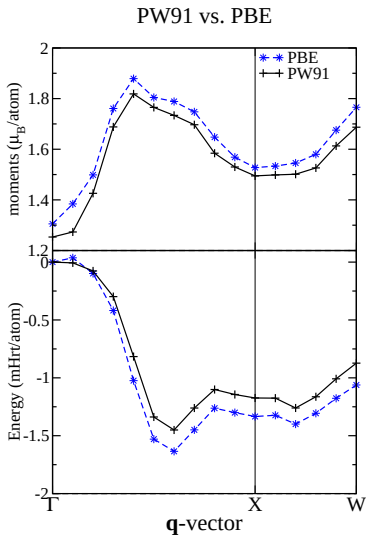



Abbildung 7.8: $\gamma$-Fe Spiralspektrum ($a$ = 6.7 a.u.) bei Verwendung der GGA-Funktionale von Perdew *et al* aus den Jahren 1991 (PW91 [5]) und 1996 (PBE [46]).

wurden von Knöpfle *et al* zum Vergleich diese Rechnungen auch mit dem Vernachlässigen der von der Quantisierungsrichtung abweichenden Magnetisierung durchgeführt. Ergebnis war, daß die Berücksichtigung der intraatomaren Nichtkollinearität zwar die Spinspirale bei $\boldsymbol{q}_2$ begünstigt, doch liegt der Effekt im Bereich von nur etwa 2.7 meV – d.h. das Minimum bei $\boldsymbol{q}_2$ liegt auch im Falle kollinearer Magnetisierung in den Atomsphären niedriger. In den hier vorliegenden Rechnungen sollte der Effekt der Nichtkollinearität der Magnetisierung in den Muffin-Tins bei einer Verkleinerung der Muffin-Tinradien einen Einfluß haben. Aus diesen Rechnungen wurden die obigen Rechnungen statt mit einem Muffin-Tinradius von 2.3 a.u. auch mit $R_{MT} = 2.1$ a.u. durchgeführt. Es ergibt sich jedoch nur eine schwache Abhängigkeit des Spiralspektrums vom Muffin-Tinradius, wie Abb. 7.9 zeigt. Die Energiedifferenz liegt innerhalb des Energiebereichs, den Knöpfle *et al* für den Einfluß der intraatomaren Nichtkollinearität angeben, die Energiedifferenz $E(\boldsymbol{q}_2) - E(\boldsymbol{q}_1)$ verringert sich bei Verwendung eines Muffin-Tinradius' von 1.9 um etwa 1.9 meV auf 2.82 meV. Der Effekt der intraatomaren Nichtkollinearität kann also nicht allein die leichte Abweichung zu den Berechnungen von Knöpfle *et al* erklären. Im Rahmen der hier durchgeführten Rechnungen bleibt bei Verwendung des GGA-Funktionals das Minimum bei $\boldsymbol{q}_1$ über den gesamten betrachteten Gitterparameterbereich das global niedrigste.

Als Ergebnis der Spinspiralrechnungen bleibt in jedem Fall festzuhalten, daß es im Falle des $\gamma$-Eisens keinesfalls ausreicht, sich im Rahmen des Heisenbergmodells auf nächste Nachbarwechselwirkungen zu beschränken, da die globalen Minima des

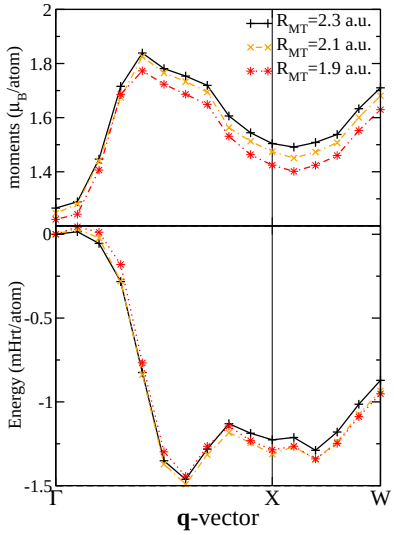



Abbildung 7.9: Abhängigkeit des berechneten Spiralspektrums vom Muffin-Tinradius. Das Produkt $K_{max} \cdot R_{MT}$ bleibt bei den Rechnungen konstant.

Spinralspektrums nicht an einem der in Abschnitt 7.1.1 vorgeschlagenen $\boldsymbol{q}$-Werten liegen. So werden beispielsweise in einer Arbeit von Zhou *et al* [47] die Heisenberg-Autauschkonstanten für fcc-Eisen bei einer Gitterkonstanten von $a = 3.61$ Å bestimmt. Ergebnis dieser Studien war, daß auch die Wechselwirkung mit *sechsten* Nachbarn nicht zu vernachlässigen ist.
Unter den betrachteten Strukturen ist eine Spinspirale mit $\boldsymbol{q}_1 \approx \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0.6)$ über einen Gitterbereich von 6.70a.u. $< a <$ 6.85a.u. energetisch am günstigsten. Bei kleinen Gitterkonstanten tritt diese Struktur dabei in Konkurrenz zu einer Spinspirale mit $\boldsymbol{q}_2 \approx \frac{2\pi}{a}(0.2, 0, 1)$, jedoch wird diese Struktur auch als global günstigste Struktur nur bei Verwendung des LDA-Funktionals für $a = 6.65$a.u erhalten.

### 7.1.4 allgemeine nichtkollineare Strukturen

Andere Rechnungen unter Verwendung von Superzellen von Antropov und anderen [27] lassen allgemeine nichtkollineare Strukturen zu – allerdings nur den Superzellen entsprechende kommensurable Strukturen. Nach ihren Berechnungen sollte der Grundzustand von fcc-Eisen wiederum ein anderer sein: Hier wird als Konfiguration mit der niedrigsten Energie eine *uudd*-Struktur entlang der [100] Achse für einen großen Bereich von Gitterkonstanten ($6.7a.u. < a < 6.9a.u.$) vorhergesagt. Eine solche *kollineare* Struktur ist für festes bcc-$^3$He bekannt. Mathematisch ist diese Struktur eng verwandt mit einer Spinspirale mit $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0.5)$ (siehe S. 22). Hirai konnte zeigen, daß im Fall starker 4-Spin-Wechselwirkung auch der *uudd*-Zustand einer der möglichen magnetischen Grundzustände eines Spingitters ist [9].
Um die 4-Spin-Wechselwirkung für $\gamma$-Fe zu illustrieren, wurde die Energie der im

Heisenbergmodell entarteten Spinkonfigurationen in Abb. 7.10a) in Abhängigkeit vom Winkel $\alpha$ berechnet. Dabei entspricht der Fall $\alpha = 0$ dem *uudd*-Zustand und $\alpha = \pi/2$ einer Spinspirale mit $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0.5)$ und kann somit als Referenzpunkt zum Vergleich mit den Spinspiraldaten herangezogen werden. Diese Strukturen sind im Heisenbergmodell unabhängig von $\alpha$, sie unterscheiden sich energetisch erst in biquadratischer und 4-Spin-Wechselwirkung. Die Energieabhängigkeit der Energie vom Winkel $\alpha$ sollte demnach nur von über das Heisenbergmodell hinausgehenden Wechselwirkungen bestimmt werden:

$$E(\alpha) \sim K_1 \cdot \cos(2\alpha) \tag{7.3}$$

Wie Abb. 7.10b) deutlich zeigt, beschreibt diese Winkelabhängigkeit die berechneten Energien ausgezeichnet. Weiteres Ergebnis dieser Berechnungen ist vor allem, daß im Falle des $\gamma$-Eisens die über das Heisenbergmodell hinausgehenden Wechselwirkungen nicht zu vernachlässigen sind, wie die Energieskalierung von Abb. 7.10 zeigt. Der *uudd*-Zustand besitzt gegenüber der kommensurablen Spinspirale eine um etwa 0.7 mHrt/Fe-Atom niedrigere Energie für eine Gitterkonstante von a=6.83 a.u. während die Spinspirale mit $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0.5)$ im Gitterparameterbereich von 6.80 bis 6.85 a.u. nur weniger als 0.1 mHtr niedriger liegt als bei $\boldsymbol{q}_1$ wie aus Abb. 7.6 ersichtlich. Somit sollte der *uudd* Zustand für die Gitterkonstante $a = 6.83$ a.u. energetisch deutlich niedriger – etwa 0.5 mHtr – als das Minimum bei $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0.6)$ liegen. Die 4-Spin-Wechselwirkung sorgt also offensichtlich dafür, daß eine *kollineare* Spinstruktur vorliegt, wie sie Antropov *et al* mittels „Spindynamik“ erhalten.

## 7.2 dünne Fe-Filme auf Cu(100)

Die andere Möglichkeit, fcc-Eisen experimentell herzustellen, besteht in der Präparation dünner Fe-Schichten vor allem auf Cu (100)-Oberflächen. Dieses System hat sich zu einem der meistuntersuchten Systeme auf dem Gebiet des Magnetismus' dünner Schichten entwickelt. Es ist eine Art Modellsystem, um die Korrelation zwischen Magnetismus und räumlicher Struktur zu ergründen.
Eisen kann pseudomorph auf Cu (100) Oberflächen aufgewachsen werden, wobei vor allem zwei experimentelle Techniken unterschieden werden: die thermische Deposition [48, 49, 50] und die Deposition mittels gepulsten Lasers [51]. Im Verlaufe dieses Wachstumsprozesses durchläuft der Magnetismus sowie die auftretenden Rekonstruktionen des Eisens charakteristischerweise unterschiedliche Phasen: Das sich

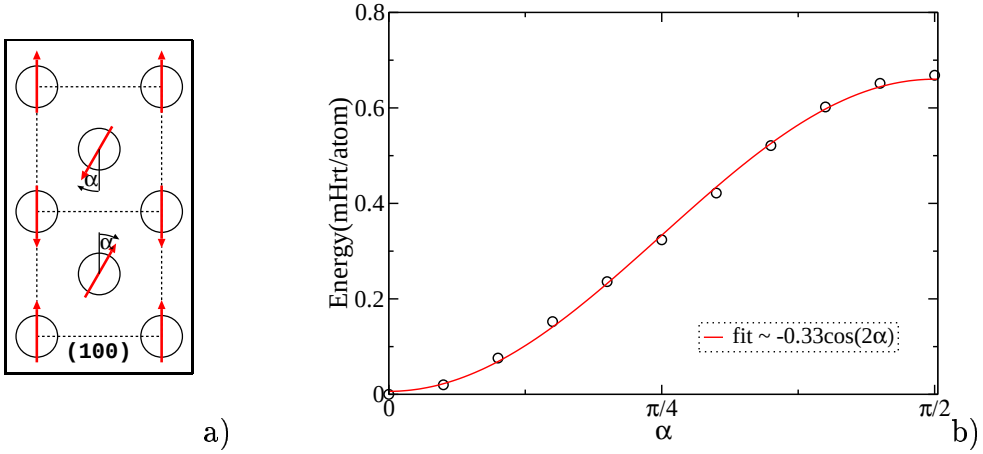



Abbildung 7.10: b): Energie der im Heisenbergmodell entarteten Konfigurationen in a) in Abhängigkeit vom Winkel $\alpha$. Der Fall $\alpha = 0$ entspricht der *uudd*-Struktur und bei $\alpha = \frac{\pi}{2}$ liegt eine Spinspirale mit $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0.5)$ vor. Die Rechnungen wurden für die GGA-Gitterkonstante von Cu $a = 6.834$ a.u. durchgeführt. Ein Fit proportional $\cos(2\alpha)$, wie er aufgrund der 4-Spin-Wechselwirkung zu erwarten ist, entspricht dem Verlauf der berechneten Werte in b) sehr gut.

aus den Experimenten ergebende Bild ist folgendes: Bei Raumtemperatur aufgewachsenes Eisen ist bis zu einer Schichtdicke von etwa 4 Monolagen ferromagnetisch und besitzt ein leicht vergrößertes atomares Volumen gegenüber der Kupfermatrix. Die Magnetisierung ist dabei senkrecht zur Oberfläche. Im Eisenfilm treten $p(4 \times 1)$ und $p(5 \times 1)$ Rekonstruktionen auf, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden. Diese Phase soll im Folgenden als „Regime I“ bezeichnet werden.
Oberhalb von etwa vier Monolagen Bedeckung ändert sich das Bild: Das an der Oberfläche gemessene magnetische Moment ist sehr viel kleiner und bleibt auf einem *konstanten* Niveau, steigt also nicht mit steigender Zahl der Fe Schichten. Als Erklärung dafür wird eine antiferromagnetische Kopplung im Innern angenommen, wobei sich die magnetischen Momente nicht vollständig kompensieren. Häufig wird auch postuliert, daß die obersten Schichten ferro- und das Innere antferromagnetisch gekoppelt ist. In diesem Bereich ist das atomare Volumen nicht vergrößert gegenüber dem Cu sondern etwa gleich und wird mit steigender Schichtdicke sogar etwas kleiner [51]. An der Oberfläche wird eine $p(2 \times 1)$ Rekonstruktion beobachtet, die in Abschnitt (?) näher erläutert wird. Von diesem zweiten Regime wird angenommen, daß es am ehesten dem Volumen-$\gamma$-Fe entspricht. Im weiteren sei diese Phase mit „Regime II“ bezeichnet.

Beträgt die Dicke der Eisenschicht mehr als etwa zehn Lagen, so findet eine martensitische Umwandlung zu ferromagnetischem fct-Eisen statt, also verzerrtem bcc-Eisen (Regime III).
Theoretische Berechnungen zu ultradünnen Eisenschichten von Eisen auf Kupfer wurden unter anderem von Asada und Blügel durchgeführt [52]. Dabei wurden die totalen Energien aller möglichen kollinearen magnetischen Konfigurationen mit schichtweise gleicher Magnetisierung für bis zu sechs Monolagen Fe auf Cu (100) berechnet. Ergebnis hiervon war, daß bis zu drei Monolagen Bedeckung der ferromagnetische Zustand die niedrigste Energie besitzt und bei größeren Schichtdicken antiferromagnetische und ferrimagnetische Konfigurationen energetisch günstiger sind. Bemerkenswerterweise wurde für gerade Anzahlen von Fe-Monolagen immer eine paarweise magnetische Koppelung energetisch bevorzugt (z.B. *uudd* für vier Monolagen), also ganz ähnlich zu den Bulk-Ergebnissen von Antropov. In einer neueren Arbeit von Moroni *et al* [53] wurde die gleiche Rechnung nachvollzogen, allerdings wurden zusätzlich die Relaxationen in $z$-Richtung mittels der Berechnung von Kräften berücksichtigt. Dabei wurden ähnliche Ergebnisse wie in der Arbeit Ref. [52] erhalten, insbesondere konnten die gleichen magnetischen Konfigurationen als Grundzustände bestätigt werden. Diese sind ...
Das vorliegende Kapitel soll nun eine Fortführung dieser Arbeiten sein. Hierbei sollen in die Betrachtung der magnetischen Konfigurationen jetzt insbesondere auch *nicht*kollineare Strukturen eingehen und weiterhin sollen auch die komplexen Rekonstruktionen behandelt werden.

### 7.2.1 magnetische Struktur

#### 7.2.1.1 kollineare Berechnungen

Wie erwähnt wurden in [52] bereits die kollinearen magnetischen Strukturen bis zu sechs Monolagen Bedeckung untersucht. In einem ersten Schritt sollen nun die jeweils energetisch niedrigsten kollinearen Strukuren erneut berechnet werden, wobei auch Relaxationen in $z$-Richtung miteinbezogen werden (laterale Rekonstruktionen bleiben hier vorerst unberücksichtigt). Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 7.1 und 7.2 zusammengefaßt. In den Berechnungen wurde die Cu-Oberfläche stets durch einen fünf Atomlagen dicken Film dargestellt, an deren Ober- und Unterseite sich die jeweilig betrachtete Zahl an Fe-Schichten befindet. Somit besteht aufgrund der Konstruktion Inversionssymmetrie. Die Rechnungen wurden durchgeführt mit 256 $k$-Punkten in der vollen zweidimensionalen Brillouinzone der p($1 \times 1$)-

Einheitszelle durchgeführt. Die Rechnungen sind mit dem GGA-Energiefunktional mit etwa 100 LAPW-Basisfunktionen pro Atom durchgeführt ($K_{max} = 4.0$) worden. Als Gitterkonstante ist die GGA-Kupfergitterkonstante $a = 6.834$ a.u. gewählt, die auch den Bezugspunkt für die Angabe relativer Relaxationen darstellt.
In Tabelle 7.1 werden die Ergebnisse verglichen mit denen von Moroni *et al* [53]. Es zeigt sich, daß es bei ferromagnetischer Kopplung der Fe-Schichten zu einer Aufweitung von etwa $3 \pm 2$ % der Interlagenabstände im Fe-Film kommt, wie dies auch in den Berechnungen von Moroni *et al* der Fall ist. Abweichend von den Ergebnisssen in Ref. [53] wird für den Interlagenabstand der obersten beiden Kupferlagen stets eine Aufweitung dieser Größe erhalten, was auch im Falle der antiferromagnetisch gekoppelten Fe-Filme in Tab. 7.2 auftritt. In Ref. [53] sind diese Interlagenabstände eher diffus, der Grund hierfür dürfte die Verwendung von lediglich drei Cu-Schichten zur Modellierung der Cu-Unterlage sein. Ohne Fe-Auflage kommt es bei fünf Cu-Monolagen übrigens zu einem *Schrumpfen* des obersten Cu-Interlagenabstands von etwa 0.5 %. Die Ergebnisse für antiferromagnetisch gekoppelte Fe-Filme (hier: alle

| | u | | uu | | uuu | | uuuu | | uuuuu | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_{12}$ | 1.78 | 0.74 | 3.13 | 1.23 | 2.58 | 0.62 | 1.59 | | 3.05 | |
| $d_{23}$ | 2.87 | 1.51 | 4.40 | 3.05 | 5.42 | 3.53 | 5.72 | | 7.00 | |
| $d_{34}$ | | | 3.21 | 1.24 | 2.96 | 1.47 | 4.88 | | 6.52 | |
| $d_{45}$ | | | | | 2.16 | 0.04 | 3.36 | | 5.30 | |
| $d_{56}$ | | | | | | | 3.25 | | 3.09 | |
| $d_{67}$ | | | | | | | | | 2.74 | |
| $\bar{d}$ | 4.65 | 2.25 | 5.37 | 2.76 | 4.37 | 1.89 | 4.70 | | 5.54 | |

Tabelle 7.1: Relaxationen der ferromagnetischen Phasen auf Cu (100) (jeweils links) verglichen mit den Daten von Moroni *et al* [53] (rechts). $\bar{d}$ bezeichnet die Summe der Relaxationen dividiert durch die Anzahl der Fe-Schichten.

nicht reine ferromagnetischen Filme) sind in Tab. 7.2 zu sehen. Die Energieangaben sind bezogen auf die des korrespondierenden ferromagnetischen Zustands. Es läßt sich feststellen, daß für mehr als *drei* Monolagen Bedeckung der ferromagnetische Grundzustand unter den betrachteten Konfigurationen nicht mehr der energetisch niedrigste ist. Für vier Monolagen ist der *uudd*-Zustand energetisch am niedrigsten, für fünf Monolagen ist der *uuddd*-Zustand am günstigsten, er liegt etwas tiefer als der *uuudd*-Zustand. Zu den Relaxationen läßt sich folgendes sagen: für untereinander ferromagnetisch gekoppelte Fe-Schichten kommt es wiederum zu einer Aufweitung

des Gitters um $3 \pm 2$ %, bei antiferromagnetischer Kopplung kommt es zu einem Schrumpfen des Abstands um etwa $2 \pm 1$ %. Dieser Trend ist auch in Ref. [53] zu verfolgen. Dieser Trend ist angesichts des Phasendiagramms in Abb. 7.5 nicht erstaunlich: hier ist der ferromagnetische High-Spin Zustand für größere Gitterkonstanten als 6.83 stabil, antiferromagnetische Zustände werden für kleinere Gitterkonstanten stabil.

| | ud | uud | uudd | udud | uuudd | uuddd | ududu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_{12}$ | -4.58 | 2.41 | 1.96 | -5.58 | 2.85 | 2.28 | -5.51 |
| $d_{23}$ | 3.55 | -1.23 | -2.10 | -3.88 | 5.20 | -2.04 | -1.11 |
| $d_{34}$ | 3.00 | 2.58 | 4.32 | -2.43 | -2.79 | 5.13 | -1.85 |
| $d_{45}$ | | 2.63 | 3.73 | 3.19 | 4.82 | 6.19 | -4.78 |
| $d_{56}$ | | | 3.17 | 5.75 | 3.80 | 3.82 | 3.36 |
| $d_{67}$ | | | | | 3.73 | 3.72 | 3.73 |
| $\bar{d}$ | 0.99 | 2.13 | 2.77 | -0.74 | 3.52 | 3.82 | -1.23 |
| $E$ | 263.09 | 14.65 | -21.59 | 52.66 | -17.24 | -20.41 | 38.77 |

Tabelle 7.2: Relaxationen der antiferromagnetischen Konfigurationen und Energien $E$ in meV pro Fe-Atom bezogen auf die Energie des jeweiligen ferromagnetischen Zustands.

| | uu | uuu | uuuu |
|---|---|---|---|
| $d_{12}$ | 3.71 | | 3.15 |
| $d_{23}$ | 2.05 | | 5.37 |
| $d_{34}$ | -0.73 | | 2.60 |
| $d_{45}$ | | | -1.28 |
| $\bar{d}^{\,a}$ / $\bar{d}^{\,b}$ | 2.52 / 0.9 | – / 1.0 | 2.46 / 1.1 |

Tabelle 7.3: experimentell bestimmte Relaxationen nach Heinz *et al* [a] [54] und Jenniches *et al* [b] [51]

#### 7.2.1.2 nichtkollineare Berechnungen

Aufgrund der durchgeführten kollinearen Rechnungen ergibt sich die Frage, ob in Regime II möglicherweise nichtkollineare Strukturen vorliegen. Aufgrund der Bulk-Rechnungen sind die erhaltenen paarweisen ferromagnetischen Kopplungen der Fe-Schichten plausibel, allerdings sind nichtkollineare Grundzustände damit noch nicht auszuschließen.

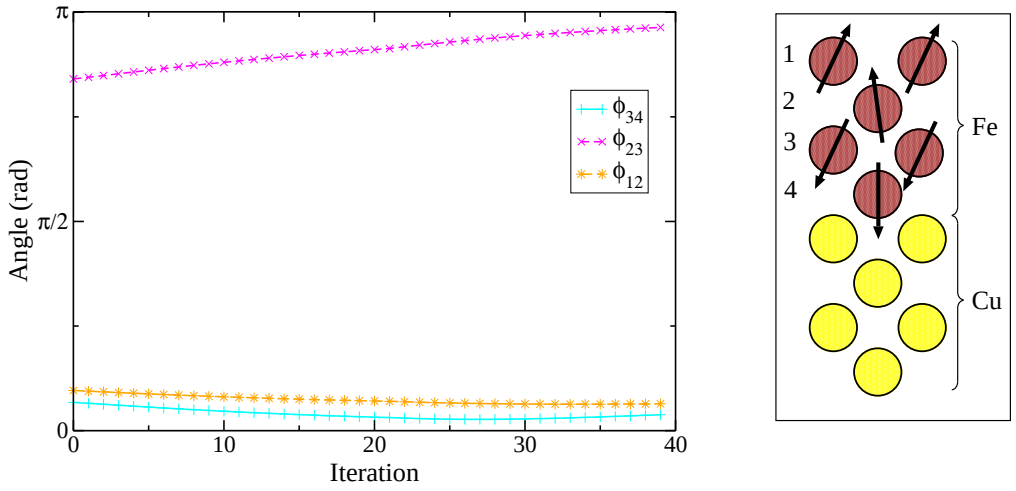



Abbildung 7.11: Relaxation der magnetischen Struktur von 4 Monolagen Eisen auf Cu-Substrat (hier vier Monolagen). Die Winkel $\phi_{i\,i+1}$ bezeichnen die Winkel zwischen den Momenten in der Ebene $i$ und der nächsttieferen Ebene $i+1$.

Für vier Monolagen gilt es nachzuprüfen, ob genau wie im Bulk-Fall der kollineare *uudd* Zustand gegenüber nichtkollinaren Zuständen stabilisiert wird, etwa gegenüber einem „Spiralausschnitt“ mit $\boldsymbol{q} = \frac{\pi}{a}(0, 0, 0.5)$. Aus diesem Grunde wird der *uudd*-Zustand aus seiner symmetrischen kollinearen Anordnung ausgelenkt, d.h. die magnetischen Momente werden etwas gegeneinander „verkantet“, und anschließend wird die magnetische Struktur „relaxiert“, wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben und in Kapitel 5 erfolgreich durchgeführt. Das Resultat dieser Rechnungen ist in Abb. 7.11 zu sehen: während des Konvergenzprozeßes scheint die magnetische Struktur in den *uudd*-Zustand zurückgehen zu wollen, allerdings ist dieser Prozeß sehr viel weniger deutlich als z.B. in Kaptitel 5 im Falle der FeMn-Legierung. Auch kann bei Fortsetzen des Konvergenzprozeßes keine wirkliche Konvergenz in den *uudd*-Zustand erhalten werden, insbesondere die Winkel $\phi_{12}$ und $\phi_{34}$ zeigen im weiteren Verlauf ein weitgehend diffuses Verhalten. Eine mögliche Verbesserung des Verfahrens wird im abschließenden Abschnitt 7.3 vorgesch;agen.
Als Ergebnis der durchgeführten Berechnungen bleibt jedoch eines festzuhalten: Der kollineare *uudd*-Zustand liegt energetisch niedriger als alle während des Konvergenzprozeßes erhaltenen Konfigurationen, so daß es gerechtfertigt erscheint, den *uudd*-Zustand als magnetischen Grundzustand zu bezeichnen. Für fünf Monolagen ist es besonders interssant, nichtkollineare Strukturen zu untersuchen, da es sich um eine ungerade Anzahl an Fe-Schichten handelt – es ist also nicht möglich *alle* Schichten paarweise anzuordnen, es kommt also zu einer Art Frustration. Die kollinearen Be-

rechnungen haben ergeben, daß eine *uuddd*-Kopplung der Fe-Momente energetisch am günstgsten ist, die Energie liegt allerdings nur 3.17 meV/Fe-Atom niedriger. Denkbar wäre z.B. auch eine *uuddu* , bei der es ebenfalls zu paarweisen Kopplungen der Momente kommt, doch liegt die Energie dieser Struktur um etwa 21 meV meV/Fe-Atom höher.
In einer ersten Rechnung wurde versucht, die magnetische Struktur selbstkonsistent zu bestimmen, wie für vier Monolagen. Es wurden die Interlagenabstände der relaxierten *uuddd*-Struktur für die Rechnungen benutzt. Die magnetischen Momente wurden zuerst als „Auschnitt" einer Spinspirale mit $\boldsymbol{q} = \frac{\pi}{a}(0, 0, 0.5)$ angeordnet, d.h. die magnetischen Momente werden von Lage zu Lage um $90^0$ gegeneinander verdreht. Diese Struktur besitzt eine um 49.6 meV/Fe-Atom höhere Energie. Die Evolution der magnetischen Momente war nach dem Freigeben der Winkel $\alpha^\mu$ und $\beta^\mu$ jedoch auch bei Verwenden eines großen Mischungsfaktors $\gamma$ (vgl. 3.52) derartig langsam, so daß diese Rechnungen abgebrochen wurden. Durch ein Vorgehen wie eben vorgeschlagen, d.h. mittels Verwendung von „Drehmomenten", könnte es möglich sein, die magnetische Struktur in endlicher Zeit zu bestimmen.
Somit wurde in einer zweiten Rechnung die Energieabhängigkeit der Struktur in Abb. 7.12 (rechts) als Funktion des Winkel $\alpha$ bestimmt. Die Motivation ist die folgende: Die kollinearen *uuddd*- und *uuudd*-Strukturen, waren innerhalb der kollinearen Berechnungen die energetisch tiefliegendsten. Es scheint also eine parallele Ausrichtung der oberen beiden und der unteren beiden magnetischen Momente in Abb. 7.12 bevorzugt zu sein, der mittlerer Spin ist jedoch gewissermaßen „frustriert". Daß dieses Moment sich parallel zu den oberen oder den unteren beiden Momenten ausrichtet ist keineswegs zwingend, wie eine einfache Bterachtung im klassischen Heisenbergmodell erweitert um 4-Spin- und biquadratische Wechselwirkung deutlich macht: Die Energie kann geschrieben werden als

$$E(\alpha) = A\cos(\alpha) + B\cos(2\alpha) \;, \tag{7.4}$$

wobei die Heisenbergwechselwirkungen in die Konstante $A$ und die höheren Wechselwirkungen, also biquadratische und 4-Spin-Wechselwirkung, in $B$ eingehen. Der Term $\sim \cos(\alpha)$ tritt hier im Gegensatz zum Bulk auf (vgl. Abb. 7.10), da keine Inversionssymmetrie mehr gegeben ist bzgl. des mittleren Moments $\boldsymbol{m}_3$. Das Vorzeichen von $A$ ist positiv zu erwarten, da der *uuddd* Zustand eine niedrigere als der *uuudd*-Zustand besitzt. Ist das Vorzeichen von $B$ jedoch ebenfalls positiv, so besitzt $E(\alpha)$ eine Minimum für $\alpha \neq 0, \pi$, ein *nichtkollinearer* Grundzustand würde in diesem Fall realisiert werden.

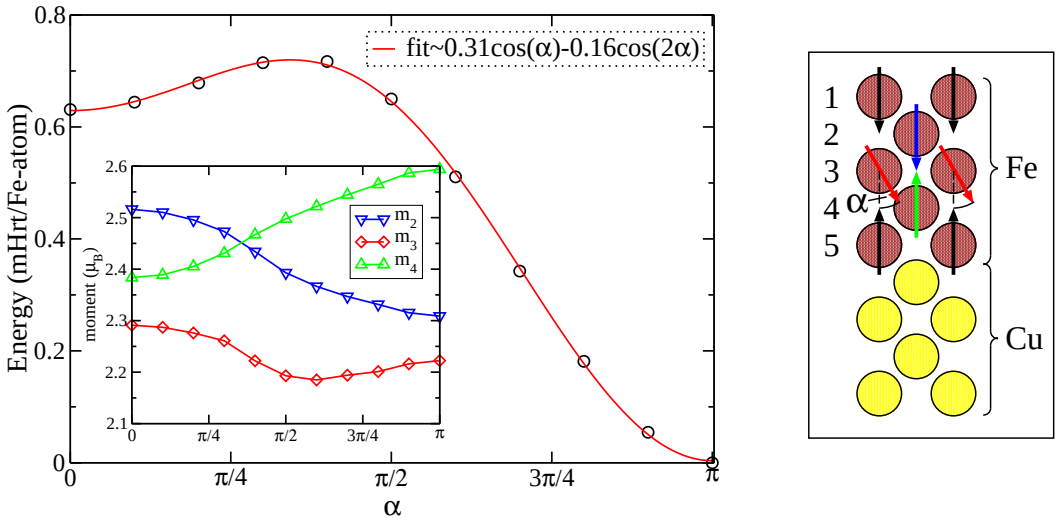



Abbildung 7.12: Energie und magnetische Momente einer Cu-Oberfläche (hier vier Monolagen) , bedeckt mit einem fünf Monolagen dicken Fe-Film, in Abhängigkeit vom eingezeichneten Winkel $\alpha$. Die berechneten Energiewerte sind angepaßt an einen Fit gemäß dem Heisenbergmodell erweitert um die 4-Spin-Wechselwirkung.

### 7.2.2 laterale Rekonstruktionen in Regime I

In Regime I liegt wie erwähnt ferromagnetische Koppelung der Fe-Schichten vor. Außerdem besitzt diese Phase eine komplexe Rekonstruktion der Fe-Schichten. Von Daum *et al* wurde als Hypothese angenommen, diese Rekonstruktionen haben eine sinusförmige Gestalt, d.h. die Rekonstruktion habe die Gestalt „gefrorener“ (Oberflächen)phononen [55] (siehe Abb. 7.13). Begründet wurde diese Annahme damit, daß es sich um eine Vorstufe der Umwandlung von $\gamma$- zu $\alpha$-Eisen handelt, bei dem die Fe-Atome eine starke laterale Abstoßung untereinader erfahren, um die größeren bcc-Abstände zu erreichen. Der Umwandlungsmechanismus von $\gamma$- zu $\alpha$-Eisen soll dann martensitischer Natur sein und wird dann möglicherweise durch ein „Weichwerden“ von Phononen ausgelöst oder begünstigt. Der Nachweis, daß die Transformation von $\gamma$- zu $\alpha$-Fe auf martensitische Art erfolgt, wurde von Kalki *et al* erbracht [56]. Dabei wurde auch die genaue Art der Transformation ermittelt: der genaue Mechanismus der Umwandlung ist die sog. Pitsch-Tranformation.

#### 7.2.2.1 martensitische Pitsch-Transformation

Eine martensitische Transformation zeichnet sich gegenüber anderen Phasenumwandlungen dadurch aus, daß sie spontan – und im Falle von Legierungen ohne

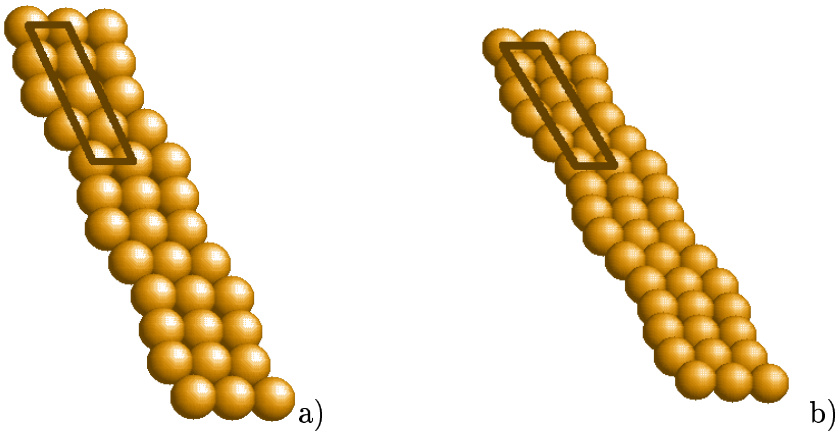



Abbildung 7.13: sinusförmige Rekonstruktionen im Fe-Film auf Cu(100) Oberflächen. Experimentell sind $4 \times 1$ und $5 \times 1$ Rekonstruktionen bestätigt, es handelt sich also möglicherweise um sinusförmige Rekonstruktionen mit einer Wellenkänge von vier (a) bzw. fünf Atomen (b). Diese Rekonstruktion ist *nicht* außschließlich an der Oberfläche lokalisiert.

Konzentrationsänderung – verlaufen. D.h. insbesondere, daß die Transformationen nicht durch Diffusion zustande kommt, sondern rein durch Gitterverzerrungen, Scherungen und Rotationen.
Der genaue Mechanismus der Umwandlung des $\gamma$-Eisens in $\alpha$-Eisen auf Cu(100) Oberflächen ist nicht der aus der Martensit-Bildung im Stahl bekannte „Bain-Path“ sondern, aufgrund der Umwandlung *an der Oberfläche*, ein anderer.
Pitsch beobachtete als erster den für die Umwandlung von Eisen auf Cu(100)-Oberflächen relevanten Mechanismus – die nach ihm benannte „Pitsch-Transformation“ [57] – in *dünnen Filmen* von FeN Legierungen. Beschrieben werden martensitische Transformationen durch Richtungen und Ebenen, die einander entsprechen; d.h. es wird angegeben, in welche Richtung und Flächen spezielle Richtungen und Flächen des fcc-Gitters nach der Transformation übergehen. Zur Beschreibung der Transformation werden zwei Richtungen und eine Ebene benötigt, die einander entsprechen. Im Falle der Pitsch-Transformation lauten diese Korrespondenz folgendermaßen:

$$[1\bar{1}0]_\gamma \rightarrow [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha \tag{7.5a}$$
$$[001]_\gamma \rightarrow [1\bar{1}0]_\alpha \tag{7.5b}$$
$$(110)_\gamma \rightarrow (\bar{1}\bar{1}2)_\alpha \tag{7.5c}$$

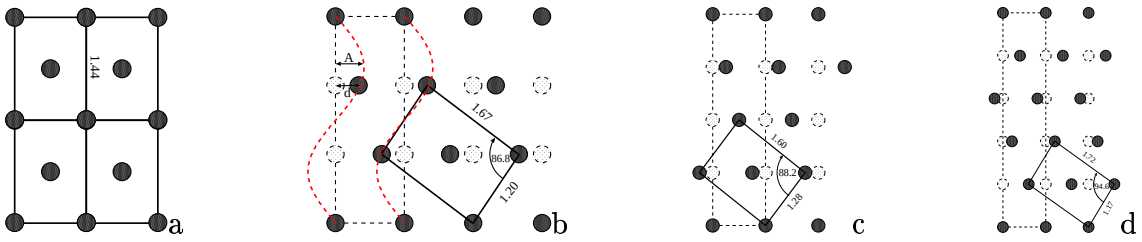



Abbildung 7.14: a) bcc [110]-Oberfläche b) p(3 × 1)- c) p(4 × 1)- d) p(5 × 1)-Rekonstruktionen von fcc (100)-Oberfläche

Als Folge von Relation 7.5cb wird die Oberfläche zu einer bcc (110)-Oberfläche (7.14a). Als Übergang von der fcc (100)-Oberfläche zu einer bcc (110)-Oberfläche hat Pitsch dabei insbesondere Scherungen entlang der [110]$\gamma$-Richtungen vorgeschlagen. Um die Konservierung der äußeneren Form zu gewährleisten müssen sich einzelne, durch Zwillingsgrenzen getrennte bcc-Domänen bilden. In Fig. 7.14b-d sind verschiedene Rekonstruktionen einer fcc(100)-Oberfläche gezeigt, die einer bcc (110)-Oberfläche sehr ähnlich sind. Insbesondere die p(3 × 1)-Rekonstruktion entspricht schon fast einer bcc (110)-Oberfläche, es ist nur eine leichte Verscherung nötig, um eine wirkliche $(110)_\beta$-Oberfläche zu bekommen. Aus diesem Grund wird in Regime III auch häufig von einer „Pseudo 3 × 1-Rekonstruktion“ gesprochen, da sich die Beugungsbilder der Strukturen kaum unterscheiden. Dabei kann insbesondere die p(3 × 1) Rekonstruktion durch sinusförmige Störung einer fcc (100)-Oberfläche erhalten werden, wie in Abb. 7.14b angedeutet. Aus diesem Grunde sollte sinusförmige Rekonstruktionen die martensitische Umwandlung zu bcc-Eisen (Regime III) zumindest begünstigen, möglicherweise wird sogar der martensistische Umwandlungsprozeß durch „Weichwerden“ von Phononen ausgelöst.

#### 7.2.2.2 Ergebnisse

Nordström und Singh untersuchten die Stabilität einer freitragenden Fe-Monolage, angeordnet auf einem Quadratgitter, gegenüber sinusförmigen 3 × 1-, 4 × 1- und 5 × 1-Störungen [58]. Das Quadratgitter war dabei instabil gegen alle diese Störungen, die niedrigste Energie trat für die 3 × 1-Rekonstruktion mit einer Auslenkung $d$ von $\frac{1}{3}$ der quadratischen Gitterkonstante $a$, d.h. einer Amplitude $A$ von 0.385, was genau der Abb. 7.14b entspricht.
Es stellt sich jedoch die Frage, wie sich das Cu-Substrat auf laterale Rekonstruktionen auswirkt. Die Cu-Unterlage sollte die fcc-Struktur stabilisieren und somit den Übergang zu bcc-Eisen behindern. In einer ersten Rechnung wurde eine Monolage

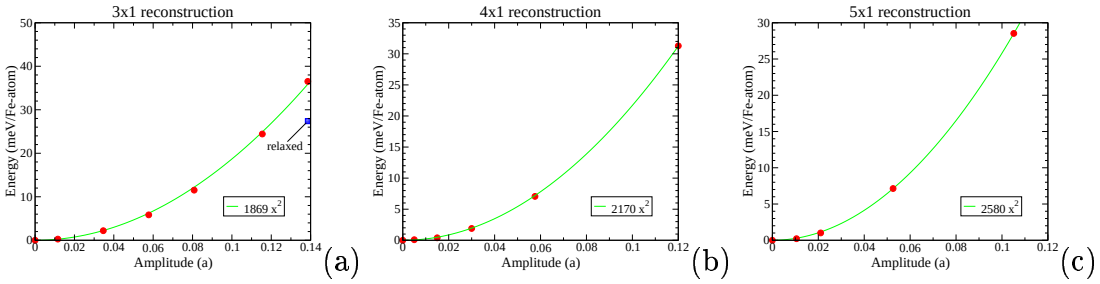



Abbildung 7.15: Einfluß von sinusförmigen Störungen mit einer Periode von drei (a), vier (b) und fünf (c) Einheitszellen auf die Grundzustandsenergie für eine Monolage Bedeckung. Es werden nur die Fe-Atome lateral ausgelenkt, nur im Falle der $3 \times 1$-Rekonstruktion (a) wird für eine Auslenkung von $a$ auch Relaxation in $z$-Richtung aller Atome und sinusförmige Relaxation der Cu-Schichten zugelassen.

Fe auf Cu untersucht, wobei die Cu-Unterlage wie im Abschnitt 7.2.1.1 durch fünf Monolagen Cu modelliert wird. Die Cu-Schichten werden in einer ersten Rechnung nicht verändert, sie bleiben starr. Oben und unten an diesen Film grenzend befinden sich die Fe-Lagen, so daß Inversionssymmetrie vorliegt. Die Abstände in $z$-Richtung wurden aus Abschnitt 7.2.1.1 übernommen. Die Zahl der $k$-Punkte beträgt $16 \times 6$ im Falle der p$(3 \times 1)$- und $16 \times 4$ im Falle der p$(4 \times 1)$- bzw. p$(5 \times 1)$-Zelle. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abb. 7.15 zu sehen. Es ist klar erkennbar, daß die Strukturen stabil sind, gegen sinusförmige Rekonstruktionen, falls die darunterliegenden Cu-Schichten nicht relaxiert werden. Selbstverständlich sind die Energiewerte aussagekräftiger, falls den untenliegenden Cu-Filmen erlaubt wird zu relaxieren, d.h. sich idealerweise exponentiell abklingende Oberflächenphononen ausbilden. Zusätzlich könnten auch noch Veränderungen in $z$-Richtung zugelassen werden, so daß sog. „Bucklings“ auftreten können. Allerdings macht dies die Rechnungen sehr rechenzeitintensiv, weshalb hier davon abgesehen werden soll, es werden solche Relaxationen nur für einen Fall im Falle der p$(3 \times 1)$-Zelle zugelassen. Der berechnete Energiewert ist in 7.15 eingezeichnet. Es zeigt sich, daß der Einfluß der Relaxationen im Falle einer Monolage Bedeckung nicht allzu groß ist.
Bemerkenswert ist, daß sich alle berechneten Werte sehr gut durch einen quadratischen beschreiben lassen.

Für zwei Monolagen Bedeckung wurden in der gleichen Art Berechnungen durchgeführt: Es werden die oberen *beiden* Fe-Schichten sinusförmig ausgelenkt, die Cu-Schichten bleiben unausgelenkt wie dies in Abb. 7.16 angedeutet ist. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 7.17 zusammengefaßt: Es ist zu erkennen, daß die

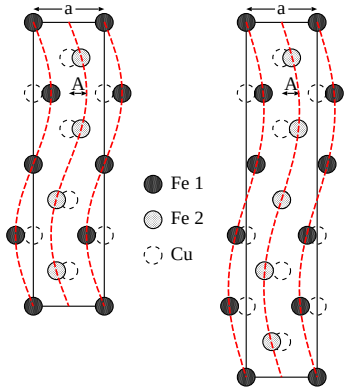



Abbildung 7.16: sinusförmige Auslenkungen für zwei Fe-Monolagen: die Fe-Atome beider Schichten (Fe1 und Fe2) werden gemäß einer Sinuskurve ausgelenkt, die darunterliegenden Cu-Atome bleiben starr.

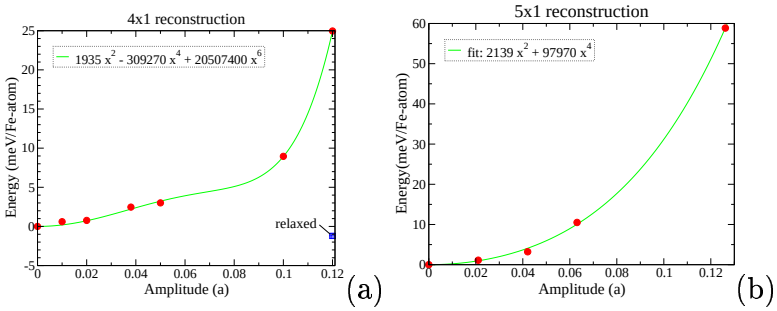



Abbildung 7.17: Energie in Abhängigkeit von der Amplitude der sinusförmigen Störung für zwei Monolagen Fe auf Cu

Energiepunkte jetzt nicht mehr durch einen einfachen Fit quadratischer Ordnung zu beschreiben ist, vielmehr müssen jetzt anharmonische Terme $\sim x^4$ und im Falle der $4 \times 1$-Struktur sogar $\sim x^6$ hinzugenommen werden. Um eine Abschätzung des Einflusses der Relaxation der darunterliegenden Fe- und Cu-Schichten zu erhalten, wurde für die p$(4 \times 1)$-Einheitszelle die Relaxation dieser Schichten in $x$-Richtung zugelassen, so daß die Strukturen nach innen abklingenden gefrorenen Phononen entsprechen. Ergebnis war, daß die Energie bei $A_1 = 0.12a$, $A_2 = 0.12a$ und $A_3 = 0.12a$ auf meV relativ zum unrelaxierten Zustand reduziert wird. Es war nicht möglich, diese Rechnungen für noch mehr als zwei Monolagen Bedeckung durchzuführen, da ansonsten die benötigte Rechenzeit sehr groß wird. Lediglich durch herabsetzen der Cutoff-Parameter wäre dies in überschaubarer Zeit realisierbar, dies würde die Aussagekraft der Ergebnisse allerdings zu sehr schmälern.

### 7.2.3 laterale Rekonstruktionen in Regime II

In den experimentellen Arbeiten [48, 49, 50, 51] wird übereinstimmend von einer p$(2 \times 1)$ Rekonstruktion der Oberfläche berichtet. Die Oberflächensymmetrie ist

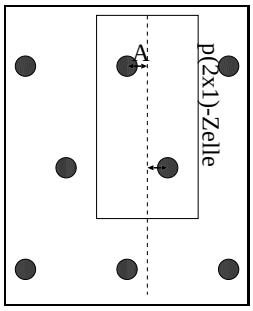



Abbildung 7.18: p(2 × 1) Rekonstruktion in Regime II. Die Symmetriegruppe ist p2mg, d.h. die gestrichelt eingezeichnete Linie ist eine Gleitspiegelebene. Der zu bestimmende freie Parameter dieser Struktur ist A.

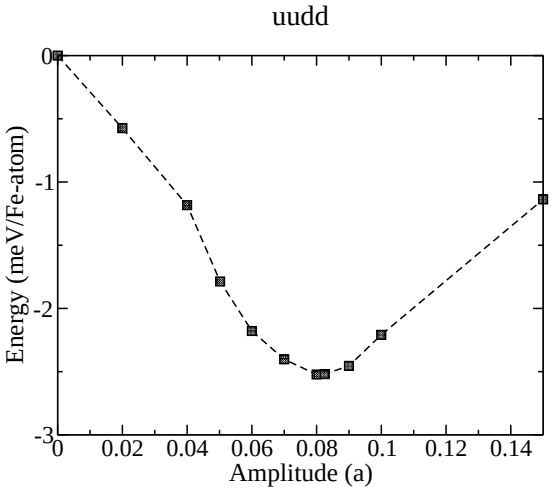



Abbildung 7.19: Energie des *uudd*-Zustands in Abhängigkeit von der Störung in Abb. 7.18. Die Amplitude der Auslenkung A wird in Einheiten der zweidimensionalen Gitterkonstante $a$ gemessen. Die Berechnungen wurden mit GGA und 16 × 8 $k$-Punkten in der zweidimensionalen Brillouinzone durchgeführt. Die Energien sind bezogen auf *alle* Fe-Atome.

p2mg, d.h. die Oberflächenatome sind wie in Abb. 7.18 angeordnet. Insbesondere stellt sich die Frage, ob die in dieser Arbeit als Grundzustand erhaltenen magnetischen Strukturen in Regime II instabil sind gegen Störungen $\sim$ A, wie sie in Abb. 7.18 eingezeichnet sind. Es ist nun ein Prüfstein für die in Abschnitt 7.2.1.1 bestimmten magnetischen Grundzustände in Regime II, ob sie instabil sind gegenüber den experimentell beobachteten lateralen Rekonstruktionen. Aus diesem Grunde wurde die Abhängigkeit der Energie von der Auslenkung A *an der Oberfläche* für verschiedene magnetische Strukturen berechnet.

Für vier Monolagen Bedeckung wurde der *uudd*-Zustand untersucht: Tatsächlich ist diese Konfiguration instabil gegenüber Störungen an der Oberfläche von der Art in Abb. 7.18, wie Abb. 7.19 deutlich zeigt. Die Energie wird gegenüber dem nicht rekonstruierten Zustand um 2.52 meV/Fe-Atom abgesenkt, die Auslenkung am Energieminimum beträgt $0.0825a$. Zum Vergleich dazu: eine *udud*-Struktur ist *nicht* instabil gegen Auslenkungen wie in Abb. 7.18 die Energie bei einer Auslenkung von 0.05 $a$ erhöht sich um 3.42 meV gegenüber dem nichtausgelenkten Fall.

Für das Energieminimum in Abb. 7.19, d.h. $A = 0.0825a$ wurde untersucht, ob in den darunterliegenden Schichten noch Kräfte herrschen. Die Symmetrie der Rekon-

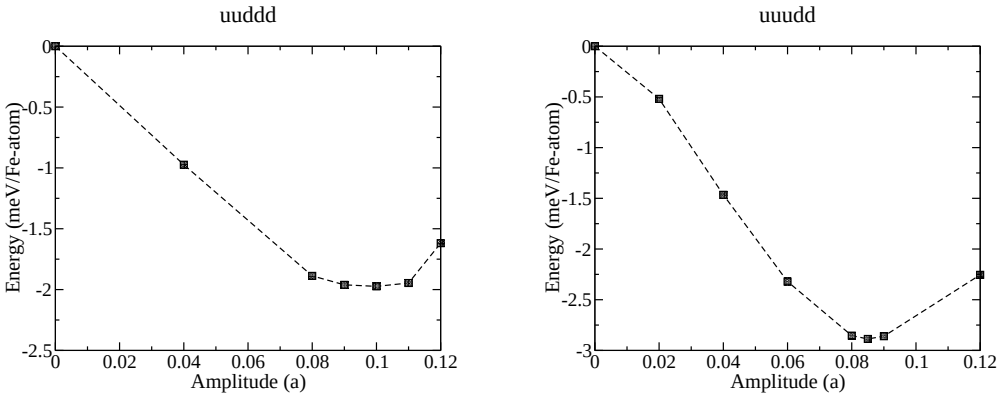



Abbildung 7.20: Energie des *uuddd*- und des *uuudd*-Zustands in Abhängigkeit der $2 \times 1$-Störung der Oberfläche. Die Rechnungen wurden durchgeführt wie in Abb. 7.19.

struktion läßt dies für die dritte und fünfte Schicht zu. Die Kräfte betragen, sind also nur sehr klein, so daß keine großen Relaxationen dieser Schichten zu erwarten sind.

Für fünf Monolagen wurde die gleiche Rechnung für den *uuddd*- und den *uuudd*-Zustand durchgeführt. Das Resultat dieser Rechnungen ist in Abb. zu sehen: Beide magnetischen Strukturen sind instabil gegen die p$(2 \times 1)$-Rekonstruktion der Oberfläche. Die Energie wird abgesenkt um 1.97 meV/Fe-Atom bzw. 2.89 meV/Fe-Atom, die Energieminima liegen bei A $= 0.10a$ bzw. A $= 0.085a$. Auffällig ist, daß im *uuddd*-Fall das Minimum breiter ist als im *uuudd*-Fall. Weiterhin ist die Energieabsenkung für die *uuudd*-Struktur etwas größer, offensichtlich führt die größere Zahl der ferromagnetischen Fe-Kopplungen an der Oberfläche zu einer größeren treibenden Kraft der Rekonstruktion.

## 7.3 Zusammenfassung und Diskussion

Im ersten Teil dieses Kapitels wurde $\gamma$-Fe im Volumen behandelt. Dabei wurden als magnetische Grundzustände Spinspiralen (inklusive des ferromagnetischen Zustands und der antiferromagnetischen Zustände AFI und AFII) und der kollineare *uudd*-Zustand berücksichtigt, der bei starker 4-Spin-Wechselwirkung auftreten kann. Die durchgeführten Rechnungen untermauern ein Phasendiagramm, wie es von Antropov *et al.* [27] vorgeschlagen wird: Bei großen Gitterkonstanten ($a > 6.90$ a.u.) besteht eine Tendenz, den ferromagnetischen High-Spin Zustand zu realisieren, wie dies die

Spinspiralrechnungen zeigen. Bei kleineren Gitterkonstanten besteht ein Wettbewerb von antiferromagnetischen Zuständen. Dabei dürfte anfangs der kollineare *uudd*-Zustand die niedrigste Energie besitzen, da er durch die 4-Spin-Wechselwirkung stabilisiert wird, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde. Mit schrumpfender Gitterkonstante nimmt der Einfluß der 4-Spin-Wechselwirkung jedoch ab, so daß andere antiferromagnetische Zustände, insbesondere Spinspiralen, realisiert werden können. In den Rechnungen von Antropov *et al.* ist dies bei etwa $a = 6.68$ a.u. der Fall.

Im folgenden Abschnitt wurde die magnetische Struktur des Grundzustands von Fe auf Cu zuerst ohne Berücksichtigung lateraler Rekonstruktionen bestimmt. Bis einschließlich drei Monolagen Bedeckung stellt dabei der ferromagnetische Zustand den Grundzustand dar. In Regime II, nach diesen Berchnungen für Bedeckungen von mehr als drei Monolagen, wurden erstmals auch nichtkollineare Strukturen berücksichtigt. Es konnte gezeigt werden, daß im Falle von vier Monolagen Bedeckung die kollineare *uudd*-Strukur stabil ist gegen Verkantung der magnetischen Momente. Für fünf Monolagen Bedeckung erwies sich eine sebstkonsistente Bestimmunge der magnetischen Struktur als zu aufwendig. Es konnte jedoch ein zwischen den kollinearen *uuddd*- und *uuudd*-Zuständen befindlicher nichtkollinearer Zustand ausgeschlossen werden, da die kollinearen Zustände durch über das klassische Heisenbergmodell hinausgehende Wechselwirkungen stabilisiert werden.
Möglicherweise kann die in Abschnitt 3.2.4 becshriebene Bestimmung der magnetischen Struktur verbessert werden, wenn die Ladungsdichte vor jeder Veränderung der magnetischen Konfiguration, d.h. vor Verändern der Winkel $\alpha^\mu$ und $\beta^\mu$, sehr gut auskonvergiert wird. Dies würde jedoch die Rechnungen sehr rechenzeitintensiv machen. Ein anderer vielversprechender Ansatz wäre es, die auf die magnetischen Momente wirkenden „Drehmomente“ $\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{n}^\mu}$ zu berechnen. Bei der Berechnung dieser Drehmomente muß mit einer Korrektur aufgrund des inkompletten Basissatzes analog den Pulay-Korrekturen im Falle von Kräften gearbeitet werden. Eine solche Korrektur schlagen Grotheer und Fähnle vor [59]. Die so erhaltenen Drehmomente könnten z.B. in einer Spindynamik, wie sie Antropov *et al.* [27] vorschlagen, verwendet werden.

Die Berücksichtigung komplexer lateraler Rekonstruktionen erwies sich ebenfalls als sehr rechenzeitintensiv. Es konnte dennoch gezeigt werden, daß die vorhergesagten magnetischen Strukturen tatsächlich instabil gegenüber den experimentell beobachteten Relaxationen. Oberhalb von zwei Monolagen Bedeckung kann es im ferromagnetischen Regime zu sinusförmigen p$(4 \times 1)$-Rekonstruktionen kommen, im Regime II, d.h. oberhalb von drei Monolagen sind die vorhergesagten antiferromagnetischen

Strukturen instabil gegen p(2 × 1)-Rekonstruktionen.
Die hier durchgeführten Rechnungen sind aber bei Weitem nicht in der Lage, das Problem von Fe auf Cu vollständig zu lösen. Hierfür müßten sehr viel mehr Relaxationen untersucht werden, d.h. in verschieden großen Einheitszellen und ohne Symmetrieeinschränkungen. Solche Rechnungen sind aber zum heutigen Zeitpunkt noch zu rechenzeitintensiv. Zwar existieren Rechnungen von Spišák und J. Hafner [60], die sich and diesem ehrgeizigen Unterfangen versuchen, die Ergebnisse weichen von experimentellen Befunden jedoch deutlich ab, die Relaxationen sind meist deutlich zu klein. Ein Grund hierfür kann die relativ kleine Zahl der verwendeten $k$-Punkten, z.B. maximal $12 \times 3$ $k$-Punkte in der zweidimensionalen Brillouinzone für die p(4 × 1)-Rekonstruktion, sein, ein anderer die kleine Zahl der verwendeten Cu-Schichten (drei).
Bei Verfügbarkeit entsprechender Computerressourcen wäre es interessant, die hier durchgeführten Rechnungen in Regime I zu erweitern, indem die unteren Lagen in $x$- und $z$-Richtung relaxiert werden, die oberste Schicht sollte nur in $z$-Richtung relaxiert werden. So könnte der Mechanismus der Martensitbildung evtl. mit der Parametrisierung der $y$-Auslenkung der obersten Fe-Schicht verstanden werden. Weiterhin sollten diese Rechnugen den Bereich bis zu mindestens vier Monolagen Bedeckung umfassen, um so die Energie der laterale relaxierten ferromagnetische Konfiguration mit den antiferromagnetischen Zuständen zu vergleichen.

| | ud | uud | uudd | udud | uuddd | uuudd | ududu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m_1$ | 2.38 | 2.83 | 2.80 | 2.48 | 2.82 | 2.82 | 2.48 |
| $m_2$ | -2.21 | 2.36 | 2.27 | -1.18 | 2.30 | 2.59 | -1.29 |
| $m_3$ | -0.06 | -2.22 | -2.25 | 1.48 | -2.21 | 2.18 | 2.03 |
| $m_4$ | | -0.06 | -2.63 | -2.30 | -2.61 | -2.24 | -1.20 |
| $m_5$ | | | -0.05 | -0.05 | -2.63 | -2.63 | 2.27 |
| $m_6$ | | | | | -0.04 | -0.05 | -0.05 |
| $m_{ges}$ | 0.11 | 2.91 | 0.14 | 0.43 | -2.37 | 0.49 | 1.97 |

| | u | uu | uuu | uuuu | uuuuu |
|---|---|---|---|---|---|
| $m_1$ | 2.81 | 2.83 | 2.81 | 2.81 | 2.82 |
| $m_2$ | 0.05 | 2.66 | 2.62 | 2.62 | 2.64 |
| $m_3$ | | 0.06 | 2.61 | 2.61 | 2.63 |
| $m_4$ | | | 0.06 | 2.61 | 2.63 |
| $m_5$ | | | | 0.04 | 2.62 |
| $m_6$ | | | | | 0.05 |
| $m_{ges}$ | 2.86 | 5.55 | 8.10 | 10.69 | 13.39 |

Tabelle 7.4: magnetische Momente der berechneten kollinearen Strukturen in $\mu_B$

# Anhang A

# Konstruktion der Pseudoladung

Die Ladungsdichte hat das Aussehen

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_{Int}(\boldsymbol{r})\Theta_{Int}(\boldsymbol{r}) + \sum_{\mu} \rho^{\mu}(\boldsymbol{r})\Theta_{\mu}. \tag{A.1}$$

Hierbei sind die $\Theta$–Funktionen eins im Interstitial bzw. Muffin–Tin $\mu$ und Null sonst. In die Muffin–Tin-Ladungsdichte geht dabei neben der Elektronendichte auch die deltaförmige Kernladungsdichte ein. In einem ersten Schritt wird die Ladungsdichte nun dadurch vereinfacht, daß die aus ebenen Wellen bestehende Ladungsdichte des Interstitials in die Muffin–Tins fortgesetzt wird, und dieser Beitrag entsprechend im Muffin–Tin Anteil wieder subtrahiert wird, d.h.

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_{Int}(\boldsymbol{r}) + \sum_{\mu}(\rho^{\mu}(\boldsymbol{r}) - \rho^{Int,\mu}(\boldsymbol{r}))\Theta_{\mu} = \rho_{Int}(\boldsymbol{r}) + + \sum_{\mu} \bar{\rho}^{\mu}(\boldsymbol{r}) \tag{A.2}$$

Der erste Summand der Ladungsdichte besitzt dabei eine konvergierende Fourierdarstellung. Nun müssen die Multipolmomente des zweiten Summanden bestimmt werden. Wegen der Linearität der Fouriertransformation kann das für den ebenen Wellenanteil und den nach Gitterharmonischen entwickelten Anteil getrennt geschehen. Die Punktsymmetrie der Muffin-Tins $\mu$ soll hier vorerst nicht berücksichtigt werden, es wird nur der allgemeine Fall behandelt, spezielle Punktsymmetrien folgen direkt daraus. Die Potentialentwicklung nach Multipolmomenten lautet für sphärische Koordinaten:

$$V^{\mu}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} q_{lm} \frac{Y_l^m(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^{\mu})}{r_{l+1}} \tag{A.3}$$

mit den Multipolmomenten

$$q_{lm}^{\mu} = \int Y_l^{m*}(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^{\mu}) r^l \rho^{\mu}(\boldsymbol{r}) d^3r. \tag{A.4}$$

Die Multipolmomente für den nach Gitterharmonischen entwickelten Anteil der modifizierten Dichte in den Muffin–Tins läßt sich mit Hilfe der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen leicht bestimmen, es bleibt lediglich das Integral über die Radialkoordinate zu berechnen. Die Multipolmomente des nach ebenen Wellen entwickelten Anteil lassen sich mit Hilfe einer Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen ebenfalls ermitteln (siehe (3.9) ). Es ergibt sich:

$$q_{lm}^{Int,\mu} = \frac{\sqrt{4\pi}}{3} R^{\mu 3} \rho_{\boldsymbol{G}=0}^{Int} \delta_{l0} + \sum_{\boldsymbol{G}\neq 0} 4\pi i^l \rho_{\boldsymbol{G}}^{Int} R^{\mu l+3} \cdot \frac{j_{l+1}(GR^\mu)}{GR^\mu} e^{i\boldsymbol{G}\boldsymbol{\tau}^\mu} Y_l^{m*}(\boldsymbol{e_G}) \qquad \text{(A.5)}$$

Die gesamte Multipolentwicklung der modifizierten Ladungsdichte $\bar{\rho}^\mu$ ist dann also:

$$\bar{q}_{lm}^{\mu} = q_{lm}^{\mu} - q_{lm}^{Int,\mu} \qquad \text{(A.6)}$$

Nun soll $\bar{\rho}^\mu$ durch eine „Pseudoladung“ $\tilde{\rho}^m u$ ersetzt werden: Sie soll das Aussehen

$$\tilde{\rho}^\mu(\boldsymbol{r}) = \sum_{l,m} Q_{l,m}^{\mu} Y_l^m(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{r}}^{\mu}) \sum_{\eta} a_\eta r^{\mu\nu_\eta} \qquad \text{(A.7)}$$

haben, d.h. der Radialteil soll durch eine Potenzreihe dargestellt werden. Die Bedingung, daß die Multipolmomente gleich bleiben sollen, liefert die Relation

$$Q_{l,m}^{\mu} = \bar{q}_{lm}^{\mu} \left( \sum_{\eta} a_\eta \frac{R^{\mu l+\nu_\eta+3}}{l+\nu_\eta+3} \right)^{-1} \qquad \text{(A.8)}$$

Es läßt sich zeigen [18], daß die Pseudoladung $\tilde{\rho}$ die Fouriertranformierte

$$\tilde{\rho}_{\boldsymbol{G}} = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{l,m,\mu} \frac{(-i)^l (2l+2n+3)!!}{(2l+1)!!} \frac{j_{l+n+1}(GR^\mu)}{(GR^\mu)^{n+1}} \bar{q}_{lm}^{\mu} e^{-i\boldsymbol{G}\boldsymbol{\tau}^\mu} Y_l^m(\boldsymbol{e_G}) \qquad \text{(A.9)}$$

besitzt. Hierbei tritt $n$ als Parameter auf, was auch nicht verwunderlich ist, da eine Ladungsdichte durch ihre Multipolentwicklung ja gerade nicht eindeutig bestimmt ist. Es muß betont werden, daß der Parameter $n$ nicht gleich sein muß für verschiedene Werte von $l$. Durch den Parameter $n$ kann jetzt die Konvergenz der Fourierdarstellung beeinflußt werden. Für die Optimierung der Konvergenz hat Weinert einen Vorschlag gemacht: das $n$ sollte so gewählt werden, daß die erste Nullstelle von $j_{l+n+1}(GR^\mu)$ etwa bei $GR^\mu = G_{max}R^\mu$ liegt. Das Potential im Interstitial ist nun mit der Pseudoladung

$$\hat{\rho}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} \left( \rho_{\boldsymbol{G}}^{Int} + \tilde{\rho}_{\boldsymbol{G}} \right) e^{i\boldsymbol{G}\boldsymbol{r}} \qquad \text{(A.10)}$$

gemäß (3.29) zu berechnen, wobei keinerlei Einschränkungen bzgl. des Potentials mehr gemacht werden müssen.

# Anhang B

# Konstruktion des Coulomb-Potentials für Filmgeometrie

Die Lösung wird der Poissongleichung (3.64) wird am besten separat für $\boldsymbol{G} = 0$ und $\boldsymbol{G} \neq 0$ durchgeführt. Dabei muß für $\boldsymbol{G} = 0$ beachtet werden, daß hierzu nicht oszillierend Teile des Potentials gehören, d.h. eine Mittelung über ein größeren Volumen ergibt im Allgemeinen nicht Null. Vor allem der Mittelwert der zweiten Ableitung, also der Ladung, verschwindet im Allgemeinen nicht. Aufgrund der Ladungsneutralität muß zusätzlich zur Differentialgleichung

$$\frac{d^2}{dz^2} V_0(z) = -4\pi\rho_0(z) \tag{B.1}$$

für $\boldsymbol{G} = 0$ noch die Bedingung

$$\int_{-d/2}^{d/2} \tilde{\rho}_0(z)dz = -\left( \int_{d/2}^{\infty} \rho_{vac}^{(1)}(z)dz + \int_{-\infty}^{-d/2} \rho_{vac}^{(2)}(z)dz \right) \tag{B.2}$$

erfüllt werden. Hierbei ist $\rho_{vac}^{(i)}$ die Ladungsdichte im Vakuum ober- bzw. unterhalb des Films. Diese Bedingung wird im Allgemeinen erst bei Selbstkonsistenz erfüllt. Diese Bedingung wird bei noch nicht Erreichen der Selbstkonsistenz erzwungen durch eine künstliche Skalierung der Pseudoladungsdichte mittels eines Skalierungsfaktors, der bei Selbstkonsistenz dann gegen eins geht.
Die Lösung der Differentialgleichung ist etwas übersichtlicher für $z$-Reflexionssymmetrie. Im Vakuum kann das Potential oberhalb des Films für

$\boldsymbol{G} = 0$ zu

$$V_0^{Vak} = -4\pi \int_z^\infty \sigma^{Vak}(z')dz' \tag{B.3}$$

$$\text{mit} \qquad \sigma^{Vak}(z') = \int_{d/2}^{z'} \rho_0^{Vak}(z'')dz'' + \overline{\tilde{\rho}^{Int}}\frac{d}{2} \tag{B.4}$$

berechnet werden [1]. Dabei ist $\overline{\tilde{\rho}^{Int}}$ die gemittelte, wie oben beschrieben skalierte Pseudoladungsdichte im Interstitial:

$$\overline{\tilde{\rho}^{Int}} = \frac{1}{d}\int_{-d/2}^{d/2} \sum_{k_n} \tilde{\rho}_{0,k_n}^{Int} \exp(ik_n z) = \sum_{k_n} \tilde{\rho}_{0,k_n}^{Int} j_0(k_n d) \tag{B.5}$$

Im Interstitial wird übrigens der Mittelwert der gesamten Ladung, im Gegensatz zum Vakuum, nicht einfach durch $\tilde{\rho}_{0,0}^{Int}$ beschrieben, da die Periode der Dichte mit $\tilde{d}$ verknüpft ist und nicht mit $d$. Die Lösung im Vakuum unterhalb des Films ist entsprechend spiegelsymmetrisch.
Im Interstitial ergibt sich für das Potential:

$$V_0^{Int} = -2\pi\tilde{\rho}_{0,0}^{Int}\left(z^2 - \frac{d^2}{4}\right) - 8\pi\sum_{k_n}\frac{\tilde{\rho}_{0,k_n}^{Int}}{k_n^2}\left(\cos(k_n z) - \cos(k_n\frac{d}{2})\right) - 4\pi\int_{d/2}^{\infty}\sigma^{Vak}(z')dz' \tag{B.6}$$

Das Potential kann natürlich auch ohne Probleme auf den Fall ohne $z$-Reflexionssymmetrie verallgemeinert werden, allerdings werden die Formeln dann länglicher. Im allgemeinen Fall würde das Potential für $z \to -\infty$ nicht gegen Null gehen sondern gegen einen anderen konstanten Wert, da das Dipolmoment de Films dann i.A. nicht verschwinden würde.
Für $\boldsymbol{G}_{||} \neq 0$ ist die inhomogene Differentialgleichung (3.64) zu lösen. Die spezielle Lösung wird mit Hilfe der Greenschen Funktion berechnet. Die Lösung zu

$$(G_{||}^2 - \frac{d^2}{dz^2})V_{\boldsymbol{G}_{||}} = \delta(z - z') \tag{B.7}$$

mit den oben genannten Randbedingungen lautet

$$G(z - z') = \frac{2\pi}{G_{||}}\exp(-G_{||}|z - z'|) \quad . \tag{B.8}$$

Durch Integration ergibt sich das Potential im Interstitial für $z$-Reflexion zu

$$\begin{aligned} V_{\boldsymbol{G}}^{Int} = \; & \tfrac{8\pi}{G_{||}}\textstyle\sum_{k_n,\boldsymbol{G}_{||}\neq 0}\frac{\rho_{\boldsymbol{G}_{||},k_n}}{G_{||}^2+k_n^2}\left(\cos(k_n z) - e^{-G_{||}\frac{d}{2}}\cos(k_n\tfrac{d}{2})\cosh(k_n z)\right) \\ & + \textstyle\sum_{\boldsymbol{G}_{||}\neq 0}\frac{4\pi}{G_{||}}\alpha_G^{Vak}\cosh(G_{||}z) \end{aligned} \tag{B.9}$$

[1] mit $\sigma^{Vak}$ ist jetzt die Ladungsdichte oberhalb des Films gemeint. Die Ladungsdichte unterhalb des Films ist natürlich spiegelsymmetrisch

$$\text{mit} \qquad \alpha_G^{Vak} = \int_{d/2}^{\infty} \rho^{Vak}(z) e^{G_{||} z} dz \tag{B.10}$$

Im Vakuum oberhalb des Films ergibt sich das Potential zu:

$$V_{\boldsymbol{G}}^{Vak} = \sum_{k_n} \frac{4\pi}{G_{||}^2 + k_n^2} \rho_{k_n, \boldsymbol{G}_{||}}^{Int} \sinh(G_{||} \tfrac{d}{2}) \cos(k_n \tfrac{d}{2}) + \tag{B.11}$$
$$\frac{2\pi}{G_{||}} \Big[ e^{-G_{||} z} \left( \int_{-\infty}^{-d/2} \rho_{\boldsymbol{G}_{||}}^{Vak}(z') e^{G_{||} z'} dz' + \int_{d/2}^{z} \rho_{\boldsymbol{G}_{||}}^{Vak}(z') e^{G_{||} z'} dz' \right) +$$
$$e^{G_{||} z} \int_{z}^{\infty} \rho_{\boldsymbol{G}_{||}}^{Vak}(z') e^{-G_{||} z'} dz' \Big]$$

Zur Berechnung dieses Ausdrucks ist also numerische Integration der Ladungsdichte im Vakuum multipliziert mit einer Exponentialfunktion nötig.
Im Interstitial kann das Potential also zusammengefaßt werden als [2]:

$$V^{Int} = \sum_{k_n, \boldsymbol{G}_{||}} \tilde{V}_{k_n, \boldsymbol{G}_{||}} \cos(k_n z) \exp(i \boldsymbol{G}_{||} \boldsymbol{r}) + \sum_{\boldsymbol{G}_{||} \neq 0} \left( d_{\boldsymbol{G}_{||}} \cosh(G_{||} z) + f_{\boldsymbol{G}_{||}} z^2 \right) \tag{B.12}$$

[2] der zusätzliche Term $\sim z^2$ gegenüber Ref. [19] ergibt sich durch die unterschiedliche Wahl von d und $\tilde{d}$

# Literaturverzeichnis


[1] Hohenberg, P. und W. Kohn: *Inhomogeneous Electron Gas.* Phys. Rev., 136:B864, 1964.

[2] Kohn, W. und L.J. Sham: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* Phys. Rev., 140:A1133, 1965.

[3] Lundqvist, S. und N.H. March. Plenum Press, 1983.

[4] Barth, U. von und L. Hedin: *A local exchange-correlation potential for the spin ploarized case: I.* J. Phys. C., 5:1629, 1972.

[5] Perdew, P. und Y. Wang: Band 11. Akademie Verlag, Berlin, 1991.

[6] Arai, T.: *Exchange Interaction and Heisenberg's Spin Hamiltonian.* Phys. Rev., 2:471, 1961.

[7] Yosida, K.: *Theory of magnetism.* Springer–Verlag, 1991.

[8] Luttinger, J.M. und L. Tisza. Phys. Rev., 70:954, 1946.

[9] Hirai, K.: *Effect of the Four–Spin Interactions on Spin Structure of solid $^3$He and other substances.* Solid State Commun., 54:265, 1985.

[10] Long, M.W.: *Effects that can stabilise multiple spin-density waves.* J. Phys. C., 1:2857, 1989.

[11] Sandratskii, L.M.: *Noncollinear magnetism in itinerant-electron systems: theory and application.* Advances in Physics, 47:91, 1998.

[12] Singh, D.: *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method.* Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1994.

[13] Slater, J.C. Phys. Rev., 81:385, 1939.

[14] ANDERSEN, O.K.: *Linear methods in band theory.* Phys. Rev. B, 12:3060, 1975.

[15] KOELLING, D.D. und G.O. ARBMAN: *Use of the energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper.* J. Phys. F: Met. Phys., 5:2041, 1975.

[16] MARCUS, P.M. Int. J. Quantum Chem. Suppl., 1:567, 1967.

[17] KURKI-SUONIO, K.: *Symmetry an its Implications.* Israel Journal of Chemistry, 16:115, 1977.

[18] WEINERT, M.: *Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods.* J. Math. Phys., 22:2433, 1981.

[19] WIMMER, E., H. KRAKAUER, M. WEINERT und A.J. FREEMAN: *Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: $O_2$ molecule.* Phys. Rev. B, 24:864, 1981.

[20] KNÖPFLE, K.: *Intraatomar nichtkollineare Spindichten in kollinear und nichtkollinear magnetischen Systemen.* Doktorarbeit, TH-Darmstadt, 2000.

[21] KNÖPFLE, K., L.M. SANDRATSKII und J. KÜBLER: *Spin spiral ground state of $\gamma$-iron.* Phys. Rev. B, 62(9):5564, 2000.

[22] KLEINMAN, L. und D.M. BYLANDER: *Full Potential Calculations of the Spiral Spin Density Wave Ground State of $\gamma$-Fe.* Int. J. Quant. Chem., 77:940, 2000.

[23] BYLANDER, D.M. und L. KLEINMAN: *Full-Potential generalized gradient approximation calculations of the spiral spin-density waves in $\gamma$-Fe.* Int. J. Quant. Chem., 77:940, 2000.

[24] KURZ, P.: *Non–Collinear Magnetism of Ultrathin Magnetic Films.* Diplomarbeit, RWTH–Aachen, 1997.

[25] KURZ, P.: *Non–Collinear Magnetism at Surfaces and in Ultrathin Films.* Doktorarbeit, RWTH–Aachen, 2000.

[26] DEDERICHS, P.H., S. BLÜGEL, R. ZELLER und H. AKAI: *Ground States of Constrained Systems: Application to Cerium Impurities.* Phys. Rev. Lett., 53:2512, 1984.

[27] ANTROPOV, V.P., M.I. KATSNELSON, B.N. HARMON, M. VAN SCHILFGAARDE und D. KUSNEZOV: *Spin dynamics in magnets: Equation of motion and finite temperature effects.* Phys. Rev. B, 54:1019, 1996.

[28] KRAKAUER, H., M. POSTERNAK und A.J. FREEMAN: *Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films.* Phys. Rev. B, 19:1706, 1979.

[29] POSTERNAK, M., H. KRAKAUER, A.J. FEEMAN und D.D. KOELLING: *Self-consistent electronic structure of surfaces: Surface states and surface resonances on W(001).* Phys. Rev. B, 21:5601, 1980.

[30] SCHIEFFER, P., C. KREMBEL, M.C. HANF und G. GEWINNER: *Growth of a flat Mn Monolayer on Ag (001).* Phys. Rev. B, 57(2):1141, 1998.

[31] ENDOH, Y. und Y. ISHIKAWA: *Antiferromagnetism of $\gamma$ iron manganese alloys.* J. Phys. Soc. Japan, 30:1614, 1971.

[32] KÜBLER, J., K.H. HÖCK, J. STICHT und A.R. WILLIAMS: *Density functional theory of non-collinear magnetism.* J. Phys. F: Met. Phys., 18:469, 1988.

[33] SPIŠÁK, D. und J. HAFNER: *Magnetic structures in ordered and disordered $\gamma$-FeMn alloys: Ordering due to disorder.* Phys. Rev. B, 61(17):11569, 2000.

[34] BROUGHTON, H.W. und W.J. MULLIN: *Method for Determinig Minimum–Energy Spin Configurations in a Magnetic Field.* Phys. Rev. B, 6:277, 1972.

[35] HERPIN, A. und P.MERIEL: *Étude de l'antiferromagnétisme helicoidal de $MnAu_2$ par diffraction de neutrons.* J. Phys. Rad., 22:337, 1961.

[36] MORUZZI, V.L., J.F. JANAK und A.R. WILLIAMS. Pergamon, New York, 1978.

[37] ZENER, C.: *Influence of entropy in phase stabilization.* McGraw-Hill, 1966.

[38] WANG, C.S., B.M. KLEIN und H. KRAKAUER: *Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron.* Phys. Rev. Lett., 54:1852, 1985.

[39] BARBIELLINI, B., E.G MORONI und T. JARLBORG: *Effects of gradient corrections on electronic structure in metals.* J. Phys. C., 2:7597, 1990.

[40] SMART, J.S.: *Molecular Field Treatment of Ferromagnetism and Antiferromagentism.* Phys. Rev., 86:968, 1952.

[41] YAMAMOTO, Y.: *Spin Arrangements in Magnetic Compounds of the Rocksalt Crystal Structure.* J. Phys. Soc. Jpn., 32:1248, 1972.

[42] EHRHART, P., B. SCHÖNFELD, H.H. ETTWIG und W. PEPPERHOFF: *The lattice structure of antiferromagnetic $\gamma$-iron.* J. Magn. Magn. Mater., 22:79, 1980.

[43] KÖRLING, M. und J. ERGON: *Gradient-corrected* ab initio *calculations of spin-spiral states in fcc-Fe and the effects of the atomic-spheres approximation.* Phys. Rev. B, 54:8293, 1996.

[44] HOFFMAN, E., H. HERPER und P. ENTEL: *Microscopic theory of the martensitic transition in $Fe_{1-x}Ni_x$.* Phys. Rev. B, 47:5589, 1993.

[45] TSUNODA, Y.: *Spin-density wave in cubic $\gamma$-Fe and $\gamma$-$Fe_{100-x}Co_x$ precipitates in Cu.* J. Phys.: Condens. Matter, 1:10427, 1989.

[46] PERDEW, P., K. BURKE und M. ENZERHOF. Phys. Rev. Lett., 77:3865, 1996.

[47] ZHOU, YU MEI, DING SHENG WANG und YOSHIYUKI KAWAZOE: *Effective* ab initio *exchange integrals and magnetic phase transition in fcc Fe and Mn antiferromagnets.* Phys. Rev. B, 59(13):8387, 1999.

[48] THOMASSEN, J., F. MAY, B. FELDMANN, M. WUTTIG und H. IBACH: *Magnetic live surface layers in Fe/Cu(100).* Phys. Rev. Lett., 69:3831, 1992.

[49] MÜLLER, S., P. BAYER, K. HEINZ, B. FELDMANN, H. ZILLGEN und M. WUTTIG: *Structural Instability of Ferromagnetic fcc Fe Films on Cu(100).* Phys. Rev. Lett., 74(5):765, 1995.

[50] FELDMANN, B.: *???* Doktorarbeit, RWTH-Aachen, 1996.

[51] JENNICHES, H., J. SHEN, S. SUNDAR, J. BARTHEL, P. OHRESSER, M. KLAUA und J. KIRSCHNER: *Structure and magnetism of pulsed-laser-deposited ultrathin films of Fe on Cu(100).* Phys. Rev. B, 59(2):1196, 1999.

[52] ASADA, T. und S. BLÜGEL: *Total Energy Spectra of Complete Sets of Magnetic States for fcc–Fe Films on Cu (100).* Phys. Rev. Lett., 79:507, 1997.

[53] MORONI, E.G., G. KRESSE und J. HAFNER: *Complex epitaxy and magnetism of face-centered-cubic Fe film on Cu(100).* J. Phys. C., 11:L35, 1999.

[54] HEINZ, K., S. MÜLLER und P. BAYER: *Iron multilayers on Cu(100) – a case of complex reconstruction investigated by quantitative LEED.* Surf. Sci., 352:942, 1996.

[55] DAUM, W., C. STUHLAMNN und H. IBACH: *Displacive Phase Transition and Surface-Phonon Anomalies in fcc Fe films on Cu(100).* Phys. Rev. Lett., 60(26):2741, 1988.

[56] KALKI, K., D.D. CHAMBLISS, K.E. JOHNSON, R.J. WILSON und S. CHIANG: *Evidence for martensitic fcc–bcc transition ot thin Fe films on Cu(100).* Phys. Rev. B, 48(24):18344, 1993.

[57] PITSCH, W.: *The Martensitic Transformation in Thin Foils of Iron-Nitrogen Alloys.* Phil. Mag., 5:577, 1958.

[58] NORDSTRÖM, L. und D.J. SINGH: *Theoretical investigation of structural instabilities of Fe layers on face-centered-cubic Cu.* J. Vac. Sci. Technol. B, 14(4):3160, 1995.

[59] GROTHEER, O. und M. FÄHNLE: *Ab initio calculations of the torques acting on localized magnetic moments including incomplete-basis-set corrections.* Phys. Rev. B, 59:13965, 1998.

[60] SPIŠÁK, D. und J. HAFNER: *Complex reconstruction of $\gamma$-iron multilayers on Cu(100): Ab-initio local-spin-density investigations.* Phys. Rev. B, 61(23):16129, 2000.