

Ab-initio Rechnungen
zum
Zusammenhang zwischen
Magnetismus und Struktur
ultradünner Filme

von

Rossitza Pentcheva

Diplomarbeit in Physik

Universität zu Köln

Oktober 1996

angefertigt im

Institut für Elektronische Eigenschaften
des Instituts für Festkörperforschung
im Forschungszentrum Jülich

1. Gutachter: Prof. W. Eberhardt
2. Gutachter: Prof. E. Müller-Hartmann

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Dichtefunktionaltheorie	7
2.1	Das Energiefunktional. Theorem von Hohenberg und Kohn	8
2.2	Die Kohn-Sham Theorie	8
2.3	Die Spindichtefunktionaltheorie	10
2.4	Lokale Dichte- und Spindichtenäherung	11
2.5	Das Stoner-Modell in der Dichtefunktionaltheorie	12
3	Die FLAPW-Methode	15
3.1	Wahl der Basisfunktionen in FLAPW	15
3.1.1	Die APW-Methode	15
3.1.2	Die LAPW-Methode	17
3.1.3	Darstellung der Basisfunktionen im Vakuum für die FLAPW-Methode in Filmgeometrie	17
3.2	Der FLAPW-Hamiltonian	20
3.3	Darstellung der Ladungsdichte und des Potentials	21
3.4	Konstruktion des Coulomb-Potentials in FLAPW	22
3.4.1	Aufstellung der Poisson-Gleichung und Formulierung des Randwertproblems	22
3.4.2	Lösung der Poisson-Gleichung im Bulk	23
3.4.3	Die Pseudoladungsmethode	23
3.4.4	Lösung der Poisson-Gleichung im Film	25
3.5	Das Austauschkorrelationspotential in FLAPW	28
3.5.1	Berechnung von ϵ_{xc} und v_{xc} im Zwischenbereich	29
3.5.2	Berechnung von ϵ_{xc} und v_{xc} im Vakuumbereich	29
3.5.3	Berechnung von ϵ_{xc} und v_{xc} in den „Muffin-Tin“-Kugeln	29
3.6	Die Gesamtenergie in FLAPW	31
3.6.1	Berechnung des Integrals $\int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r$	34
3.6.2	Die Frage nach der „richtigen“ Ladungsdichte: n^{in} oder n^{out} ?	35
3.6.3	Die freie Energie als Variationsgröße	36

4	Einfluß der Wahl des Austauschkorrelationspotentials auf die Grundzustandseigenschaften eines bcc-Eisenkristalls	39
4.1	Die Austauschenergiedichte	40
4.2	Die Parametrisierungen der Korrelationsenergiedichte	40
4.3	Relativistische Korrekturen zu ϵ_{xc} und \mathbf{v}_{xc}	42
4.4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.4.1	Numerische Details	43
4.4.2	Diskussion der Ergebnisse	43
4.4.3	Die relativistische Korrektur zum Austauschpotential	47
5	Quasi-Newton-Methoden zur Selbstkonsistenzbeschleunigung	49
5.1	Das „simple mixing“	50
5.2	Newton-Raphson-Methoden	50
5.3	Quasi-Newton-Methoden	51
5.3.1	Broydens erste Formel	52
5.3.2	Broydens zweite Formel	52
5.3.3	Die Verallgemeinerte Anderson Methode	53
5.4	Einführung einer Metrik in das Minimierungsproblem	53
5.5	Implementierung der Metrik in die FLAPW Methode	54
5.6	Ergebnisse	55
6	Magnetismus von freitragenden 3d-Monolagen	67
6.1	Magnetismus von Monolagen auf Edelmetallsubstraten	67
6.2	Das Strukturmodell	69
6.3	Numerische Details	69
6.4	Vergleich der Ergebnisse für Monolagen mit und ohne Substrat	71
6.5	3d -Monolagen auf Cu(100) und Cu(111)	73
6.5.1	Vergleich der magnetischen Momente für beide Strukturen	74
6.5.2	Ferromagnetismus gegen Antiferromagnetismus	75
6.5.3	Vergleich der Gesamtenergie für beide Strukturen	77
6.6	Zusammenhang zwischen Magnetismus und Gitterrelaxation	79
6.6.1	Die Energie als Funktion der Gitterkonstante	79
6.6.2	Die magnetischen Momente als Funktion der Gitterkonstante	83
6.7	Die Grundzustandsstruktur der 3d-UML	85
6.7.1	Ferromagnetismus gegen Antiferromagnetismus	85
6.7.2	Vergleich der Grundzustandsenergie für beide Strukturen	86
6.7.3	Gitterkonstanten und Magnetovolumeneffekt	87
7	Zusammenfassung	91

Kapitel 1

Einleitung

Die Untersuchungen der Festkörperoberfläche stellen ein sehr aktuelles und sich rasch entwickelndes Forschungsgebiet dar. Die geänderten Symmetrieverhältnisse im Vergleich zum idealen Kristall führen zu vielen neuen physikalischen Eigenschaften. Moderne Techniken für epitaktisches Wachstum wie die Molekularstrahlepitaxie (MBE) erlauben die kontrollierte Herstellung dünner magnetischer Schichtsysteme und führen somit zum „Design“ neuer magnetischer Materialien. Insbesondere eröffnet die Möglichkeit, ein magnetisches Moment gezielt in ein Schichtsystem zu induzieren, neue Perspektiven der magnetischen Datenspeicherung. Gleichzeitig wurden neue Methoden zur Untersuchung von Festkörperoberflächen entwickelt: Die winkel- und spinaufgelöste Spektroskopie (Photoemission, inverse Photoemission), die spinpolarisierte LEED und der magnetische Dichroismus geben Information über die elektronische Struktur in einem breiten Energiespektrum.

Die komplizierten physikalischen Vorgänge, die zur kollektiven magnetischen Ordnung auf der Oberfläche führen, verlangen nach einer theoretischen Erklärung. Die „ab-initio“-Rechnungen bilden hierbei die Grundlage für die quantitative Beschreibung der elektronischen Struktur von Festkörpern. Diese Rechnungen wurden erst durch die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie von Hohenberg und Kohn [5] und Kohn und Sham [6] möglich, bei der der Grundzustand eines Vielteilchensystems allein durch die Teilchendichte vollständig beschrieben wird. In der Lokalen (Spin-) Dichtenäherung wird die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen einschließlich der Austausch- und Korrelationseffekte numerisch realisierbar.

Die FLAPW-Methode¹ ist eine „ab-initio“-Methode, die auf der Dichtefunktionaltheorie basiert. Durch die relativ aufwendige Wahl der Basisfunktionen ist sie universell anwendbar und insbesondere für Übergangsmetalle gut geeignet. Die FLAPW-Methode enthält den Beitrag aller Elektronen: den der Rumpfelektronen in relativistischer Näherung und den der Valenzelektronen in semirelativistischer Näherung. Es wird keine Näherung bezüglich der Gestalt des Potentials vorgenommen. Dadurch kann diese Methode sowohl auf kompakte als auch auf offene Systeme angewandt werden. Für Festkörperoberflächen und ultradünne Schichten wird das Konzept auf

¹Full-Potential-Linearized-Augmented-Plane-Wave-Method

das „Thin-Slab“-Modell [28], [29] erweitert. In diesem Modell arbeitet man mit der zweidimensionalen Translationssymmetrie eines Films endlicher Dicke. Das Vakuum wird exakt beschrieben.

Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen sind die Übergangsmetallmonolagen auf Edelmetallsubstraten. Wegen des vollständig besetzten d -Band bei Edelmetallen ist die Wechselwirkung zwischen Monolage und Substrat relativ schwach. Aus diesem Grund sind die Übergangsmetallmonolagen die Verwirklichung eines zweidimensionalen magnetischen Systems. Die reduzierte Koordinationszahl und die schwache Hybridisierung mit dem Substrat verursachen eine Verengung der d -Bänder innerhalb der Monolage. Dies kann zu größeren magnetischen Momenten gegenüber dem Volumenmaterial führen und sogar Magnetismus in Materialien induzieren, die als ideale Kristalle unmagnetisch sind. Die Reihe von Berechnungen für Übergangsmetallmonolagen auf verschiedenen Edelmetallsubstraten wie Ag, Pd, Cu [30], [39], [40], wird in dieser Arbeit fortgesetzt, indem Ergebnisse für freitragende $3d$ -Monolagen in der Geometrie der Cu(100)-Oberfläche mit den Ergebnissen von Blügel [32] für $3d$ -Monolagen auf Cu(100) und $3d$ -Zwischenschichten in Cu(100) verglichen werden. Dadurch wird der Einfluß des Substrats auf die magnetischen Eigenschaften der Monolage insbesondere bei der kleinen Gitterkonstante von Cu untersucht.

Experimentell wurde ein kompliziertes Rekonstruktionsverhalten für Fe- und Mn-Monolagen auf Cu(100) festgestellt [54–59], wofür vermutlich der Magnetismus verantwortlich ist. Alle bisherigen theoretischen Untersuchungen setzen das pseudomorphe Wachstum der Monolage auf das Substrat voraus, bei dem die Atompositionen durch die Struktur des Substrats festgelegt sind. Ziel dieser Arbeit ist es, zum ersten mal die Rolle des Magnetismus bei der Oberflächenrekonstruktion zu untersuchen und gleichzeitig den Einfluß der Struktur des Substrats auszuschließen. Zu diesem Zweck wurden freitragende Übergangsmetallmonolagen mit hexagonaler und quadratischer Struktur in Bezug auf ihre magnetische Ordnung untersucht.

Trotz vieler theoretischer wie experimenteller Untersuchungen von Monolagen bleiben bisher wichtige Fragen offen: (i) Wie groß ist die Gleichgewichtsgitterkonstante einer freitragenden $3d$ -Übergangsmetallmonolage? (ii) Welche Gleichgewichtsstruktur nimmt sie an? (iii) Welchen Einfluß hat der Magnetismus auf die Gleichgewichtsgitterkonstante und -struktur? In dieser Arbeit wird eine Antwort auf diese Fragen anhand von systematischen Berechnungen an freitragenden $3d$ -Monolagen mit (100)- und (111)-Orientierung gegeben.

In Kapitel 2 werden die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie zusammengefaßt und die Lokale Dichtenäherung eingeführt. Das Stoner-Modell, das eine einfache und physikalisch anschauliche Interpretation der Ergebnisse für magnetische Systeme bietet, wird hier kurz erläutert.

Die Grundlagen der FLAPW-Methode werden in Kapitel 3 behandelt. Dazu gehört die charakteristische Aufteilung des Raumes in Atomsphären und einen Zwischenbereich und die Wahl des Basissatzes in jedem Bereich. Dabei wird besonderer Wert auf die Darstellung der modifizierten Einheitszelle im Filmmodell gelegt. Die Kon-

struktion des effektiven Potentials aus der Ladungsdichte wird in zwei Teilprobleme aufgeteilt: Das Coulomb-Potential wird aus der Poisson-Gleichung bestimmt, wobei die Pseudoladungsmethode eine wesentliche Vereinfachung bei der Lösung der Gleichung darstellt. Die nicht-sphärischen Anteile des Austauschkorrelationspotentials werden durch die Gaussche Integrationsmethode unter Ausnutzung von Symmetrien berechnet. Auf die Bestimmung der Gesamtenergie wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels eingegangen. Die verschiedenen Beiträge zur Gesamtenergie werden zusammengefaßt und die Berechnung des Madelung Terms und der kinetischen Energie kurz skizziert. Unter anderem wird gezeigt, daß die Verwendung der Fermi-Dirac-Verteilung die Verallgemeinerung auf eine großkanonische Gesamtheit erfordert, um die Extremaleigenschaften des Energiefunktional zu gewährleisten. Anhand von Testrechnungen wird die Rolle der Temperaturverbreiterung an der Fermi-Kante diskutiert.

In Kapitel 4 werden verschiedene Parametrisierungen des Austauschkorrelationspotentials vorgestellt und der Einfluß des Austauschkorrelationspotentials auf die Grundzustandseigenschaften von Übergangsmetallen am Beispiel eines bcc-Eisenkristalls untersucht.

Durch Anwendung von Quasi-Newton-Methoden wird der Konvergenzprozeß drastisch beschleunigt. Die verschiedenen Methoden zum Mischen der Ladungsdichte mit anschließenden Konvergenztests werden in Kapitel 5 vorgestellt. Hierbei werden die Rolle des Mischungsparameters und der Iterationstiefe diskutiert und die optimalen Parameter für die weiteren Rechnungen ermittelt.

Basierend auf der vorgestellten Theorie der FLAPW-Methode wird in Kapitel 6 anhand der Ergebnisse für freitragende $3d$ -Übergangsmetallmonolagen mit einer (100)- und (111)-Orientierung auf die oben diskutierte Fragestellung eingegangen.

In Kapitel 7 werden die Ergebnisse zusammengefaßt und Verbesserungsmöglichkeiten in Hinblick auf eine genauere Behandlung des Substrats diskutiert.

Kapitel 2

Dichtefunktionaltheorie

Die Berechnung der physikalischen Eigenschaften von Festkörpern stellt ein Vielteilchenproblem dar. Die Bewegung von Elektronen und Kernen wird zunächst in der adiabatischen Näherung entkoppelt und die elektronischen Eigenschaften des Systems in dem starren Kerngitter bestimmt. In atomaren Einheiten¹ lautet der Hamiltonoperator des Systems:

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

Er beinhaltet die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen, ausgedrückt durch das externe Potential V_{ext} , und die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. In 0. Näherung wird das Vielteilchensystem im Modell unabhängiger Elektronen beschrieben. In einer vereinfachten Form wird die Elektron-Elektron Wechselwirkung in der Hartree-Näherung behandelt: Das Elektron bewegt sich im gemittelten Coulomb Potential der restlichen Ladungen. Die Hartree-Fock-Näherung geht noch einen Schritt weiter. Das Pauli-Prinzip wird explizit benutzt, indem für die Wellenfunktion ein antisymmetrisiertes Produkt aus N Spinorbitalen angesetzt wird. Durch diesen Ansatz wird die Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen mit gleichem Spin berücksichtigt. Diese Näherung führt unter anderem zu einer Anomalie der verschwindenden Zustandsdichte an der Fermi-Kante, findet aber eine breite Anwendung in der Quantenchemie bei der Berechnung der Eigenschaften einzelner Atome und Moleküle. Einen entscheidenden Fortschritt brachte die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie bei den Elektronenstrukturechnungen. Sie ermöglicht eine parameterfreie („ab initio“) Beschreibung des Grundzustands eines Vielelektronensystems, die über die Hartree-Fock-Näherung hinausgeht und die Korrelationen zwischen den Elektronen beschreibt.

¹ $\hbar = 1$, $m = \frac{1}{2}$, $e^2 = 2$, Längen werden in Einheiten des Bohrschen Radius $a_0 = 1 a.u. = 0.529177 \text{ \AA}$ gemessen. Die Energieeinheit ist dann Rydberg ($1 Ry = 13.6058 eV$).

2.1 Das Energiefunktional. Theorem von Hohenberg und Kohn

Die gesamte Information über die elektronische Struktur eines Vielelektronensystems steckt in der Vielteilchenwellenfunktion Ψ bzw. der Dichtematrix. Deren Berechnung bereitet allerdings erhebliche Probleme. Andererseits ist man nicht an der Vielteilchenwellenfunktion selbst interessiert sondern an den physikalischen Größen, die sich daraus ableiten lassen. Die Hauptidee der Dichtefunktionaltheorie besteht darin, alle Größen statt auf die Vielteilchen-Wellenfunktion auf die elektronische Einteilchendichte $n(\mathbf{r})$ zurückzuführen, die nur aus den Diagonalelementen der Dichtematrix gebildet wird und insofern weniger Information enthält. Die Dichtefunktion wird folgendermaßen definiert:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (2.2)$$

Es besteht ein nichteindeutiger Zusammenhang zwischen den Wellenfunktionen und der Teilchendichte. Verschiedene Vielteilchen-Wellenfunktionen können nämlich die gleiche Teilchendichte erzeugen, weil bei dieser Darstellung die Information über die Phase der Wellenfunktion verlorengeht. Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf den zwei Theoremen von Hohenberg und Kohn 1964 [5]:

- Für ein vorgegebenes externes Potential V_{ext} sind alle Grundzustandseigenschaften eines inhomogenen Systems Funktionale der Teilchendichte. Insbesondere ist die Grundzustandsenergie $E[n(\mathbf{r})]$ ein Funktional der Teilchendichte.
- Das Energiefunktional erfüllt ein Variationsprinzip: Die Grundzustandsdichte minimiert das Funktional $E[n]$ unter der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung.

$$E_0 = E[n] := \min_{\psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.3)$$

2.2 Die Kohn-Sham Theorie

Die Idee von Kohn und Sham [6] besteht darin, das Vielteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem abzubilden und gleichzeitig die Vielteilcheneffekte exakt zu beschreiben. Dazu wird das Energiefunktional als Summe dreier Terme dargestellt: der kinetischen Energie nichtwechselwirkender Teilchen $T_s[n]$, der potentiellen Energie $U[n]$, die die mittlere Coulomb Wechselwirkung zwischen den Elektronen und des Gitterpotentials als externes Potential zusammenfaßt und der Austausch- und Korrelationsenergie $E_{xc}[n]$, die die restlichen Wechselwirkungen beinhaltet.

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

Da die kinetische Energie den Hauptbeitrag zur Gesamtenergie liefert, ist ihre genaue Beschreibung sehr wichtig. In der Thomas-Fermi-Näherung² geht man davon aus, daß sich die Ladungsdichte langsam im Raum ändert. Dann kann man sie lokal als homogen ansehen und die kinetische Energie durch die Energie des homogenen Elektronengases mit der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ ersetzen:

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} \quad (2.5)$$

Durch die Wiedereinführung der Einteilchenwellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma$ in die **Kohn-Sham-Theorie** wird die kinetische Energie exakt im Einteilchenbild behandelt.

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_{\mathbf{k}\nu,\sigma} \int d^3\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma(\mathbf{r}) (-\nabla^2) \psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

\mathbf{k} bezeichnet den Zustand im \mathbf{k} -Raum, ν ist der Bandindex und $\sigma = +, -$ gibt die Spinrichtung an. Wegen des großen Beitrags der kinetischen Energie ist die exakte orbitale Darstellung für die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Teilchen von großer Bedeutung.

Im zweiten Term von Gl. (2.4), $U[n]$, sind drei „klassische“ Wechselwirkungen zusammengefaßt: erstens, die mittlere Coulomb-Wechselwirkung zwischen unabhängigen Elektronen in dem Hartree-Term; zweitens, die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen, das als externes Potential bezeichnet wird. Der dritte Term stellt das Kernpotential dar:

$$U[n(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - 2 \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int d^3\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{\substack{\alpha,\alpha' \\ \alpha \neq \alpha'}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\alpha'}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\alpha'}|} \quad (2.7)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Hier ist Z_{α} die Kernladungszahl und \mathbf{R}_{α} die Position des Kernes α . Die Positionen der Kerne sind fest. Das externe Potential bestimmt eindeutig den Hamiltonian des Systems. Insofern besagt das erste Theorem von Hohenberg und Kohn, daß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem externen Potential und der Teilchendichte besteht.

²Die Thomas-Fermi-Näherung ist ein Vorläufer der Dichtefunktional-Theorie. Sie beschreibt ein System völlig unkorrelierter Teilchen durch die Teilchendichte und ist in diesem Sinne ein Spezialfall der Dichtefunktionaltheorie.

Das Energiefunktional wird nicht bezüglich der Teilchendichte sondern bezüglich der Einteilchenwellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}\nu}$ minimiert. Dabei wird die Bedingung der Teilchenzahlerhaltung durch die Normierungsbedingung $\int |\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1$ ersetzt. Auf diese Weise führt die Variation des Energiefunktional zu einem System von Einteilchen-Schrödinger Gleichungen, die sogenannten **Kohn-Sham-Gleichungen**.

$$(-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})) \psi_{\mathbf{k}\nu} = \epsilon_{\mathbf{k}\nu} \psi_{\mathbf{k}\nu} \quad (2.9)$$

Das effektive Potential, in dem sich das Teilchen befindet, ergibt sich als Differenz zwischen der Teilchenenergie $\epsilon_{\mathbf{k}\nu}$ und der kinetischen Energie nichtwechselwirkender Elektronen und enthält alle Effekte der Wechselwirkung.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.10)$$

Die Darstellung der Wechselwirkung konzentriert sich somit auf die Konstruktion des effektiven Potentials. Die Einteilchenenergien $\epsilon_{\mathbf{k}\nu}$ treten als Lagrange Multiplikatoren auf, die die Erfüllung der Normierungsbedingung garantieren. Alle drei Theorien (Hartree, Hartree-Fock und Kohn-Sham) haben gemeinsam, daß sie das Vielteilchenproblem auf ein System von Eielektronen-Gleichungen zurückführen. Die Kohn-Sham-Gleichungen haben die gleiche Form wie die Hartree-Gleichungen, verwenden jedoch ein exaktes Potential $V_{eff}(\mathbf{r})$. Im Unterschied zu den Hartree-Fock-Gleichungen ist das Potential hier lokal (s. Abschnitt (2.4)). Der numerische Aufwand für die Lösung der Kohn-Sham Gleichungen ist somit geringer.

2.3 Die Spindichtefunktionaltheorie

Die Behandlung magnetischer Systeme erfordert die Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie auf den spinpolarisierten Fall. Dies geschieht dadurch, daß man neben der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ die Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ als fundamentale Variable einführt. $n(\mathbf{r})$ und $m(\mathbf{r})$ sind über die „Spin auf“- und „Spin ab“-Teilchendichten, n^+ und n^- , definiert:

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

Das Theorem von Hohenberg und Kohn wird zum so genannten Spindichtefunktionaltheorem verallgemeinert [15]: Die Energie ist ein Funktional zweier Variablen n^+ und n^- . Das Energiefunktional $E[n^+(\mathbf{r}), n^-(\mathbf{r})]$ wird bezüglich des Variablensatzes (n^+, n^-) minimiert, um die Grundzustandsenergie zu erhalten. Analog ergeben sich die Kohn-Sham Gleichungen im spinpolarisierten Fall durch Variation nach den spinabhängigen Einteilchenwellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma$:

$$(-\nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})) \psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma = \epsilon_{\mathbf{k}\nu}^\sigma \psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma \quad (2.11)$$

Aus den Einteilchenwellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma$ werden die spinabhängigen Teilchendichten n^+, n^- gebildet:

$$n^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\nu} |\psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma(\mathbf{r})|^2$$

Das effektive Potential im spinpolarisierten Fall lautet:

$$V_{eff}^\sigma(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n^+(\mathbf{r}), n^-(\mathbf{r})]}{\delta n^\sigma(\mathbf{r})} \quad (2.12)$$

2.4 Lokale Dichte- und Spindichtenäherung

Der letzte Term in Gl. (2.4) $E_{xc}[n]$ enthält Austausch- und Korrelationseffekte sowie Korrekturen zur kinetischen Energie aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen. Wäre die Form dieses Funktionals bekannt, könnte man das Problem des inhomogenen Elektronengases exakt lösen. Da die exakte Form nicht bekannt ist, sind wir auf Näherungen angewiesen.

- **Lokale Dichtenäherung (LDA):** Das Funktional der Austauschkorrelationsenergie ist nichtlokal. Für eine sich langsam im Raum ändernde Teilchendichte, kann man es lokal durch die Austausch- und Korrelationsenergiedichte $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ eines homogenen Elektronengases mit der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ ausdrücken. Der Raum wird in kleine Volumina aufgeteilt, in denen sich das System als „Jellium“ mit einer lokal homogenen Dichte verhält. Dieser Gedanke bildet die Grundlage für die Lokale Dichtenäherung und wird bei der Berechnung der Austausch- und Korrelationsdichte angewandt.

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.13)$$

Die Erfahrung der letzten 20 Jahre hat gezeigt³, daß diese Näherung eines „quasi“-homogenen Systems auch gute Ergebnisse für reelle, inhomogene Systeme liefert.

Durch Variation des Funktionals der Austauschkorrelationsenergie nach der Teilchendichte erhalten wir das Austauschkorrelationspotential.

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.14)$$

Das Potential kann man auch durch die Austausch- und Korrelationsenergiedichte ausdrücken:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (2.15)$$

³Eine gute Übersicht befindet sich im Artikel von Jones and Gunnarsson [7]

- **Lokale Spindichtenäherung (LSDA):** Die Lokale Dichtenäherung lässt sich leicht für den spinpolarisierten Fall verallgemeinern. Analog zum nichtmagnetischen Fall wird die Austauschkorrelationsenergie durch die Energiedichte des homogenen Elektronengases dargestellt.

$$E_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

Das spinabhängige Austauschkorrelationspotential lautet:

$$v_{xc}^{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \pm \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]}{\delta m(\mathbf{r})} \quad (2.17)$$

oder ausgedrückt durch die Minoritäts- und Majoritätsladungsdichte:

$$v_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\partial n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]}{\partial n^{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

Für die Energiedichte $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]$ gibt es verschiedene Parametrisierungen, auf die ich in Kapitel 4 näher eingehen werde.

Die LDA hat sich bei der Berechnung der Grundzustandseigenschaften von Metallen im Bulk bewährt. Die Übereinstimmung mit dem Experiment für Bulk Moduli und Gitterkonstanten beträgt i.a. 2%.

2.5 Das Stoner-Modell in der Dichtefunktionaltheorie

Sehr interessante Resultate liefert die Spindichtenäherung für die Theorie des Magnetismus, die Thema dieser Arbeit ist. Mit Hilfe der LSDA kann man Aussagen über die magnetische Natur der Übergangsmetalle machen und ihre magnetischen Momente und Suszeptibilitäten bestimmen. Das Stoner-Modell für Bandmagnetismus stellt den Rahmen dar, in dem die Ergebnisse der ab-initio-Berechnungen für magnetische Systeme interpretiert werden.

Für das Auftreten von Magnetismus im Festkörper ist die Lokalisierung der Valenzelektronen verantwortlich. Einerseits wird durch die Parallelstellung der Spins Austauschenergie gewonnen, andererseits ist bei vollständiger Spinpolarisierung jeder Zustand nur einfach besetzt und dadurch steigt die kinetische Energie an. Da in der Spindichtefunktionaltheorie die Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ ein im Vergleich zu $n(\mathbf{r})$ kleiner Parameter ist, kann man das Austauschkorrelationspotential $v_{xc}^{\pm}(\mathbf{r})$ bis zum linearen Term nach $m(\mathbf{r})$ entwickeln:

$$v_{xc}^{\pm}(\mathbf{r}) \simeq v_{xc}^0(\mathbf{r}) \mp \tilde{v}(n(\mathbf{r})) m(\mathbf{r}) \quad \tilde{v} > 0.$$

Die Elektronen mit Spin „auf“ erfahren ein stärker anziehendes, die Elektronen mit Spin „ab“ ein stärker abstoßendes Potential gegenüber dem Potential im nichtmagnetischen Fall $v_{xc}^0(\mathbf{r})$. Im Stoner-Modell wird $\tilde{v}(n(\mathbf{r}))m(\mathbf{r})$ durch eine Konstante ersetzt:

$$v_{xc}^\pm(\mathbf{r}) \simeq v_{xc}^0(\mathbf{r}) \mp \frac{1}{2}IM \quad M = \int_{EZ} m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Das lokale Moment M ergibt sich aus der Integration von $m(\mathbf{r})$ über die atomare Einheitszelle. Da sich das Potential durch eine Konstante verschiebt, ändern sich die Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\nu}^\pm(\mathbf{r})$ nicht gegenüber dem nichtmagnetischen Fall, gleichzeitig erfahren die Eigenwerte $\epsilon_{\mathbf{k}\nu}^\pm$ eine konstante Absenkung bzw. Anhebung.

$$\psi_{\mathbf{k}\nu}^\pm(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}\nu}^0(\mathbf{r}) \quad \epsilon_{\mathbf{k}\nu}^\pm = \epsilon_{\mathbf{k}\nu}^0 \mp \frac{1}{2}IM$$

Die Zustandsdichten $n^\pm(\epsilon)$ verschieben sich bezüglich der nichtmagnetischen Zustandsdichte $n^0(\epsilon)$ und bilden eine spinaufgespaltene Bandstruktur.

$$n^\pm(\epsilon) = n^0(\epsilon \mp \frac{1}{2}IM)$$

Durch Integration der Summe und der Differenz der Zustandsdichten $n^+(\epsilon)$ und $n^-(\epsilon)$ über die Fermi-Kugel erhält man die Teilchenzahl N und das magnetische Moment M . Die selbstkonsistente Gleichung für M lautet:

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

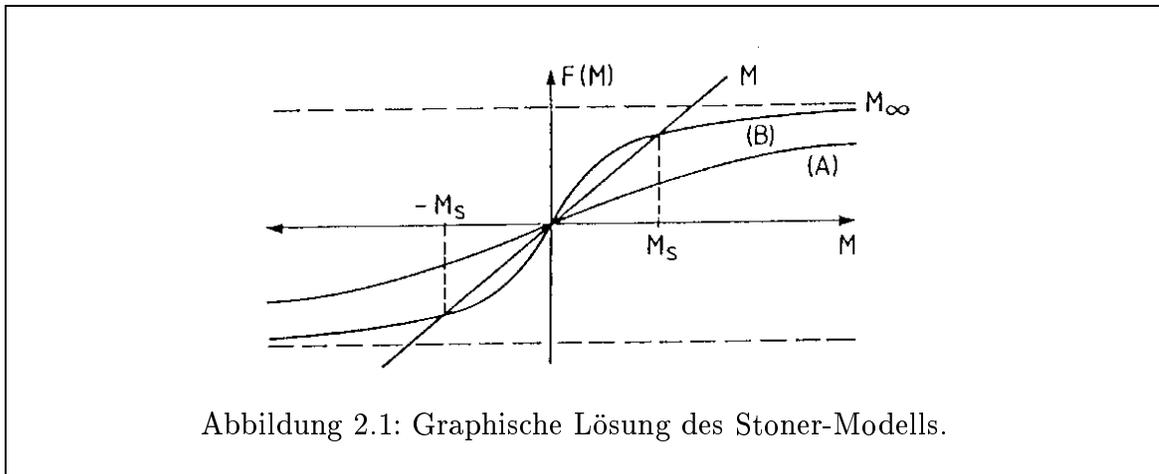


Abbildung 2.1: Graphische Lösung des Stoner-Modells.

Wie aus Abb.(2.1) zu sehen ist, kann diese Gleichung graphisch gelöst werden. Neben der trivialen Lösung $M = 0$, die dem nichtmagnetischen Fall entspricht, kann es nur dann eine ferromagnetische Lösung geben, wenn die Steigung von $\frac{dF(M)}{dM}$ bei $M = 0$ größer als 1 ist. Damit lautet das Stoner-Kriterium für Ferromagnetismus:

$$In^0(E_F) > 1 \quad (2.19)$$

Offensichtlich wird der Ferromagnetismus durch ein hohes Austauschintegral I und eine hohe Zustandsdichte an der Fermi-Kante $n^0(E_F)$ begünstigt. Die Zustandsdichte an der Fermi-Kante ist in einfachster Näherung umgekehrt proportional zur Bandbreite W . Im atomaren Fall geht die Bandbreite gegen Null: das Stoner Kriterium ist immer erfüllt. Die hohen magnetischen Momente einzelner Atome werden von der ersten Hundschen Regel bestimmt. Als ideale Kristalle erfüllen nur Fe, Co und Ni das Stoner Kriterium [65], [66]. Auf Festkörperoberflächen und bei ultradünnen Schichten ist die Zustandsdichte schmaler aufgrund der reduzierten Koordinationszahl. Deswegen erwartet man nach der Stoner-Theorie zum einen für diese Systeme ein erhöhtes magnetisches Moment und zum anderen ein magnetisches Verhalten für Systeme, die als ideale Kristalle nichtmagnetisch sind.

Bei einer antiferromagnetischen Anordnung verändert sich die Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ wellenartig im Raum und bildet eine „gefrorene“ Spindichtewelle mit dem Wellenvektor \mathbf{q} . Durch Anwendung der Linearen Response Theorie gelingt es, für den Antiferromagnetismus ein ähnliches Kriterium zu finden wie das Stoner Kriterium für Ferromagnetismus:

$$I\chi_{\mathbf{q}}(E_F) > 1 \quad (2.20)$$

Hierbei ist das magnetische Moment M über die Spinsuszeptibilität $\chi_{\mathbf{q}}(E)$ mit der Austauschspaltung verknüpft. Die Summe der nichtlokalen Suszeptibilitäten $\sum_i \chi_{0i}$ ergibt die Zustandsdichte an der Fermi Kante $n^0(E_F)$ und kann somit als Suszeptibilität der ferromagnetischen Anordnung χ_{FM} betrachtet werden. Die alternierende Summe der lokalen Suszeptibilitäten $\sum_i (-1)^i \chi_{0i}$ entspricht der antiferromagnetische Suszeptibilität χ_{AFM} . Die Beiträge, die über die Näherung nächster Nachbarn hinausgehen, werden vernachlässigt ($\chi_{0i} = 0$ für $i > 1$). Somit lautet die antiferromagnetische Suszeptibilität $\chi_{AFM} = 2\chi_{00}(E_F) - g(E_F)$. Bei halber d -Bandfüllung ist χ_{AFM} größer als χ_{FM} . Die Elemente in der Mitte der $3d$ -Reihe zeigen daher eine stärkere Tendenz zum Antiferromagnetismus.

Kapitel 3

Die FLAPW-Methode

3.1 Wahl der Basisfunktionen in FLAPW

Die Wahl der Basisfunktionen ist von großer Bedeutung für die Elektronenstrukturrechnungen. Einerseits muß die Basis möglichst gut dem System angepaßt sein. Sie muß sowohl das oszillatorische Verhalten der Wellenfunktionen in der Nähe des Kerns gut beschreiben als auch die Gitterperiodizität berücksichtigen. Andererseits soll durch eine geschickte Wahl der Basisfunktionen der numerische Aufwand in vernünftige Grenzen gehalten werden.

Die üblichen Basisfunktionen bei Bandstrukturrechnungen sind die ebene Wellen. Sie haben folgende Vorteile:

- Sie bilden ein vollständiges System.
- Sie besitzen die Translationssymmetrie des Gitters und erfüllen das Bloch-Theorem.
- Sie sind einfach zu implementieren.

Basissätze aus ebenen Wellen haben aber den Nachteil, daß man sehr hohe Abschneideparameter braucht, um die starken Oszillationen der Wellenfunktionen in der Nähe des Kerns beschreiben zu können.

3.1.1 Die APW-Methode

In der Augmented-Plane-Wave-Methode (APW), die 1937 von Slater [1] entwickelt wurde, wird der Raum in zwei Bereiche aufgeteilt: Um jedes Atom wird der Raum durch eine sogenannte „Muffin-Tin“-Kugel beschrieben, wobei benachbarte Kugeln nicht überlappen. In jeder Sphäre α wird die Basisfunktion als Produkt von Radialfunktionen $u_l^\alpha(r)$ und Kugelflächenfunktionen $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, $L = (l, m)$ dargestellt, wobei nur eine endliche Anzahl von Drehimpulsquantenzahlen l berücksichtigt wird. Im Zwischenbereich (I) wird die Basisfunktion durch eine ebene Welle ausgedrückt:

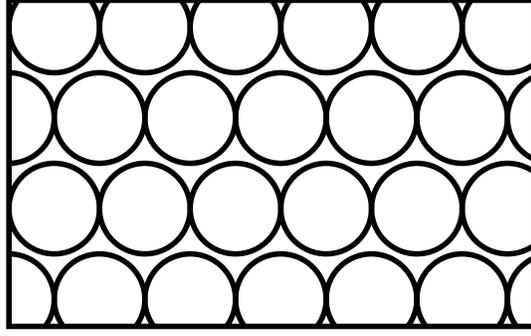


Abbildung 3.1: Darstellung der Einheitszelle in der APW Methode. Die „Muffin-Tin“-Kugeln sind vom Zwischenbereich umgeben.

$$\varphi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_L A_L^{\alpha\mathbf{G}}(\mathbf{k}) u_l^\alpha(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in MT\alpha \end{cases} \quad (3.1)$$

Hier ist \mathbf{k} der Blochvektor. Die Entwicklungskoeffizienten $A_L^{\alpha\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ garantieren die Stetigkeit der Basisfunktionen am Sphärenrand. Die Radialfunktionen $u_l^\alpha(r)$ sind die Lösungen zu dem sphärischen Potential $V^\alpha(r)$ des Atoms α :

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l^\alpha \right\} r u_l^\alpha(r) = 0 \quad (3.2)$$

Die Wellenfunktionen hängen von dem Energieparameter E_l^α ab. Da E_l^α aber ein fester Parameter ist, der die Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung festlegt, führt er nur dann zu den richtigen Wellenfunktionen, wenn er der Bandenergie gleichgesetzt wird. Damit wird die Wellenfunktion $u_{l\mathbf{k}\nu}^\alpha(r)$ selbst abhängig vom Wellenvektor \mathbf{k} und dem Bandindex ν und eine einzige Diagonalisierung der Hamilton-Matrix reicht nicht aus, um die Energiebänder zu bestimmen.

Ein anderer Nachteil der APW-Methode ist die Schwierigkeit, über die Näherung des sphärischen Potentials hinauszukommen. Die Einführung von nichtsphärischen Anteilen führt dazu, daß die optimale Wahl von E_l^α nicht mehr der Bandenergie entspricht [9]. Schließlich soll noch das asymptotische Problem erwähnt werden. Für bestimmte Werte von E_l^α verschwindet die Radialfunktion u_l am Sphärenrand, was zu einer Diskontinuität führt. Die Randbedingung ist nicht erfüllbar.

3.1.2 Die LAPW-Methode

Die Bestimmung der Variationskoeffizienten bzw. des Eigenwertproblems vereinfacht sich erheblich, wenn die radiale Wellenfunktion $u_{l\mathbf{k}\nu}^\alpha(r)$ nicht mehr explizit vom Elektronenzustand abhängt. Andersen [8] ist daher ein Durchbruch gelungen, indem er eine linearisierte Form des APW-Verfahrens vorstellte, die LAPW-Methode. Dabei werden die Radialfunktionen innerhalb der „Muffin-Tin“-Kugeln bezüglich der Energie in eine Taylor-Reihe um den Parameter E_l^α bis zum linearen Glied entwickelt:

$$u_l^\alpha(\epsilon, r) = u_l^\alpha(E_l, r) + \dot{u}_l(E_l^\alpha, r)(\epsilon - E_l^\alpha) + O[(\epsilon - E_l^\alpha)^2] \quad (3.3)$$

Die Linearisierung führt zu einem quadratischen Fehler in der Wellenfunktion und einem Fehler 4. Ordnung in der Bandenergie. Dadurch sind die linearisierten APW's eine gute Basis für ein relativ großes Energiefenster um die Bandenergie. Eine einzige Diagonalisierung reicht, um die Energiebänder für ein gegebenes \mathbf{k} zu bestimmen. \dot{u}_l ist die Ableitung der Radialfunktion u_l bezüglich der Energie, $\partial u_l(\epsilon, r)/\partial \epsilon$, und ist Lösung der Gleichung:

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l^\alpha \right\} r \dot{u}_l^\alpha(r) = r u_l^\alpha(r), \quad (3.4)$$

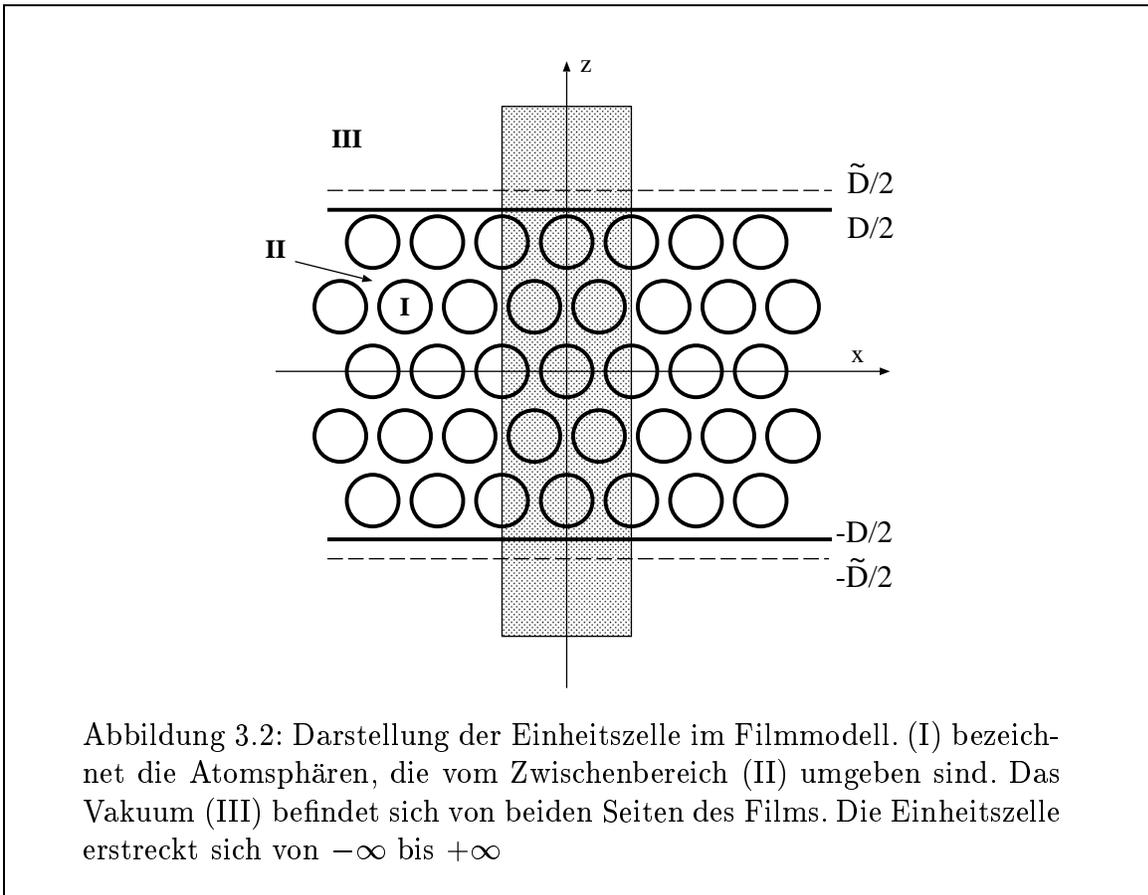
die sich ergibt, wenn man (3.2) nach der Energie differenziert. Jetzt sind die Basisfunktionen innerhalb der Atomspären eine Linearkombination aus u_l^α und \dot{u}_l^α .

$$\varphi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_L A_L^{\alpha\mathbf{G}}(\mathbf{k}) u_l^\alpha(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) + B_L^{\alpha\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \dot{u}_l^\alpha(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in MT\alpha \end{cases} \quad (3.5)$$

Aus der Orthogonalität von u_l und \dot{u}_l folgt, daß sie nie gleichzeitig am Sphärenrand verschwinden; dadurch löst sich auch das asymptotische Problem. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Wellenfunktionen stetig differenzierbar am Sphärenrand sind. Durch die Einführung von \dot{u}_l^α wird die variationelle Freiheit innerhalb der „Muffin-Tin“-Sphären erhöht, weshalb man im Zwischenbereich mehr Variationskoeffizienten und damit auch einen größeren Basissatz (höhere Abschneideparameter) benötigt. An dieser Stelle soll nochmals bemerkt werden, daß u_l^α und \dot{u}_l^α zum sphärisch symmetrischen Potential $V^\alpha(r)$ bestimmt werden. Die Energieunabhängigkeit von u_l^α und \dot{u}_l^α erlaubt es aber relativ einfach, nichtsphärische Potentiale zu berücksichtigen. Damit ist keine Näherung an der geometrischen Form des Potentials erforderlich. Die LAPW-Methode entwickelt sich somit zu einer „full potential“-Methode, abgekürzt FLAPW.

3.1.3 Darstellung der Basisfunktionen im Vakuum für die FLAPW-Methode in Filmgeometrie

Bei der Beschreibung einer Festkörperoberfläche bricht man die Gitterperiodizität in einer Richtung (typischerweise in z-Richtung) und nur der zweidimensionale Blochvektor \mathbf{k}_\parallel bleibt eine gute Quantenzahl. Entlang der z-Achse zerfällt das Problem



in zwei halbumendliche Teilprobleme, nämlich eines zur Beschreibung des Substrates und eines zur Beschreibung des Vakuums. In dem von Krakauer *et al.* [28], [29] vorgeschlagenen Filmmodell wird jedes halbumendliche Teilproblem durch einen Film endlicher Dicke genähert. Die Einheitszelle besteht aus einer endlichen Anzahl Atomlagen, die das Substrat repräsentieren. Von beiden Seiten grenzt das Substrat an den Vakuumbereich an. Die Ausdehnung des Vakuums ist typischerweise $25 a.u.$, wo die Ladungsdichte praktisch auf 0 abgeklungen ist, so daß mit gutem Gewissen behauptet werden kann, daß das Vakuum exakt beschrieben wird. Bei der Dicke des Filmbereiches muß man Kompromisse eingehen. Ist der Bereich zu dünn, so treten so genannte „finite size“-Effekte aus, die durch die Wechselwirkung der beiden Oberflächen verursacht werden. Andererseits steigt der numerische Aufwand kubisch mit der Anzahl der Atome in der Einheitszelle an. Die Erfahrung hat gezeigt, daß zur Beschreibung von Oberflächen von Übergangsmetallen neun Atomlagen ausreichend sind. Für Al werden etwa 15 Atomlagen benötigt, um eine gute Abschirmung der Oberflächen zu gewähren.

Bei Filmberechnungen wird der Raum in drei Bereiche aufgeteilt: die „Muffin-Tin“-Kugeln, den Zwischenbereich und das Vakuum. Der Zwischenbereich erstreckt sich von $-D/2$ bis $D/2$ in z -Richtung, wobei D die Dicke des Films ist. Die Basisfunktio-

nen im Zwischenbereich sind weiterhin die ebenen Wellen. Die Wellenvektoren G_- , die senkrecht zum Film stehen, sind nicht durch D sondern durch \tilde{D} definiert. \tilde{D} wird größer als D gewählt, um eine größere variationelle Freiheit zu gewinnen¹. Die ebenen Wellen haben die folgende Form:

$$\varphi_{\mathbf{G}_{\parallel}G_{\perp}}(\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel})\mathbf{r}_{\parallel}} e^{iG_{\perp}z} \quad (3.6)$$

mit

$$G_{\perp} = \frac{2\pi n}{\tilde{D}}, \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.7)$$

Hier ist \mathbf{k}_{\parallel} der zweidimensionale Blochvektor, \mathbf{G}_{\parallel} der zweidimensionale Wellenvektor parallel zur Oberfläche und G_{\perp} der Wellenvektor, senkrecht zum Film.

Die Basisfunktionen in den Atomsphären werden genau so definiert, wie im Fall des dreidimensionalen idealen Kristalls. Im Vakuum werden die Basisfunktionen analog zu den „Muffin-Tin“-Basisfunktionen konstruiert. Sie sind ein Produkt aus zweidimensionalen ebenen Wellen parallel zur Filmoberfläche und einer Linearkombination aus einer z -abhängigen Funktion $u_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}$ und deren Energieableitung $\dot{u}_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}(z)$.

$$\varphi_{\mathbf{G}_{\parallel}G_{\perp}}^i(\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{r}) = \left\{ A_{\mathbf{G}_{\parallel}G_{\perp}}^i(\mathbf{k}_{\parallel})u_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}(z) + B_{\mathbf{G}_{\parallel}G_{\perp}}^i(\mathbf{k}_{\parallel})\dot{u}_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}(z) \right\} e^{i(\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel})\mathbf{r}_{\parallel}} \quad (3.8)$$

Die Koeffizienten $A_{\mathbf{G}_{\parallel}G_{\perp}}^i(\mathbf{k}_{\parallel})$ und $B_{\mathbf{G}_{\parallel}G_{\perp}}^i(\mathbf{k}_{\parallel})$ werden aus der Bedingung der stetigen Differenzierbarkeit an der Filmgrenze bestimmt. $i = 1, 2$ bezeichnet die zwei Vakuumgrenzen des Films. $u_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}$ ist die Lösung einer eindimensionalen Schrödinger-ähnlichen Gleichung:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_0(z) - E_{vac} + (\mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\parallel})^2 \right\} u_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}(z) = 0. \quad (3.9)$$

Die Bestimmungsgleichung für $\dot{u}_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}$ ergibt sich, wenn (3.9) nach der Energie abgeleitet wird:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_0(z) - E_{vac} + (\mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\parallel})^2 \right\} \dot{u}_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}(z) = u_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}(z) \quad (3.10)$$

E_{vac} ist der Energieparameter für das Vakuum und $V_0(z)$ ist das z -abhängige Vakuumpotential. Den zwei z -abhängigen Funktionen $u_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}$ und $\dot{u}_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}$ entsprechen mehrere G_{\perp} zum gleichen \mathbf{G}_{\parallel} im Zwischenbereich. Dadurch ist die Variationsfreiheit des Basissatzes im Vakuum eingeschränkt. Der Anteil an Elektronen im Vakuum ist jedoch sehr gering und nimmt mit z ab. Zusätzlich sind die Funktionen $u_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}$ als Lösung der Gleichung (3.9) und deren Ableitung sehr gut dem Problem des Vakuums angepaßt, was die vorgestellte Methode zur Beschreibung des Vakuums rechtfertigt. Die Erweiterung des Basissatzes im Vakuum durch $\dot{u}_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}$ ermöglicht es nicht nur z -abhängige Potentiale $V_0(z)$ zu behandeln sondern auch sogenannte

¹Bei Knoten am Filmrand kann die Stetigkeitsbedingungen an der Filmgrenze nicht erfüllt werden. Durch die Wahl von \tilde{D} wird vermieden, daß die Wellenfunktionen Knoten am Filmrand haben.

„warping“-Terme $V_{\mathbf{G}_{\parallel}}(z)$ ganz analog zu den nichtsphärischen Beiträgen zum Potential in den „Muffin-Tin“-Kugeln.

Faßt man den Basissatz für alle Bereiche zusammen, so erhält man nach Krakauer *et al.* [28]:

$$\varphi_{\mathbf{G}_{\parallel}\mathbf{G}_{\perp}}(\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel})\mathbf{r}_{\parallel}} e^{i\mathbf{G}_{\perp}z} & \mathbf{r} \in I \\ \left\{ A_{\mathbf{G}_{\parallel}\mathbf{G}_{\perp}}^i(\mathbf{k}_{\parallel})u_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}(z) + B_{\mathbf{G}_{\parallel}\mathbf{G}_{\perp}}^i(\mathbf{k}_{\parallel})\dot{u}_{\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel}}(z) \right\} e^{i(\mathbf{G}_{\parallel}+\mathbf{k}_{\parallel})\mathbf{r}_{\parallel}} & \mathbf{r} \in \text{Vakuum} \\ \sum_L A_L^{\alpha\mathbf{G}}(\mathbf{k}_{\parallel})u_l(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) + B_L^{\alpha\mathbf{G}}(\mathbf{k}_{\parallel})\dot{u}_l(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (3.11)$$

3.2 Der FLAPW-Hamiltonian

Die Bestimmung der Eigenfunktionen aus den Kohn-Sham-Gleichungen in der so gewählten Basis ist äquivalent zur Bestimmung der Variationskoeffizienten $c_{i\mathbf{G}\mathbf{k}}$ aus $|\psi_{\mathbf{k}\nu}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}\nu}^{\mathbf{G}}|\varphi^{\mathbf{G}}\rangle$. Da die FLAPW-Basisfunktionen nicht orthogonal zueinander sind, führt das zu einem verallgemeinerten Eigenwertproblem:

$$\{\mathbf{H} - \epsilon_{\mathbf{k}\nu}\mathbf{S}\} c_{\mathbf{k}\nu} = 0,$$

wobei \mathbf{H} und \mathbf{S} jeweils den Hamiltonian und die Überlappmatrix des Systems bezeichnen. Wie schon bei der Diskussion der Basisfunktionen erwähnt, sind die Basisfunktionen in der Kugel die Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung zum sphärischen Potential zu einem gegebenen Energieparameter. Die Basisfunktionen im Vakuum sind die Lösung der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung zum planar gemittelten Potential. Deswegen können wir den Hamiltonian \mathbf{H} (bzw. die Überlappmatrix \mathbf{S}) in zwei Terme aufteilen:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{FP} \quad \mathbf{S} = \mathbf{S}_0 + \mathbf{S}_{FP}$$

Die Matrixelemente zu \mathbf{H}_0 und \mathbf{S}_0 sind trivialerweise bekannt, da für die die Basisfunktionen konstruiert wurden. Der „full-potential“-Term \mathbf{H}_{FP} umfaßt die nichtsphärischen Beiträge in den „Muffin-Tin“-Kugeln und die „warping“-Beiträge $V_{\mathbf{G}\neq 0}$ im Zwischenbereich bzw. $V_{\mathbf{G}_{\parallel}\neq 0}(z)$ im Vakuum. Die Matrixelemente $\langle\psi_{\mathbf{k}\nu}|\mathbf{H}_{FP}|\psi_{\mathbf{k}\nu}\rangle$ und $\langle\psi_{\mathbf{k}\nu}|\mathbf{S}_{FP}|\psi_{\mathbf{k}\nu}\rangle$ werden variationell bestimmt.

3.3 Darstellung der Ladungsdichte und des Potentials

Die Wahl der Basis für die Wellenfunktionen erfordert eine genauso flexible Darstellung des Potentials und der Ladungsdichte². Da aber die Abschneideparameter für $\rho(\mathbf{r})$ und $V(\mathbf{r})$ mindestens doppelt so groß sind, muß man eine enorme Anzahl von Koeffizienten speichern. Wenn man jedoch die Symmetrien des Systems ausnutzt, läßt sich diese Anzahl reduzieren.

Wie jede Größe, die die Symmetrie des Gitters besitzt, kann auch die Ladungsdichte im Zwischenraum nach den symmetrisierten ebenen Wellen, den sogenannten Sternen, entwickelt werden. Sie sind folgendermaßen definiert:

$$\Phi_s^{3D}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{op}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R}\mathbf{G}(\mathbf{r}-\tau)}$$

Alle ebenen Wellen, deren G -Vektoren durch Symmetrieeoperationen \mathbf{R} ineinander übergehen, bilden einen Stern. Die Summe geht über die Rotationsoperatoren \mathbf{R} der Raumgruppe $\{\mathbf{R}|\tau\}$; der Translationsvektor τ ist Null für symmorphie Gruppen. Die zweidimensionalen Sterne $\Phi_s^{2D}(\mathbf{r})$ werden analog durch die Symmetrieeoperationen in der Ebene definiert.

Innerhalb jeder Atomsphäre S_α spielt die Symmetrie der Punktgruppe eine wichtige Rolle. Die Gitterharmonischen werden als Linearkombination von Kugelflächenfunktionen definiert:

$$K_\nu(r_\alpha) = \sum_m c_{\nu,m}^\alpha Y_L(r_\alpha)$$

Die Gitterharmonischen sind reell, orthonormal und invariant bezüglich Rotationen. Im Zwischenbereich wird die Ladungsdichte nach dreidimensionalen Sternen $\Phi_s^{3D}(\mathbf{r})$ entwickelt, in den „Muffin-Tin“-Kugeln nach Gitterharmonischen $K_\nu(r_\alpha)$ und im Vakuumbereich nach zweidimensionalen Sternen $\Phi_s^{2D}(\mathbf{r})$.

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_s \rho_s \Phi_s^{3D}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in I \\ \sum_s \rho_s(z) \Phi_s^{2D}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in \text{Vakuum} \\ \sum_\alpha \rho_\nu^\alpha(r) K_\nu(r_\alpha) & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.12)$$

Die gleiche Darstellung gilt für das Potential. Das Potential wird in zwei Schritten berechnet: Zuerst wird der Hartree-Term des Coulomb Potentials bestimmt, danach wird das Austausch- und Korrelationspotential berechnet.

²Die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ ist über $\rho(\mathbf{r}) = en(\mathbf{r})$ mit der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ verknüpft, wobei e die Ladung des Elektrons ist.

3.4 Konstruktion des Coulomb-Potentials in FLAPW

3.4.1 Aufstellung der Poisson-Gleichung und Formulierung des Randwertproblems

Das Coulomb-Potential $V_c(\mathbf{r})$ setzt sich aus dem Hartree-Term $V_H(\mathbf{r})$ und dem Beitrag aus der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen $V_K(\mathbf{r})$ zusammen.

$$V_c(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_K(\mathbf{r})$$

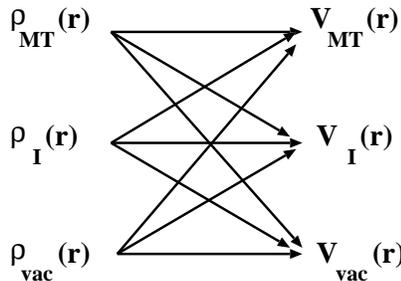
Der Hartree-Term des Coulomb Potentials ergibt sich aus der Ladungsdichte durch Lösung der Poisson-Gleichung.

$$\Delta V_H(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

- **Lösung der Poisson-Gleichung im reellen Raum:**

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{4\pi\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (3.14)$$

Je nachdem in welchem Bereich sich \mathbf{r} in $V(\mathbf{r})$ und \mathbf{r}' in $\rho(\mathbf{r}')$ befinden, ergeben sich neun mögliche Beiträge zum Potential: Einige dieser Beiträge werden



indirekt berechnet. Zum Beispiel beeinflussen sich die Atomsphären und der Vakuumbereich nur implizit über die Bedingung der stetigen Differenzierbarkeit an der Filmgrenze.

- **Lösung der Poisson-Gleichung im reziproken Raum:** Da die Poisson-Gleichung im reziproken Raum diagonal ist, sieht die Lösung dort besonders einfach aus:

$$V_H(\mathbf{G}) = \frac{4\pi\rho(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2} \quad (3.15)$$

Allerdings ist es schwierig, die Fouriertransformierte der Ladungsdichte zu berechnen. Im folgenden wird darauf näher eingegangen. Die Fälle Bulk und Film werden getrennt behandelt.

3.4.2 Lösung der Poisson-Gleichung im Bulk

Die einfache Gestalt der Poisson-Gleichung im reziproken Raum legt es nahe, die Lösung im reziproken Raum zu suchen. Deswegen betrachten wir die Ladungsdichte:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_I(\mathbf{r})\Theta(\mathbf{r} \in I) + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r})\Theta(\mathbf{r} \in S_{\alpha}) \quad (3.16)$$

Die Ladungsdichte im Zwischenbereich ist ziemlich glatt und hat eine schnell konvergierende Fourierentwicklung, wenn sie in die „Muffin-Tin“-Kugeln fortgesetzt wird. Dagegen enthält $\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$ die um den Kern stark oszillierende Ladungsdichte der Rumpfelektronen. $\rho(\mathbf{G})$ ist daher nur sehr langsam konvergent. Das Problem der Konvergenz der Fouriertransformierten der Ladungsdichte wird mit Hilfe der Pseudoladungsmethode gelöst, die im Abschnitt 3.4.3 erläutert wird. Zunächst wird $\rho_I(\mathbf{r})$ in den ganzen Raum fortgesetzt und dafür in den „Muffin-Tin“-Kugeln wieder abgezogen:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_I(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} [\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) - \rho_I(\mathbf{r})]\Theta(\mathbf{r} \in S_{\alpha}) \quad (3.17)$$

3.4.3 Die Pseudoladungsmethode

Das Problem der Berechnung der Fourier Summen wurde durch einen Vorschlag von Weinert [10] sehr elegant gelöst. $\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$ wird durch eine Pseudoladungsdichte ersetzt, die außerhalb der Atomsphären das gleiche Potential erzeugt und gleichzeitig gute Konvergenzeigenschaften besitzt. Die Idee von Weinert beruht auf der aus der klassischen Elektrodynamik [12] bekannten Spiegelladungsmethode. Bei einer Ladungsverteilung innerhalb einer Sphäre hängt das Potential außerhalb der Sphäre nur von den Multipolmomenten ab und nicht von der genauen Form der Ladungsverteilung:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{q_L}{r^{l+1}} Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.18)$$

wobei die Multipolmomente q_L folgendermaßen definiert sind:

$$q_L = \int_S Y_L(\hat{\mathbf{r}}) r^l \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (3.19)$$

Hier sind $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ die Kugelflächenfunktionen. An dieser Formel erkennt man, daß ein nichteindeutiger Zusammenhang zwischen Ladungsdichte und Multipolmomenten besteht. Verschiedene Ladungsdichten können nämlich die gleichen Multipolmomente erzeugen.

$$\rho \Rightarrow q_L \quad \text{aber} \quad q_L \not\Rightarrow \rho$$

Deswegen kann man die tatsächliche Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ in den Sphären durch eine Pseudoladungsdichte $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ ersetzen, die innerhalb der Sphäre glatt ist und außerhalb die gleiche Multipolentwicklung wie $\rho(\mathbf{r})$ besitzt. Die Multipolmomente von $\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) - \rho_I(\mathbf{r})$ sind:

$$\tilde{q}_L^{\alpha} = q_L^{\alpha} - q_L^{I\alpha} \quad (3.20)$$

Die Ladungsdichte $\rho_I(\mathbf{r})$, die in den „Muffin-Tin“-Kugeln fortgesetzt wurde und wie die Ladungsdichte im Zwischenbereich nach ebenen Wellen entwickelt ist, hat ebenso eine Multipolentwicklung außerhalb der „Muffin-Tin“-Kugeln. Um die Multipolmomente $q_L^{I\alpha}$ dieser Ladungsdichte im Zwischengebiet zu bestimmen, wird sie zunächst umgeschrieben:

$$\rho_I(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_I(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\tau_\alpha} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}_\alpha} \quad (3.21)$$

wobei \mathbf{r}_α als $\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r} - \tau_\alpha$ definiert ist mit der Kernposition des Atoms α τ_α . Anschließend werden die ebenen Wellen nach Kugelflächenfunktionen (bzw. Gitterharmonischen) entwickelt:

$$e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = \sum_{l,m} 4\pi i^l j_l(Gr) Y_L^*(\hat{\mathbf{G}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.22)$$

Hier ist zu beachten, daß diese Summe bei l_{max} abgeschnitten wird. Trotzdem stellt dies eine gute Näherung dar, weil die Multipolmomente mit $\frac{1}{r^{l+1}}$ abfallen.

Für die Pseudoladungsdichte in der „Muffin-Tin“-Sphäre wird normalerweise ein polynomialer Ansatz gemacht:

$$\tilde{\rho}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} Q_L^\alpha \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^{N_l} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.23)$$

mit R_α als „Muffin-Tin“-Radius der Kugel S_α . Der Konvergenzparameter N_l im Radialteil bestimmt, wie schnell die Fourierreihe der Pseudoladungsdichte konvergiert. Für jede „Muffin-Tin“-Kugel (jedes Atomtyps α) ist es möglich den optimalen Konvergenzparameter N_l zu wählen. N_l ist proportional zu $G_{max} R_\alpha$ und garantiert, daß $N_l - 1$ Ableitungen des Potentials auf der „Muffin-Tin“-Kugel stetig sind. Je höher N_l gewählt wird, desto schneller klingen die am Sphärenrand auftretenden Oszillationen ab, desto größer muß aber auch der Abschneideparameter G_{max} sein, um eine genaue Darstellung der Fouriertransformierten zu gewährleisten. Deswegen muß man einen Kompromiß bei der Wahl von N_l und G_{max} treffen.

Berechnung des Potentials im Zwischenbereich

Anschließend wird die Pseudoladungsdichte in der „Muffin-Tin“-Kugel in den reziproken Raum transformiert und zur Fouriertransformierten der Ladungsdichte im Zwischenraum addiert, wobei hier mit $\tilde{\rho}(\mathbf{G})$ die gesamte Pseudoladungsdichte bezeichnet wird. Nach (3.15) lautet die Lösung für das Potential im Zwischenraum:

$$V_I(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi \tilde{\rho}(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = \sum_s \frac{4\pi \tilde{\rho}_s}{\mathbf{G}_s^2} \Phi_s^{3D}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

Berechnung des Potentials in den „Muffin-Tin“-Kugeln

Für das Coulomb Potential im Inneren der „Muffin-Tin“-Kugeln liegt ein klassisches kugelsymmetrisches Randwertproblem vor, das mit der Methode der Greenschen Funktion behandelt wird. Die Lösung hat die folgende Gestalt:

$$V_{MT}^\alpha(\mathbf{r}) = \int_{S_\alpha} \rho_\alpha(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3 r' - \frac{R_\alpha^2}{4\pi} \oint V_I(\mathbf{R}'_\alpha) \frac{\partial G}{\partial n'} d\Omega' \quad (3.25)$$

Der erste Summand beschreibt den Beitrag der Ladungsdichte $\rho_\alpha(\mathbf{r}')$ in der „Muffin-Tin“-Kugel α , während der zweite das Potential berücksichtigt, das vom Zwischenraum herrührt. Am Kugelrand muß das Potential stetig und differenzierbar sein. Die Greensche Funktion löst die Poisson-Gleichung zu einer δ -förmigen Ladungsverteilung und lautet:

$$G(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}') = 4\pi \sum_{l,m} \frac{Y_L(\hat{\mathbf{r}}') Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \left(1 - \left(\frac{r_{>}}{R_\alpha} \right)^{2l+1} \right) \quad (3.26)$$

wobei $r_{<}$ die Länge des kleineren bzw. $r_{>}$ die Länge des größeren der beiden Vektoren $\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}'$ ist. Die Ableitung der Greenschen Funktion entlang der Normalen ist gegeben durch:

$$\frac{\partial G}{\partial n'} = -\frac{4\pi}{R_\alpha^2} \sum_{l,m} \left(\frac{r_\alpha}{R_\alpha} \right)^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}') Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.27)$$

Anschließend wird das „Muffin-Tin“-Potential nach Gitterharmonischen entwickelt:

$$V_{MT}(\mathbf{r}_\alpha) = \sum_\nu V_{MT}^\nu(r_\alpha) K_\nu(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \quad (3.28)$$

Um die Entwicklungskoeffizienten $V_{MT}^\nu(r)$ zu bestimmen, muß man $V_I(\mathbf{r})$ aus Gl.(3.24) nach Gitterharmonischen mit Hilfe von Formel (3.22) entwickeln. Zur nullten Komponente $\tilde{V}_{MT}^0(\mathbf{r})$ wird der Beitrag des Kernpotentials addiert. Dieser Beitrag ist proportional zu $\left(\frac{z}{r_\alpha} - \frac{z}{R_\alpha} \right)$.

3.4.4 Lösung der Poisson-Gleichung im Film

Aufgrund der gebrochenen Symmetrie in z -Richtung unterscheidet sich die Lösung der Poisson-Gleichung im Film von der im Bulk. Das homogene Problem wird durch die Randbedingung ersetzt, daß das Potential an der Filmgrenze ($z = \pm \frac{D}{2}$) stetig differenzierbar ist. Zusätzlich verlangt man, daß das Vakuumpotential und dessen Ableitung im Unendlichen verschwinden. Dadurch hat man einen absoluten Nullpunkt der Energie. Um die Poisson-Gleichung (3.13) im Film zu lösen, führt man eine zweidimensionale Fourier-Transformation parallel zur Oberfläche aus:

$$V(\mathbf{r}) = V_0(z) + \sum_{\mathbf{G}_{\parallel} \neq 0} V_{G_{\parallel}}(z) e^{i\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{r}} \quad (3.29)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(z) + \sum_{\mathbf{G}_{\parallel} \neq 0} \rho_{G_{\parallel}}(z) e^{i\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{r}} \quad (3.30)$$

Eingesetzt in die Poisson-Gleichung erhalten wir die eindimensionale Gleichung:

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - G_{\parallel}^2\right) V_{G_{\parallel}}(z) = -4\pi\rho_{G_{\parallel}}(z) \quad (3.31)$$

Hier werden die beiden Fälle $G_{\parallel} = 0$ und $G_{\parallel} \neq 0$ getrennt behandelt, weil sie verschiedene Lösungsmethoden erfordern.

Die $G_{\parallel} = 0$ -Komponenten des Potentials

Die $G_{\parallel} = 0$ -Komponente des Potentials erfüllt die Gleichung:

$$\frac{d^2}{dz^2} V_0(z) = -4\pi\rho_0(z) \quad (3.32)$$

wobei

$$\rho_0(z) = \begin{cases} \rho_0 + \sum_n \rho_{n,m} e^{iG_{\perp}^n z} & |z| \leq \frac{D}{2} \\ \rho_{vac}(z) & |z| > \frac{D}{2} \end{cases} \quad (3.33)$$

Die Ladungsdichte im Film wird ganz analog zum Bulk nach der Pseudoladungsmethode berechnet. Zusätzlich muß die Bedingung der Ladungsneutralität erfüllt werden. Das bedeutet, daß die Ladung im Vakuum Q_{vac} die Gesamtladung im Film ausgleicht, so daß das ganze System ladungsneutral ist:

$$\int_{-\frac{D}{2}}^{\frac{D}{2}} \tilde{\rho}(z) dz = -Q_{vac} \quad (3.34)$$

Um dies zu erfüllen, wird die Pseudoladungsdichte mit einem Skalierungsfaktor multipliziert, der bei Selbstkonsistenz gegen 1 geht. Diese neutralisierende Ladung, geteilt durch die Dicke des Films D , ergibt die gemittelte Ladungsdichte $\bar{\rho}$.

$$\bar{\rho} = \sum_n \rho_{n,m} j_0(G_{\perp}^n D) \quad (3.35)$$

Die $G_{\parallel} = 0$ -Komponente der Ladungsdichte liefert einen Beitrag sowohl zum Potential im Vakuum als auch zum Potential im Zwischenbereich.

- **Beitrag zum Potential im Vakuum** Das Vakuumpotential, das die Ladungsdichte im Vakuum erzeugt, ist gegeben durch

$$V_{vac}^0(z) = -4\pi \int_z^{\infty} \sigma_{vac}(z') dz', \quad (3.36)$$

wobei $\sigma_{vac}(z)$ die Dimension einer Flächenladungsdichte hat und definiert ist als:

$$\sigma_{vac}(z) = \int_{\frac{D}{2}}^z \rho_0^{vac}(z') dz' + \bar{\rho} \frac{D}{2}. \quad (3.37)$$

Aus der Bedingung der Ladungsneutralität muß $\sigma_{vac}(\infty)$ verschwinden. Da aber V bzw. ρ auf diskreten Punkten in z -Richtung berechnet werden, ist $\sigma_{vac}(z_{max}) \neq 0$, bis die Selbstkonsistenz erreicht wird.

- **Beitrag zum Potential im Zwischenbereich**

$$V_I^0(z) = -2\pi\rho_0 \left(z^2 - \frac{D^2}{4} \right) - 4\pi \sum_n \frac{\rho_{n,m}}{G_-^m} \left(e^{iG_-^n z} - e^{iG_-^n \frac{D}{2}} \right) - 4\pi \int_{\frac{D}{2}}^{\infty} \sigma_{vac}(z') dz' \quad (3.38)$$

Die $\vec{G} = 0$ -Komponente der Pseudoladungsdichte im Film der Dicke D erzeugt ein parabolisches Potential im interstitiellen Bereich. Der zweite Term stellt die homogene Lösung des Randwertproblems dar, und der dritte Term enthält die Randbedingung bei $z = \frac{D}{2}$.

Die $G_{\parallel} \neq 0$ -Komponenten des Potentials

Die Poisson-Gleichung im Fall $G_{\parallel} \neq 0$ wird mit der Methode der Greenschen Funktion gelöst. Die eindimensionale Greensche Funktion lautet:

$$\mathcal{G}_{G_{\parallel}}(z - z') = \frac{2\pi}{G_{\parallel}} e^{|G_{\parallel}||z-z'|} \quad (3.39)$$

Daraus läßt sich das Potential bestimmen:

$$V_{G_{\parallel}}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{G_{\parallel}}(z') \mathcal{G}_{G_{\parallel}}(z - z') dz' \quad (3.40)$$

Die $G_{\parallel} \neq 0$ -Komponenten der Ladungsdichte erzeugen ein Potential im Vakuum und im Zwischenbereich.

- **Beitrag zum Potential im Vakuum**

Zum Potential im Vakuum tragen die „warping“-Ladungsdichte im Vakuum $\rho_{G_{\parallel}}^{vac}(z)$ und die interstitielle Ladungsdichte $\rho_{G_{\parallel}}^I(z)$ bei.

$$\begin{aligned} V_{vac}^{G_{\parallel}}(z) &= \frac{2\pi}{G_{\parallel}} e^{G_{\parallel}z} \int_{-\infty}^z \rho_{G_{\parallel}}^{vac}(z') e^{-G_{\parallel}z'} dz' \\ &+ \frac{2\pi}{G_{\parallel}} e^{-G_{\parallel}z} \int_z^{\frac{+D}{2}} \rho_{G_{\parallel}}^{vac}(z') e^{G_{\parallel}z'} dz' + \\ &+ \frac{2\pi}{G_{\parallel}} e^{-G_{\parallel}z} \sum_n \frac{\rho_{n,m}}{G_{\parallel} + iG_-^n} \left(e^{(G_{\parallel} + iG_-^n)z} - e^{-(G_{\parallel} + iG_-^n)z} \right) \end{aligned}$$

Die Faktoren $e^{-G_{\parallel}z}$ und $e^{G_{\parallel}z}$ garantieren, daß das Potential von beiden Seiten des Films exponentiell ins Vakuum hinein abklingt, so daß im Unendlichen das Potential Null ist.

- **Beitrag zum Potential im Zwischenbereich** Die $G_{\parallel} \neq 0$ -Komponenten des Potentials im Zwischenbereich setzen sich aus drei Terme zusammen: Der erste entspricht der Lösung des homogenen Problems, der zweite enthält die Randbedingungen, der dritte resultiert aus der Forderung, daß das Potential an der Filmgrenze stetig differenzierbar ist.

$$\begin{aligned}
V_I^{G_{\parallel}}(z) &= 4\pi \sum_n \frac{\rho_{n,m}}{G^2} e^{iG_{\perp}^n z} + & (3.41) \\
&+ \frac{2\pi}{G_{\parallel}} \sum_n \frac{\rho_{n,m}}{G^2} \left[e^{G_{\parallel} z} (G_{\parallel} + iG_{\perp}^n) e^{-(G_{\parallel} - iG_{\perp}^n) \frac{D}{2}} + \right. \\
&+ \left. e^{-G_{\parallel} z} (G_{\parallel} - iG_{\perp}^n) e^{-(G_{\parallel} + iG_{\perp}^n) \frac{D}{2}} \right] + \\
&+ \frac{2\pi}{G_{\parallel}} \left[e^{G_{\parallel} z} \int_{\frac{D}{2}}^{\infty} \rho_{G_{\parallel}}^{vac}(z) e^{-G_{\parallel} z'} dz' + e^{-G_{\parallel} z} \int_{-\infty}^{\frac{D}{2}} \rho_{G_{\parallel}}^{vac}(z) e^{G_{\parallel} z'} dz' \right]
\end{aligned}$$

Die Terme vor den Faktoren $e^{-G_{\parallel} z}$ und $e^{G_{\parallel} z}$ werden zu $W_{G_{\parallel}}(z)$ und $W'_{G_{\parallel}}(z)$ zusammengefaßt.

Zusammenfassung: Das Coulomb Potential im Film

Wenn man die verschiedenen Beiträge zum interstitiellen Potential zusammenfaßt, ergibt sich:

$$V_I(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}_{\parallel}} e^{i\mathbf{G}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} \left(W_{G_{\parallel}}(z) e^{G_{\parallel} z} + W'_{G_{\parallel}}(z) e^{-G_{\parallel} z} \right) + 2\pi\tilde{\rho}_0 \left[\frac{D^2}{4} - z^2 \right] \quad (3.42)$$

Der erste Summand hat die gleiche Gestalt, wie das Potential eines unendlich ausgedehnten dreidimensionalen Kristalls. Der zweite stellt eine Entwicklung nach zweidimensionalen komplexen ebenen Wellen $e^{i\mathbf{G}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel} \pm G_{\parallel} z}$ mit den Entwicklungskoeffizienten $W_{G_{\parallel}}(z)$ dar. Schließlich bezeichnet der dritte den parabolischen Beitrag der $\mathbf{G} = 0$ -Komponenten der Ladungsdichte.

Das Potential in den „Muffin-Tin“-Kugeln wird ganz analog wie im Bulk mit der Methode der Greenschen Funktion ausgerechnet. $V_I(\mathbf{r})$ wird nach Gitterharmonischen entwickelt, wobei hier nicht nur die ebenen Wellen, sondern auch die komplexen ebenen Wellen $e^{i\mathbf{G}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel} \pm G_{\parallel} z}$ im zweiten Term aus Formel (3.42) nach Gitterharmonischen entwickelt werden müssen.

3.5 Implementierung des Austauschkorrelationspotentials in FLAPW

Im Gegensatz zum Coulomb-Potential ist das Austauschkorrelationspotential nichtlinear in der Dichte und muß deswegen im reellen Raum berechnet werden. Hierfür muß

die Ladungsdichte in den reellen Raum transformiert werden. Daraus wird das Austauschkorrelationspotential $V_{xc}(\mathbf{r})$ berechnet, anschließend zurücktransformiert und zum Coulomb-Potential addiert.

3.5.1 Berechnung von ϵ_{xc} und v_{xc} im Zwischenbereich

Die Ladungsdichte im interstitiellen Bereich ist auf dreidimensionalen Stars mit den Koeffizienten n_s gespeichert. Durch Multiplikation mit dem Phasenfaktor $e^{i\mathbf{R}\mathbf{G}\tau}$ werden Koeffizienten der ebenen Wellen n_G konstruiert. Anschließend wird eine dreidimensionale Fast-Fourier Transformation durchgeführt. Das Austauschkorrelationspotential wird auf dem reellen „Mesh“ berechnet und in den reziproken Raum zurücktransformiert. Zum Schluß werden die Koeffizienten der Stars V_{xc}^s bestimmt. Schematisch sieht das folgendermaßen aus:

$$n_s \longrightarrow n_G \xrightarrow{FFT} n(r_i) \longrightarrow V_{xc}(r_i) \xrightarrow{FFT^{-1}} V_{xc}^G \longrightarrow V_{xc}^s.$$

3.5.2 Berechnung von ϵ_{xc} und v_{xc} im Vakuumbereich

Die Ladungsdichte im Vakuum ist auf zweidimensionalen Stars und in z-Richtung auf diskreten Stützpunkten gespeichert. Die $G_{\parallel} = 0$ erstrecken sich weiter ins Vakuum und fallen exponentiell ab, während die $G_{\parallel} \neq 0$ -Komponenten nur in der Nähe der Filmoberfläche nichtverschwindend sind. Im „warping“-Bereich werden als erstes die Koeffizienten der ebenen Wellen durch Multiplikation mit dem Phasenfaktor $e^{i\mathbf{R}\mathbf{G}_{\parallel}\tau}$ bestimmt. Danach wird die Ladungsdichte mittels einer zweidimensionalen Fast-Fourier Transformation parallel zur Filmebene in den reellen Raum abgebildet. Auf jedem Punkt im reellen Raum wird V_{xc} ausgerechnet und wieder in den G-Raum zurücktransformiert.

$$n(\Phi_s^{2D}, z_i) \rightarrow n(\mathbf{G}_{\parallel}, z_i) \xrightarrow{2DFFT} n(\mathbf{r}_{\parallel}, z_i) \rightarrow V_{xc}(\mathbf{r}_{\parallel}, z_i) \xrightarrow{2DFFT^{-1}} V_{xc}(\mathbf{G}_{\parallel}, z_i) \rightarrow V_{xc}(\Phi_s^{2D}, z_i)$$

Außerhalb des „warping“-Bereiches wird das Potential direkt auf den repräsentativen Stützpunkten z_i ausgerechnet.

3.5.3 Berechnung von ϵ_{xc} und v_{xc} in den „Muffin-Tin“-Kugeln

Die Ladungsdichte in der „Muffin-Tin“-Kugel ist auf einem radialen Gitter gespeichert und nach Kugelflächenfunktionen (bzw. Gitterharmonischen) entwickelt, wobei die Summe bei $l = l_{max}$ abgeschnitten wird. Die Transformationen sind dann zwischen dem Raum, den die Gitterharmonischen bilden, und dem reellen Raum. (\mathbf{K} -Raum \Rightarrow \mathbf{R} -Raum). Die Hintransformation besteht darin, die Gitterharmonischen auf repräsentativen Punkten $\Omega_i := (\theta_i, \phi_i)$ zu berechnen. Die Wahl dieser Punkte auf der

Sphäre ist sehr wichtig und bestimmt die Art der Rücktransformation in die gitterharmonische Darstellung von $V_{xc}(\mathbf{r})$

$$V_{xc}(\mathbf{r}_\alpha) = \sum_{\nu} V_{xc}^{\nu}(r_\alpha) K_{\nu}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \quad (3.43)$$

Bisher wurden die Punkte (das sogenannte „angular mesh“) gleichmäßig durch einen Quasizufallsgenerator auf der Kugelschale erzeugt. Auf diesen Punkten wurden die Gitterharmonischen ausgerechnet. Anschließend wurden die Koeffizienten V_{xc}^{ν} durch ein „Least Square Fit“ als die Parameter berechnet, die den folgenden Ausdruck minimieren:

$$\sum_{i=1}^{N_{max}} \left[V_{xc}(r_i, \Omega_i) - \sum_{\nu}^{\nu_{max}} V_{xc}^{\nu}(r_i) K_{\nu}(\Omega_i) \right]^2 \stackrel{!}{=} 0.$$

Diese Methode beinhaltet eine Matrixinversion und eine Matrixmultiplikation. Die Dimension dieser Matrix wächst linear mit der Größe des Systems an. Dadurch vergrößert sich der numerische Aufwand für die Matrixinversion kubisch.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Verfahren zur Berechnung der Koeffizienten V_{xc}^{ν} implementiert, bei dem man explizit Gebrauch von den Orthogonalitätseigenschaften der Gitterharmonischen macht. Die bekannten Orthogonalitätsrelationen für die Kugelflächenfunktionen Y_L bzw. ihre symmetrisierten Repräsentanten K_{ν} können durch eine Summe über speziellen Punkten auf der Einheitssphäre ersetzt werden.

$$\sum_i Y_L(\hat{\mathbf{r}}_i) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_i) = \delta_{LL'} \quad (3.44)$$

$$\sum_i K_{\nu}(\hat{\mathbf{r}}_i) K_{\nu'}(\hat{\mathbf{r}}_i) = \delta_{\nu\nu'} \quad (3.45)$$

Die Anzahl der erzeugten Punkte $\hat{\mathbf{r}}_i = (\theta_i, \phi_i)$ hängt vom maximalen Drehimpuls l_{max} bzw. ν_{max} ab. Insgesamt werden $2l_{max}^2$ Punkte erzeugt. Sie sind gleichmäßig in ϕ auf dem Kreis verteilt ($2l_{max}$ -Abschnitte). Die θ_i sind Nullstellen der Legendre-Polynome. Auf den so erzeugten Punkten wird für jede Kugelschale mit dem Radius r die Ladungsdichte $n(r, \theta_i, \phi_i)$ bestimmt. Daraus wird direkt das Austauschkorrelationspotential $v_{xc}(r, \theta_i, \phi_i)$ berechnet. Die Entwicklungskoeffizienten $v_{xc}^L(r, \theta_i, \phi_i)$ erhält man als Skalarprodukt von $v_{xc}(r, \theta_i, \phi_i)$ mit den Kugelflächenfunktionen:

$$v_{xc}^L(\mathbf{r}) = \int d\Omega Y_L(\Omega) v_{xc}(r, \Omega) \quad (3.46)$$

Die Integration über dem Raumwinkel Ω auf diskreten Punkten $\Omega_i = (\theta_i, \phi_i)$ wird mittels der Gaußschen Integrationsmethode durchgeführt.

$$v_{xc}^L(\mathbf{r}) = \sum_i v_{xc}(r, \Omega_i) Y_L(\Omega_i) \omega(\theta_i) \omega(\phi_i), \quad (3.47)$$

wobei $\omega(\theta_i)$ und $\omega(\phi_i)$ die Gewichte von θ_i bzw. ϕ_i sind.

$$\omega(\phi_i) = \frac{\pi}{l_{max}} \quad , \quad \omega(\theta_i) = 2 * \frac{(1 - \theta_i^2)^{\frac{1}{2}}}{f(\theta_i)}$$

Die Gitterharmonischen besitzen als symmetrisierte Kugelflächenfunktionen die gleichen Gewichtsfunktionen. In der Darstellung der Gitterharmonischen werden die Komponenten des Austauschkorrelationspotentials ganz analog berechnet:

$$v_{xc}^\nu(\mathbf{r}) = \sum_i v_{xc}(r, \Omega_i) K_\nu(\Omega_i) \omega(\theta_i) \omega(\phi_i) \quad (3.48)$$

Die Effektivität der Gaußschen Integration soll am Beispiel einer freitragenden Ag-Monolage mit einem Atom pro Einheitszelle gezeigt werden. Mit einer selbstkonsistenten Ladungsdichte wurde jeweils eine Iteration pro Punktzahl durchgeführt. Wie Tabelle (3.1) zu entnehmen ist, ändert sich das Ergebnis für 128 Stützstellen um etwa $0.02 mRy$ von dem für 162 Stützstellen. Die weitere Erhöhung der Anzahl der Punkte auf 450 bringt eine Veränderung der Gesamtenergie von $0.004 mRy$. Die bei dem Magnetismus wichtigen Effekte liegen im mRy -Bereich. Insofern liefern 128 Stützstellen bei der Raumwinkelintegration eine für unsere Zwecke ausreichende Genauigkeit.

Stützstellen	$E_0[Ry]$
128	-10624.617174
162	-10624.617188
450	-10624.617192

Tabelle 3.1: Die Gesamtenergie von einer Ag-Monolage in Ry in Abhängigkeit der Anzahl des Stützstellen.

3.6 Die Gesamtenergie in FLAPW

Wie aus Formel (2.4) zu erkennen ist, setzt sich die Gesamtenergie des Vielteilchensystems aus der kinetischen Energie $T_s[n]$, der Coulomb Energie $U[n]$ und der Austauschkorrelationsenergie $E_{xc}[n]$ zusammen. Den Erwartungswert der Energie können wir auch folgendermaßen schreiben:

$$E[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r - \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - (3.49) \\ - \int [V_{xc}^+(\mathbf{r}) n^+(\mathbf{r}) + V_{xc}^-(\mathbf{r}) n^-(\mathbf{r})] d^3r + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Diese Schreibweise hat den Vorteil, daß man sofort erkennt, daß die ersten 2 Terme die Energie eines nichtwechselwirkenden Systems darstellen. Der Erwartungswert der Energie des nichtwechselwirkenden Systems ist $E_{nww} = \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}\nu}^\sigma < \epsilon_F} \epsilon_{\mathbf{k}\nu}^\sigma$, wobei sich die Summe über die besetzten Zustände erstreckt. Diese Idee wird sich bei der Berechnung der kinetischen Energie als nützlich erweisen.

Die kinetische Energie

Die Berechnung der kinetischen Energie für ein System, dessen Eigenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma(\mathbf{r})$ eine Linearkombination aus ebenen Wellen sind, ist recht einfach.

$$\psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma(\mathbf{r}) = \sum c_{\mathbf{k}\nu}^{\mathbf{G}\sigma} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$$

Dem Operator der kinetischen Energie, der im reellen Raum ein differentieller Operator 2. Ordnung $(-\nabla^2)$ ist, entspricht im reziproken Raum eine Multiplikation mit $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$. Daraus ergibt sich für die kinetische Energie:

$$T_s[n] = \sum_{\sigma} \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} < \epsilon_F} \sum_{\mathbf{G}} \int d^3 k (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 |c_{\mathbf{k}\nu}^{\mathbf{G}\sigma}|^2$$

In der LAPW Methode hat man aber drei verschiedene Ansätze für die Wellenfunktion in den drei Bereichen und die ebenen Wellen, die die Basisfunktionen nur für den Zwischenraum beschr., bilden allein keinen vollständigen Basissatz in der . Deswegen muß man ein anderes Schema für die Berechnung von $T_s[n]$ suchen als das vorgeschlagene. In diesem Fall geht man von den Kohn-Sham- Gleichungen aus, indem man sie folgendermaßen umschreibt:

$$-\Delta \psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} \psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma(\mathbf{r}) - V_{eff}^{\sigma}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma(\mathbf{r})$$

Wenn man diese Gleichung von links mit $\int d^3 r \psi_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma*}(\mathbf{r})$ multipliziert und über alle besetzten Zustände im \mathbf{k} -Raum aufsummiert, erhält man für die kinetische Energie :

$$\begin{aligned} T_s[n] &= \sum_{\sigma} \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} < \epsilon_F} \int d^3 k \epsilon_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} \int d^3 r \psi_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma}(\mathbf{r}) - \\ &\quad - \sum_{\sigma} \int d^3 r V_{eff}^{\sigma}(\mathbf{r}) \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} < \epsilon_F} \int d^3 k \psi_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Im ersten Term wird die Integration im \mathbf{k} -Raum nach der Gaußschen Methode durch eine Summe über die \mathbf{k} -Punkte ersetzt, wobei ω_k die Gewichte der \mathbf{k} -Punkte sind und $f_{\mathbf{k}\nu}$ die Besetzungszahlen. Im 2. Term ergibt $\sum_{\sigma} \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} < \epsilon_F} \int d^3 k \psi_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma}(\mathbf{r})$ die Teilchendichte. Schließlich erhält man für die Teilchendichte

$$T_s[n] = \sum_{\sigma} \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} < \epsilon_F} \omega_k f_{\mathbf{k}\nu} \epsilon_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} - \sum_{\sigma} \int d^3 r V_{eff}^{\sigma}(\mathbf{r}) n^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (3.51)$$

Im ersten Term werden die Eigenwerte der Rumpf-, Semicore- und Valenzzustände aufsummiert.

Die Coulomb-Energie

Im Coulomb-Term werden neben der Elektron-Elektron Wechselwirkung im Hartree-Term auch die Elektron-Kern und Kern-Kern-Wechselwirkung berücksichtigt. Die

Berechnung der letzteren bereitet Schwierigkeiten, weil Singularitäten am Kernort auftreten. Weinert und Wimmer [26] haben gezeigt, wie sich diese Singularitäten analytisch aufheben.

Das Coulomb-Potential im Kristall kann durch das Madelungpotential $V_M(\tau_\alpha)$ ersetzt werden, welches das Coulombpotential am Ort des Kerns τ_α darstellt, das von allen anderen Ladungen im Kristall erzeugt wird ausgenommen der Kernladung am Ort τ_α .

$$V_M(\tau_\alpha) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\alpha|} d^3 r' - \sum_{\alpha', \alpha' \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha'}}{|\tau_\alpha - \mathbf{R}_{\alpha'}|} \quad (3.52)$$

Somit lautet das Coulomb Potential am Ort \mathbf{r} :

$$V_c(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3 r' - \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\tau_\alpha - \mathbf{r}|} \quad (3.53)$$

Schließlich kann man für die potentielle Energie aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung U aus (2.7) schreiben:

$$U = \left(\int n(\mathbf{r}) V_c(\mathbf{r}) d^3 r - \sum_{\alpha} Z_\alpha V_M(\tau_\alpha) \right) \quad (3.54)$$

Innerhalb der „Muffin-Tin“-Kugeln ist sowohl die Ladungsdichte als auch das Potential nach symmetrisierten Kugelflächenfunktionen entwickelt. Um die Singularitäten des Potentials am Kernort zu berücksichtigen, genügt es, in dieser Entwicklung den $l = 0$ -Term zu betrachten. Der Madelung-Term hat dann die folgende Form:

$$V_M(\tau_\alpha) = S_0(R_\alpha) + \frac{Z_\alpha}{R_\alpha} - \frac{Q_\alpha}{R_\alpha} + \sqrt{4\pi} \int_0^{R_\alpha} \frac{\rho_{00}}{r} r^2 dr \quad (3.55)$$

Die ersten zwei Terme bilden den Mittelwert des Potentials in der Kugel α , das von allen Ladungen außer der Kernladung in dieser Sphäre herrührt. Q_α bezeichnet die Gesamtladung in der Sphäre. Entwickelt man auch das Coulomb Potential $V_c(\mathbf{r})$ nach Kugelflächenfunktionen und faßt die $l = 0$ -Komponenten in dem Klammerausdruck von (3.56) zusammen:

$$\frac{1}{2} \sqrt{4\pi} \int_0^{R_\alpha} \rho_{00} r^2 dr \left[\frac{Z_\alpha}{r} + V_{00}(r) Y_{00} \right] + \sum_{L>0} \int_0^{R_\alpha} \rho_L V_L r^2 dr$$

so heben sich beide Terme in den eckigen Klammern bis auf den nichtsingulären Anteil auf, weil V_{00} bis auf einen nichtsingulären Ausdruck gleich $-\sqrt{4\pi} \frac{Z_\alpha}{r}$ und $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ ist. Die physikalische Bedeutung dieses Ergebnisses ist, daß das Potential am Kernort endlich ist.

Wenn man die Ausdrücke für die kinetische Energie (3.51) und für die potentielle Energie (3.54) in (2.4) einsetzt, erhält man für die Gesamtenergie des Systems:

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}\nu} < \epsilon_F} \omega_k f_{\mathbf{k}\nu} \epsilon_{\mathbf{k}\nu} - \left(\int n(\mathbf{r}) V_c(\mathbf{r}) d^3 r + \sum_{\alpha} Z_\alpha V_M(\tau_\alpha) \right) - \quad (3.56)$$

$$- \int V_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 r + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Es ist zu beachten, daß sich die großen Beiträge der kinetischen und potentiellen Energie nur dann analytisch aufheben, wenn man $T_s[n(\mathbf{r})]$ mit $U[n(\mathbf{r})]$ kombiniert.

Die Austauschkorrelationsenergie

In der Lokalen Dichtenäherung und der lokalen Spindichte-Näherung wird die Austauschkorrelationsenergie als Integral des Produktes der Teilchendichte mit der Austauschkorrelationsenergiedichte berechnet:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})) \quad (3.57)$$

wobei sich die Integration über die Einheitszelle erstreckt.

3.6.1 Berechnung des Integrals $\int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r$

Das Integral $\int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r$ tritt mehrmals auf: Für den Fall des Coulomb-Potentials $V_c(\mathbf{r})$, des effektiven Potentials $V_{eff}(\mathbf{r})$ und der Austauschkorrelationsenergiedichte $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$. Wie das Integral prinzipiell behandelt wird, wird in diesem Abschnitt erläutert. Das Integral $\int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r$ über die Einheitszelle Ω setzt sich aus den Beiträgen des Zwischenbereichs, der „Muffin-Tin“-Kugeln und des Vakuums zusammen:

$$\int_{\Omega} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r = \int_{r \in I} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r + \int_{r \in MT} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r + \int_{r \in V} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r \quad (3.58)$$

Im folgenden werden die einzelnen Beiträge getrennt behandelt.

Die Integration im Zwischenbereich

Um die Integration im Zwischenbereich ausführen zu können, müssen die „Muffin-Tin“-Kugeln und das Vakuum vom Volumen der Einheitszelle abgezogen werden. Dieses „Ausstanzen“ geschieht mittels einer Stufenfunktion $\Theta(\mathbf{r})$, die eins im Zwischenraum und Null in den Atomsphären und im Vakuum beträgt.

$$\int_{r \in I} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r = \int_{\Omega} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})\Theta(\mathbf{r})d^3r$$

Sowohl die Ladungsdichte als auch das Potential sind im reziproken Raum nach dreidimensionalen Sternen entwickelt. Deswegen bietet sich die Möglichkeit, die Integration durch eine Summe über die G-Vektoren der ebenen Wellen im reziproken Raum zu ersetzen. Mit Hilfe einer Fast-Fourier-Transformation werden die Ladungsdichte und das Potential in den reellen Raum transformiert und miteinander multipliziert. Das Produkt wird dann zurücktransformiert und mit der Fouriertransformierten der Stufenfunktion multipliziert. Hierbei macht man Gebrauch von dem Faltungstheorem

und erhält:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})\Theta(\mathbf{r}) d^3r &= \sum_{G''} \left[\sum_{G'} n(\mathbf{G}' - \mathbf{G}'')V(\mathbf{G}') \right] \Theta(\mathbf{G}'') \\ &= \sum_{G''} F(\mathbf{G}'')\Theta(\mathbf{G}'') \end{aligned}$$

Die Integration im Vakuum

Für jeden der Stützpunkte in z-Richtung wird das Produkt $n(z)V(z)$ für die $G_{\parallel} = 0$ -Komponenten und $\sum_{G_{\parallel} \neq 0} n(z, G_{\parallel})V(z, G_{\parallel})$ für die $G_{\parallel} \neq 0$ -Komponenten gebildet und mit der Fläche der Einheitszelle A multipliziert. Die Integration in z-Richtung wird mittels einer 7-Punkt-Simpson-Integration auf diskreten Punkten durchgeführt.

$$\int_{r \in V} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r = \sum_{G_{\parallel}} A \int dz n(z, G_{\parallel})V(z, G_{\parallel})$$

Die Integration in den „Muffin-Tin“-Kugeln

In den „Muffin-Tin“-Kugeln sind $n(\mathbf{r})$ und $V(\mathbf{r})$ nach Sphärischen Harmonischen entwickelt. Unter Berücksichtigung der Orthogonalitätseigenschaft der symmetrisierten Kugelflächenfunktionen ergibt sich :

$$\begin{aligned} \int_{r \in MT} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r &= \sum_{\nu, \nu'} \int d^3r n_{\nu}(r)K_{\nu}(\hat{r})V_{\nu'}(r)K_{\nu'}(\hat{r}) \\ &= \sum_{\nu, \nu'} \int dr [n_{\nu}(r)V_{\nu'}(r)] \int d\Omega K_{\nu}(\hat{r})K_{\nu'}(\hat{r}) \\ &= \sum_{\nu} \int dr n_{\nu}(r)V_{\nu}(r) \end{aligned}$$

Die Integration über die radialen „Mesh“-Punkte wird wieder mit Hilfe der Simpson Methode ausgeführt. Anschließend werden die Beiträge der verschiedenen Atomtypen in der Einheitszelle aufsummiert.

3.6.2 Die Frage nach der „richtigen“ Ladungsdichte: n^{in} oder n^{out} ?

Das bisher Gesagte für die Berechnung der Gesamtenergie des Systems gilt nur für die perfekte, selbstkonsistente Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$. Am Anfang des Iterationsprozesses ist die Ladungsdichte sehr weit von der Selbstkonsistenz und dementsprechend ist der Unterschied zwischen Eingangs- und Ausgangsladungsdichte groß. Das effektive Potential $V_{eff}[n_{in}]$ ist eine Größe, die aus der Eingangsladungsdichte $n_{in}(\mathbf{r})$ berechnet

wird. Dieses Potential geht in die Kohn-Sham-Gleichungen ein, aus deren Lösungen man die Ausgangsladungsdichte $n_{out}(\mathbf{r})$ bildet. Die Gesamtenergie in (3.56) ist prinzipiell ein Funktional der Ausgangsladungsdichte.

$$E[n_{out}] = T_s[n_{out}] + U[n_{out}] + E_{xc}[n_{out}] \quad (3.59)$$

Die kinetische Energie $T_s[n_{out}]$ wird aus der Ausgangsladungsdichte $n_{out}(\mathbf{r})$ bestimmt, die Potentialenergie $U[n_{in}]$ und die Austauschkorrelationsenergie $E_{xc}[n_{in}]$ dagegen für die Eingangsladungsdichte $n_{in}(\mathbf{r})$. Damit ist die Berechnung der Gesamtenergie nicht konsistent. Dieses Problem kann behoben werden, indem man alle Beiträge zur Gesamtenergie für die Eingangsladungsdichte bestimmt. Hier stellt sich die Frage, wie groß der Fehler ist, den man macht, wenn man statt $n_{out}(\mathbf{r})$ $n_{in}(\mathbf{r})$ benutzt. Mit $n_{out} = n_{in} + \delta n$ ergibt sich:

$$E[n_{in} + \delta n] = E[n_{in}] + O[(\delta n)^2]$$

Der Fehler ist quadratisch in der Abweichung der Ladungsdichte. Das bedeutet, daß für Ladungsdichten, die schon nah an der Selbstkonsistenz sind, die Bestimmung der Gesamtenergie für die Eingangsladungsdichte berechtigt ist.

3.6.3 Die freie Energie als Variationsgröße

Umbesetzungen der Zustände im Laufe des Iterationsprozesses können dazu führen, daß Zustände knapp unterhalb der Fermi-Kante in der darauffolgenden Iteration oberhalb der Fermi-Energie liegen und als unbesetzt nicht berücksichtigt werden. Dadurch entstehen Ladungsoszillationen, die die Konvergenz der selbstkonsistenten Rechnung verschlechtern. Um dies zu verhindern, führt man eine temperaturabhängige Dämpfung ein. Statt der Fermi-Verteilung bei $T = 0$:

$$f_{\mathbf{k}\nu} = \begin{cases} 1 & \epsilon_{\mathbf{k}\nu} < \epsilon_F \\ 0 & \epsilon_{\mathbf{k}\nu} > \epsilon_F \end{cases} \quad (3.60)$$

benutzt man die Besetzungszahlen für endliche Temperaturen:

$$f_{\mathbf{k}\nu} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}\nu} - \epsilon_F}{k_B T}} + 1} \quad (3.61)$$

Durch die Temperaturverschmierung an der Fermi-Kante berücksichtigt man auch Zustände, die oberhalb der Fermi-Energie liegen. Nach Weinert und Davenport [25], sowie Valiev und Fernando [27] hängen die Variationseigenschaften des Energiefunktionals kritisch von der Wahl der Besetzungszahlen ab. Für fixierte Besetzungszahlen (3.60) ist die Energie die Variationsgröße, dagegen für temperaturabhängige Besetzungszahlen (3.61) ist die eigentliche Variationsgröße die freie Energie.

$$F = E - TS \quad (3.62)$$

wobei E die Gesamtenergie des Systems ist, T ist die Temperatur und S die Entropie eines Systems unabhängiger Elektronen, die definiert ist als:

$$S = -2k_B \sum_{\mathbf{k}\nu} \omega_{\mathbf{k}} [f_{\mathbf{k}\nu} \ln f_{\mathbf{k}\nu} + (1 - f_{\mathbf{k}\nu}) \ln(1 - f_{\mathbf{k}\nu})]. \quad (3.63)$$

Hier wird die Integration im \mathbf{k} -Raum durch eine Summe über die \mathbf{k} -Punkte ersetzt, wobei $\omega_{\mathbf{k}}$ das Gewicht des jeweiligen \mathbf{k} -Punktes ist. Der Faktor 2 berücksichtigt die Spinartung. Für kleine Temperaturen ist die Entropie proportional zur Temperatur.

Die Größe, an der man interessiert ist, ist jedoch nicht die freie Energie, sondern die Grundzustandsenergie E_0 . Da TS quadratisch von der Temperatur abhängt, ist die Abweichung der freien Energie von E_0 quadratisch in T : $F = E_0 - \gamma T^2$. Die Differenz zwischen der Gesamtenergie und der Grundzustandsenergie ist $E - E_0 = \gamma T^2$. Die Extrapolation der Gesamtenergie für $T \rightarrow 0$ ergibt:

$$E_0 = \frac{1}{2}(E + F) \quad (3.64)$$

Der Temperaturparameter wird möglichst hoch gewählt, so daß er aber trotzdem E_0 mit der gewünschten Genauigkeit ergibt, erreicht man eine schnellere Konvergenz. Hier ist noch zu beachten, daß diese Temperatur bzw. die Energie $k_B T$ nicht die physikalische Bedeutung einer Anregungsenergie von Phononen oder Magnonen hat, sondern sich nur auf die elektronische Anregungen bezieht.

Um die Anwendbarkeit der Fermi-Dirac-Verteilung auf unseren Rechnungen zu überprüfen, wurden Testrechnungen an einem idealen Eisenkristall mit einem kubisch raumzentrierten Gitter durchgeführt. Die Ladungsdichte wurde selbstkonsistent für 5 verschiedene Temperaturen berechnet.

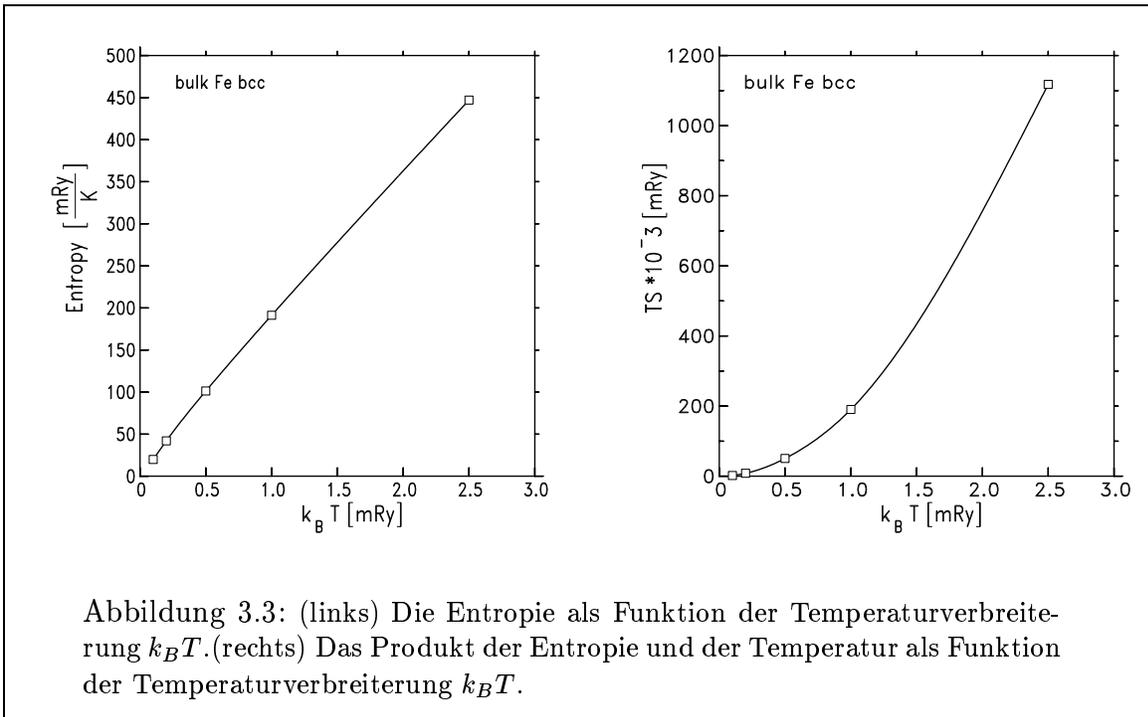
Aus Abb. (3.3), in der die Entropie und das Produkt TS gegen die Temperatur-

$k_B T$ [mRy]	S [Ry/K]	$TS * 10^{-3}$ [mRy]	$E_0^{extr.}$ [Ry]	E_0^* [Ry]
0.1	0.01986	1.986	-2541.102660	-2541.102659
0.2	0.04200	8.400	-2541.102659	-2541.102655
0.5	0.10123	50.615	-2541.102661	-2541.102636
1.0	0.19122	190.510	-2541.102661	-2541.102566
2.5	0.44702	1117.546	-2541.102671	-2541.102113

Tabelle 3.2: Die Temperaturabhängigkeit der Entropie S , der extrapolierten Grundzustandsenergie $E_0^{extr.}$ und der Grundzustandsenergie E_0^* , bei der die Variationseigenschaften der freien Energie nicht berücksichtigt wurden.

verbreiterung aufgetragen sind, sieht man die lineare Temperaturabhängigkeit der Entropie und die quadratische Temperaturabhängigkeit von TS .

In Tabelle (3.2) sind die Ergebnisse der Rechnung dargestellt. Daran kann man erkennen, welche Bedeutung es hat, die freie Energie und nicht die Gesamtenergie zu minimieren. Wenn man nicht die richtige Variationsgröße berücksichtigt, ist die berechnete Grundzustandsenergie E_0^* temperaturabhängig und die Rechnung verliert



stark an Genauigkeit mit wachsender Temperatur. Dagegen wenn die freie Energie variiert wird, bleibt die extrapolierte Grundzustandsenergie E_0^{extr} näherungsweise konstant. Allerdings ist zu beachten, daß die Extrapolationsformel (3.64) nur für kleine Temperaturen gültig ist. Schon für eine Temperaturverbreiterung von 2.5mRy verschlechtert sich die Genauigkeit der berechneten Grundzustandsenergie um eine Größenordnung. Mit einer Temperaturverbreiterung von 0.001Ry , die wir für die weiteren Rechnungen gewählt haben, erzielen wir die gewünschte Genauigkeit von 10^{-5}Ry .

Kapitel 4

Einfluß der Wahl des Austauschkorrelationspotentials auf die Grundzustandseigenschaften eines bcc-Eisenkristalls

Die Austauschkorrelationsenergie wird nicht aus fundamentalen Prinzipien hergeleitet, sondern wird angenähert, wobei die physikalische Plausibilität und die geeignete numerische Handhabung eine wichtige Rolle spielen. Die Güte dieser Näherung wird durch zusätzliche Informationen experimenteller oder theoretischer Natur bestimmt. Wie in Kapitel 1 erwähnt, enthält die Austauschkorrelationsenergie die Vielteilcheneffekte des Systems. Um eine explizite Darstellung der Austauschkorrelationsenergie-dichte zu finden, schreiben wir sie zunächst als Summe des Austausch- und des Korrelationsterms:

$$\epsilon_{xc}(n^+, n_-) = \epsilon_x(n_+, n_-) + \epsilon_c(n_+, n_-) \quad (4.1)$$

Neben (n_+, n_-) bietet sich als Satz unabhängiger Variablen die Polarisierung ($\zeta = \frac{n_+ - n_-}{n}$) und r_s an. r_s ist eine für das System charakteristische Größe, die von der Teilchendichte abhängt und zwar ist r_s als der Radius der Kugel definiert, deren Volumen ein Elektron enthält

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 a_0^3 = \frac{1}{n}.$$

Für die Austauschkorrelationsenergie-dichte als Funktion von r_s und ζ suchen wir eine Parametrisierung der folgenden Form:

$$\epsilon_{xc}(r_s, \zeta) = \epsilon_{xc}^p(r_s) + \Delta\epsilon_{xc}(r_s, \zeta),$$

d.h. diese Formel interpoliert zwischen dem paramagnetischen und ferromagnetischen Fall. Für verschwindende Spinpolarisierung ζ wird das System nur durch den ersten Term beschrieben. Dies entspricht gerade dem paramagnetischen Fall.

4.1 Die Austauschenergiedichte

Die Austauschenergiedichte hat die folgende Form:

$$\epsilon_x(r_s, \zeta) = \epsilon_x^p(r_s) + [\epsilon_x^f(r_s) - \epsilon_x^p(r_s)]f(\zeta) \quad (4.2)$$

wobei

$$\epsilon_x^p(r_s) = -\frac{0.916}{r_s} \text{Ry} \quad \epsilon_x^f(r_s) = 2^{\frac{1}{3}} \epsilon_x^p(r_s)$$

$\epsilon_x^p(r_s)$ ist der gemittelte Austausch. Die Funktion $f(\zeta)$ ist gegeben durch:

$$f(\zeta) = \frac{1}{2(2^{\frac{1}{3}} - 1)} \left[(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} - 2 \right]. \quad (4.3)$$

Diese Funktion interpoliert zwischen dem nicht-polarisierten (P) und dem vollständig polarisierten (F) Fall und verschwindet für $\zeta = 0$. Aus dem Hartree-Fock Modell für ein homogenes Elektronengas hat Slater (1951) [2] den Austauschterm hergeleitet:

$$v_{x\alpha}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}}$$

Slater gibt als Parameter $\alpha = 1$ an. Gaspar (1954), der durch ähnliche Überlegungen zu diesem Ausdruck kommt, setzt $\alpha = \frac{2}{3}$. Die unterschiedlichen Faktoren resultieren daher, daß Slater die Näherung für das homogene Elektronengas auf das Austauschpotential, Gaspar dagegen auf die Austauschenergie anwendet. Diese Nichteindeutigkeit hat dazu geführt, daß lange Zeit bei den Festkörperberechnungen Potentiale mit „justierbarem“ α benutzt wurden. Der Parameter α , der phänomenologisch bestimmt wird, hat auch der Methode den Namen gegeben: die sogenannte „ X_α “-Methode stellt historisch den „chemischen“ Zugang zum Problem. Der zweite, der „physikalische“, basiert auf den Korrelationseffekten im „Jellium“. In die Konstruktion von optimalen Korrelationspotentialen wurde viel Arbeit investiert. Im folgenden werden einige der wichtigsten Parametrisierungen der Korrelationsenergie vorgestellt.

4.2 Die Parametrisierungen der Korrelationsenergiedichte

- **Die Wigner Interpolationsformel** [13] gilt nur für den nicht-magnetischen Fall und hat die einfache Form:

$$\epsilon_c(r_s) = -\frac{0.88}{r_s + 7.8}$$

Für die Korrelationsenergie gibt es leider keine exakte Formel wie (4.2), die zwischen dem nicht-magnetischen und spinpolarisierten Fall interpoliert. Sogar die Berechnung

von $\epsilon_c(r_s, 0)$ und $\epsilon_c(r_s, 1)$ ist eine schwierige Aufgabe, deren analytische Form nur in den Grenzfällen hoher Dichten (Gell-Mann und Brueckner 1957 [23], Carr and Maradudin 1964 [22]):

$$\epsilon_c^p = 0.311 \ln r_s - 0.048 + r_s(A^0 \ln r_s + C^0), \quad r_s \ll 1 \quad (4.4)$$

und niedriger Dichten (Carr 1961 [21], Nozieres and Pines 1966 [24]) bekannt sind:

$$\epsilon_c^p = 0.5 \left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{\frac{3}{2}}} + \frac{g_2}{r_s^2} + \dots \right), \quad r_s \gg 1 \quad (4.5)$$

Im folgenden unterscheiden sich die Parametrisierungen für ϵ_c durch ihre Abhängigkeit von der Spinpolarisierung.

- **Parametrisierung nach v. Barth und Hedin [15]**

$\epsilon_c(r_s, \zeta)$ wird aus der Random Phase Approximation (RPA) bestimmt und hat die gleiche Form wie der Austauschterm in (4.2).

$$\epsilon_c(r_s, \zeta) = \epsilon_c^p(r_s) + [\epsilon_c^f(r_s) - \epsilon_c^p(r_s)]f(\zeta) \quad (4.6)$$

wobei:

$$\epsilon_c^i(r_s) = -c^i F\left(\frac{r_s}{r_i}\right) \quad \text{mit } i = r, f \quad (4.7)$$

Die Funktion $F(z)$ ist definiert als:

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

Für den nichtmagnetischen Fall geht diese Parametrisierung in die Form von Hedin-Lundqvist [14] über. Die Konstanten c^p , r^p , c^f , r^f sind so gewählt, daß sie ein homogenes Elektronengas beschreiben. Barth und Hedin [15] schlagen folgende Parameter vor:

$$\begin{aligned} c^p &= 0.0504 & r^p &= 30 \\ c^f &= 0.0254 & r^f &= 75 \end{aligned} \quad (4.8)$$

- **Parametrisierung nach Moruzzi, Janak und Williams [16]**

Einen anderen Parametersatz wählten Moruzzi, Janak und Williams:

$$\begin{aligned} c^p &= 0.045 & r^p &= 21 \\ c^f &= 0.025 & r^f &= 52.92 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Formeln (4.6) und (4.7) geben aber nicht die Grenzfälle für hohe Dichten (4.4) und niedrige Dichten (4.5) wieder. Trotzdem liefert die Parametrisierung nach Moruzzi, Janak und Williams für Fe die besten Ergebnisse.

- In der **Parametrisierung nach Vosko, Wilk, Nusair** [18] wird eine komplexere Abhängigkeit von ζ vorgeschlagen:

$$\epsilon_c^{vwn}(r_s, \zeta) = \epsilon_c^p(r_s) + \frac{\alpha_c(r_s)}{f''(0)}(1 + \beta(r_s))f(\zeta) \quad (4.10)$$

Die „Spin-stiffness“ $\alpha_c(r_s)$ ist mit den Suszeptibilitäten verbunden. $\beta_c(r_s)$ ist so gewählt, daß $\epsilon_c^{vwn}(r_s, 1) = \epsilon_c^f(r_s)$ gilt. Diese Beschreibung geht über die RPA hinaus: die Funktionen $\epsilon_c^p(r_s)$, $\epsilon_c^f(r_s)$ und $\alpha_c(r_s)$ erhält man aus exakten Monte-Carlo-Berechnungen (Ceperley, Alder [17]) für das homogene Elektronengas für verschiedene r_s . Mittels einer Padé-Interpolation zwischen dem nicht-magnetischen und spinpolarisierten Fall erhält man die folgende Formel:

$$\begin{aligned} \epsilon_c(r_s) = A & \left[\ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \arctan \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \right. \\ & \left. - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left(\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \arctan \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right) \right] \end{aligned} \quad (4.11)$$

Die Stärke dieser Parametrisierung ist, daß der Grenzfall für hohe und niedrige Dichten richtig wiedergeben wird, und insofern ist das die genaueste Parametrisierung.

- Die **Parametrisierung nach Perdew, Zunger** [20] benutzt die Form (4.6) zur Bestimmung von $\epsilon_c(r_s, \zeta)$, während die $\epsilon_c^i(r_s)$ durch Monte-Carlo-Berechnungen nach der Formel (4.11) ermittelt werden. Insofern ist diese Parametrisierung eine Kombination der letzten beiden.

4.3 Relativistische Korrekturen zu ϵ_{xc} und v_{xc}

Die Austauschkorrelationsenergie $E_{xc}[n]$ enthält neben statistischen und Coulomb-Korrelationseffekten auch relativistische Korrelationseffekte. Diese Effekte werden durch die Retardierung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und die magnetische Wechselwirkung bewegter Ladungen verursacht. Für hohe Dichten werden relativistische Effekte wichtig, allerdings ist dann $\epsilon_c[n] \ll \epsilon_x[n]$. Deswegen werden nur die relativistischen Korrekturen des Austauschterms berücksichtigt. Der Dirac-Fock und der transversale Austausch werden nicht separat behandelt, sondern alle relativistischen Effekte werden in einem Korrekturfaktor für die Austauschenergiegedichte zusammengefaßt:

$$\epsilon_x^R[n] = \Phi^R(n)\epsilon_x[n] \quad \text{mit} \quad \Phi^R(n) = 1 - \frac{3}{2} \left[\frac{\beta n - \ln \xi}{\beta^2} \right]^2.$$

Analog gilt für das Austauschpotential:

$$v_x^R[n] = \Psi^R(n)v_x[n] \quad \text{mit} \quad \Psi^R(n) = -\frac{1}{2} + \frac{3 \ln \xi}{2 \beta \eta}$$

Der dimensionslose Entwicklungsparameter $\beta = \frac{v_F(n)}{c}$ ist über die Fermi Geschwindigkeit eines homogenen Elektronengases $v_F(n)$ definiert, und ist dadurch eine Funktion der Teilchendichte:

$$\beta = \frac{1}{44.3} n^{\frac{1}{3}} \quad \eta = \sqrt{1 + \beta^2} \quad \xi = \beta + \eta$$

4.4 Ergebnisse mit den verschiedenen Parametrisierungen von ϵ_{xc} und v_{xc}

Am Beispiel eines unendlich ausgedehnten dreidimensionalen Eisenkristalls mit kubisch raumzentriertem Gitter werden Referenzrechnungen durchgeführt, um den Einfluß der verschiedenen Parametrisierungen des Austausch- und Korrelationspotentials zu untersuchen. Eisen liegt in der Mitte der $3d$ -Reihe und ist der Prototyp eines Volumenferromagneten, mit einem großen magnetischen Moment. Hier zeigt sich die ganze Komplexität des Zusammenhangs zwischen Magnetismus und Struktur. Die Anwendung der lokalen Spindichtenäherung ist daher im Falle von Fe kritisch. Die Existenz sowohl von umfangreichen experimentellen als auch theoretischen Ergebnissen macht Eisen zu einem ideallen Testsystem.

4.4.1 Numerische Details

Wir haben eine selbstkonsistente Rechnung von nicht-magnetischem und ferromagnetischem bcc-Eisen durchgeführt. Dabei wurden folgende Parameter verwendet: ein „Muffin-Tin“-Radius von $R_{MT} = 2.18 \text{ a.u.}$ wurde gewählt. Innerhalb der „Muffin-Tin“-Kugeln wurden nichtsphärische Anteile berücksichtigt, wobei der maximale Drehimpuls sowohl bei der Entwicklung der Basisfunktionen als auch bei der Entwicklung der Ladungsdichte und des Potentials $l_{max} = 8$ ist. Die Energieparameter E_l für die Radialgleichung wurden im Schwerpunkt des Bandes gewählt.

Für größere Gitterkonstanten bei konstant gehaltenem R_{MT} wächst das Volumen des Zwischenbereichs, wodurch ein größerer Basissatz benötigt wird, um das System mit der gleichen Genauigkeit zu beschreiben. Dem von uns gewählten Abschneideparameter $K_{max} = 4.5 \text{ a.u.}^{-1}$ entsprechen über alle k -Punkte gemittelt etwa 120 Basisfunktionen. Dieser große Basissatz garantiert, daß für alle Gitterkonstanten die Genauigkeit der Rechnung unverändert bleibt.

Die Integration im reziproken Raum wurde auf 196 diskreten k -Punkten in der irreduziblen Brillouin Zone (IBZ) mit der Histogrammethode (siehe Abschnitt 3.6.3) mit einer Temperaturverbreiterung von 2 mRy durchgeführt.

4.4.2 Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle [4.1] sind die Grundzustandsenergien, die Gleichgewichtsgitterkonstanten für einen nichtmagnetischen und ferromagnetischen Fe-Kristall und die magnetischen

Parametrisierung	$E_0^p [Ry]$	$a_0^p [a.u.]$	$E_0^f [Ry]$	$a_0^f [a.u.]$	$M [\mu_B]$
MJW	-2541.0812	5.097	-2541.1026	5.206	2.02
PZ	-2541.1491	5.095	-2541.1674	5.195	1.95
VWN	-2541.1775	5.091	-2541.1983	5.198	2.00
BH	-2542.0620	5.086	-2541.0799	5.186	1.95

Tabelle 4.1: Vergleich der Grundzustandsenergien, Gleichgewichtsgitterkonstanten und magnetischen Momente mit verschiedenen Parametrisierungen des Austausch- und Korrelationspotentials für einen dreidimensionalen unendlich ausgedehnten bcc Fe-Kristall. MJW bezeichnet die Parametrisierung nach Moruzzi, Janak und Williams, PZ die Parametrisierung nach Perdew und Zunger, BH die Parametrisierung nach Barth und Hedin und VWN die Parametrisierung nach Vosko, Wilk und Nusair.

Momente für den ferromagnetischen Fe-Kristall eingetragen. Mit der Parametrisierung von Moruzzi, Janak und Williams [16] ergibt sich eine Gleichgewichtsgitterkonstante im nichtmagnetischen Fall von 5.10 a.u. und 5.21 a.u. im ferromagnetischen Fall. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hathaway *et al.* [36], die k-Punktsätze mit 30 und 60 Punkten benutzen. Die Differenz beträgt 0.03 a.u. bei einem k-Punktsatz von 30 Punkten ($a_0^p = 5.13 a.u.$ und $a_0^f = 5.24 a.u.$) und 0.02 a.u. bei einem k-Punktsatz von 90 Punkten ($a_0^f = 5.23, a.u.$). Aus den Ergebnissen in [36] läßt sich die Tendenz erkennen, daß mit wachsender k-Punktzahl die Gitterkonstante kleiner wird. Wir vermuten, daß diese kleine Abweichung unserer Ergebnisse an der Größe des verwendeten k-Punktsatzes liegt.

Für das verbesserte Austausch- und Korrelationspotential nach Vosko, Wilk und Nusair [18] ergibt sich eine kleinere Gitterkonstante von $a_0^p = 5.09 a.u.$ und $a_0^f = 5.20 a.u.$. Unsere Werte sind um 0.1 a.u. kleiner als die Ergebnisse von Wang *et al.* [38] für die gleiche Parametrisierung.

Alle Rechnungen auf der Basis der LSDA liefern für Fe bulk eine erheblich kleinere Gleichgewichtsgitterkonstante als die experimentelle, die 5.41 a.u. beträgt. Dieses Versagen der lokalen Spin-Dichte Näherung kann nur durch nichtlokale Korrekturen (GGA ¹) überwunden werden.

In Abb. 4.1-4.4 ist die Energie als Funktion der Gitterkonstante für den nichtmagnetischen und ferromagnetischen Fall mit den verschiedenen Parametrisierungen des Korrelationspotentials aufgetragen. Die Abbildungen lassen die allgemeine Tendenz erkennen, daß der Magnetismus zu einem Energiegewinn (bei allen Parametrisierungen beträgt er ca. 20 mRy) führt, gleichzeitig nimmt das Gleichgewichtsvolumen um 6.2% zu. Dies ist das so genannte Magnetovolumeneffekt. In Abb. (4.5a) sind die Energien für den ferromagnetischen Fall $E^{MJW}(a)$, $E^{VWN}(a)$ und $E^{PZ}(a)$ als Funktion des Gitterabstandes zusammengefaßt. Die Energie für die Parametrisierung nach Vosko, Wilk und Nusair liegt am tiefsten. Die Parametrisierung nach Perdew und

¹General Gradient Approximation: Die Energiedichte ϵ_{xc} ist eine Funktion sowohl der Dichte $n(\mathbf{r})$ als auch ihres Gradienten $\nabla n(\mathbf{r})$: $E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$

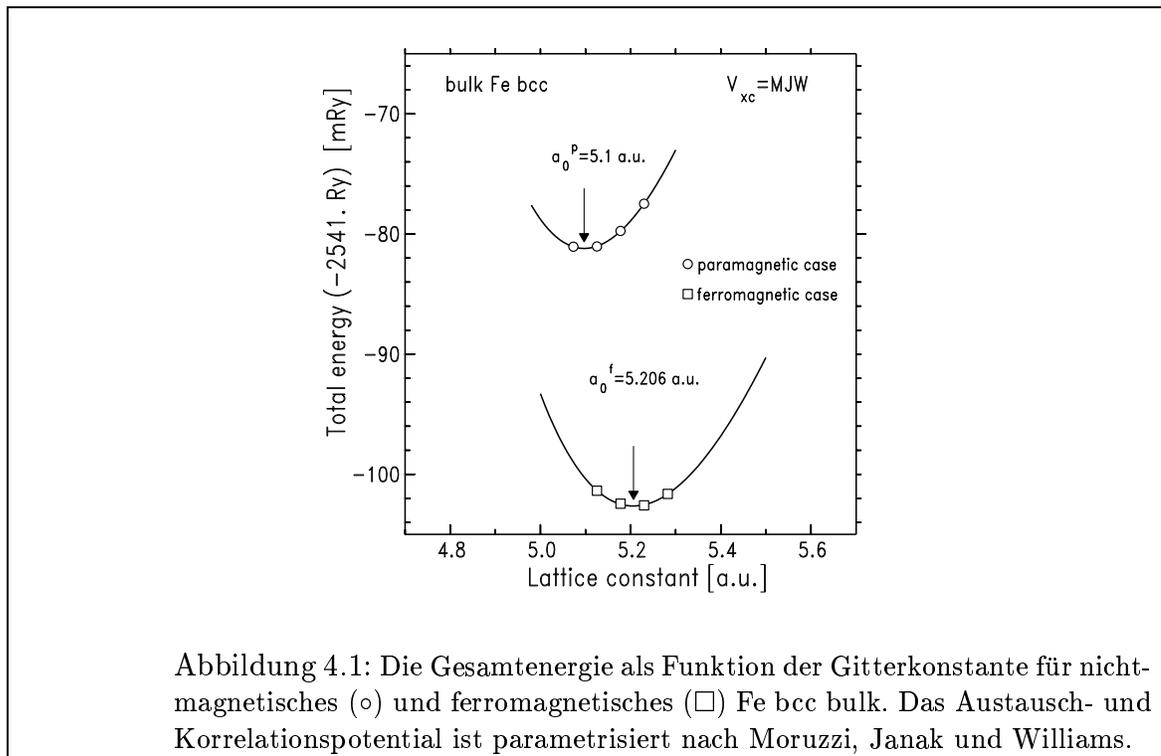


Abbildung 4.1: Die Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante für nicht-magnetisches (○) und ferromagnetisches (□) Fe bcc bulk. Das Austausch- und Korrelationspotential ist parametrisiert nach Moruzzi, Janak und Williams.

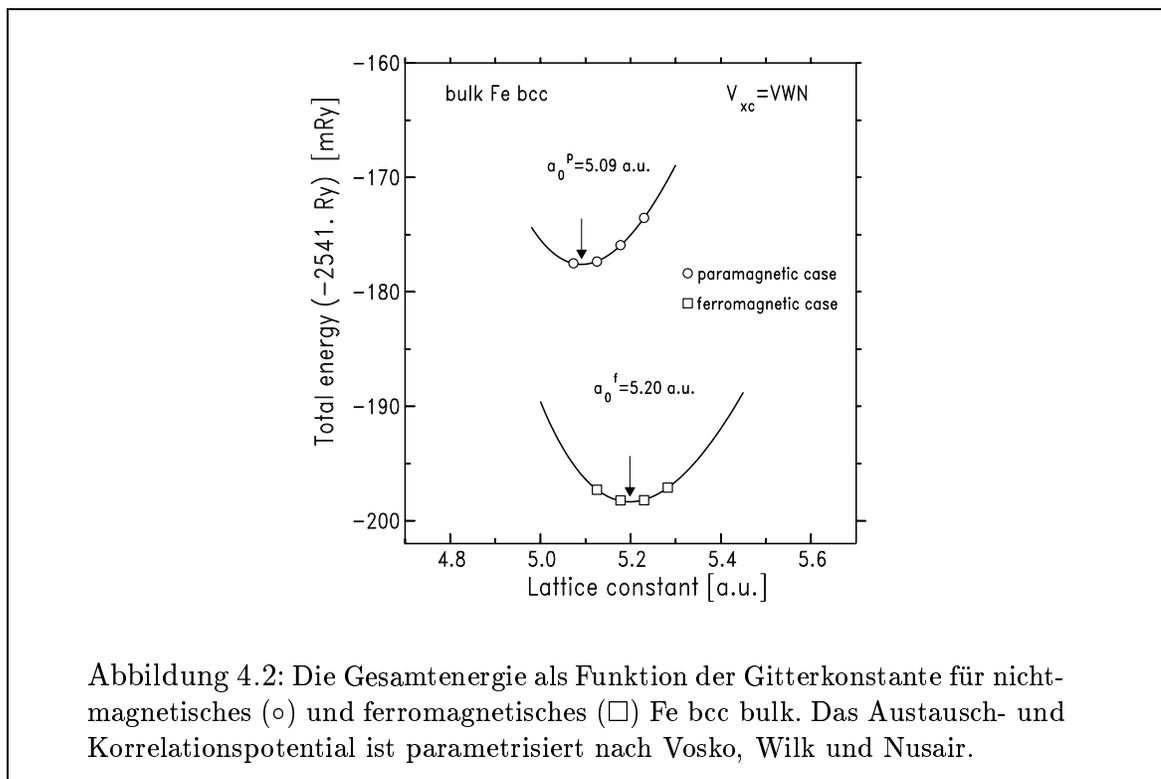


Abbildung 4.2: Die Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante für nicht-magnetisches (○) und ferromagnetisches (□) Fe bcc bulk. Das Austausch- und Korrelationspotential ist parametrisiert nach Vosko, Wilk und Nusair.

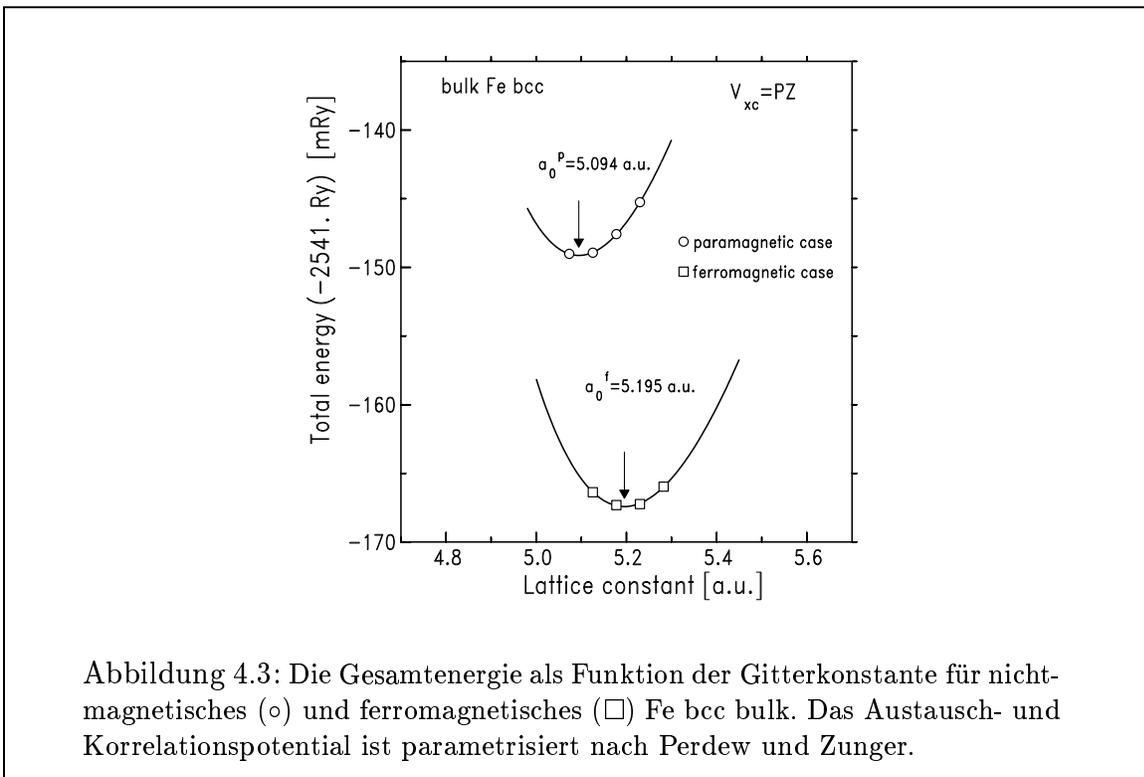


Abbildung 4.3: Die Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante für nicht-magnetisches (o) und ferromagnetisches (□) Fe bcc bulk. Das Austausch- und Korrelationspotential ist parametrisiert nach Perdew und Zunger.

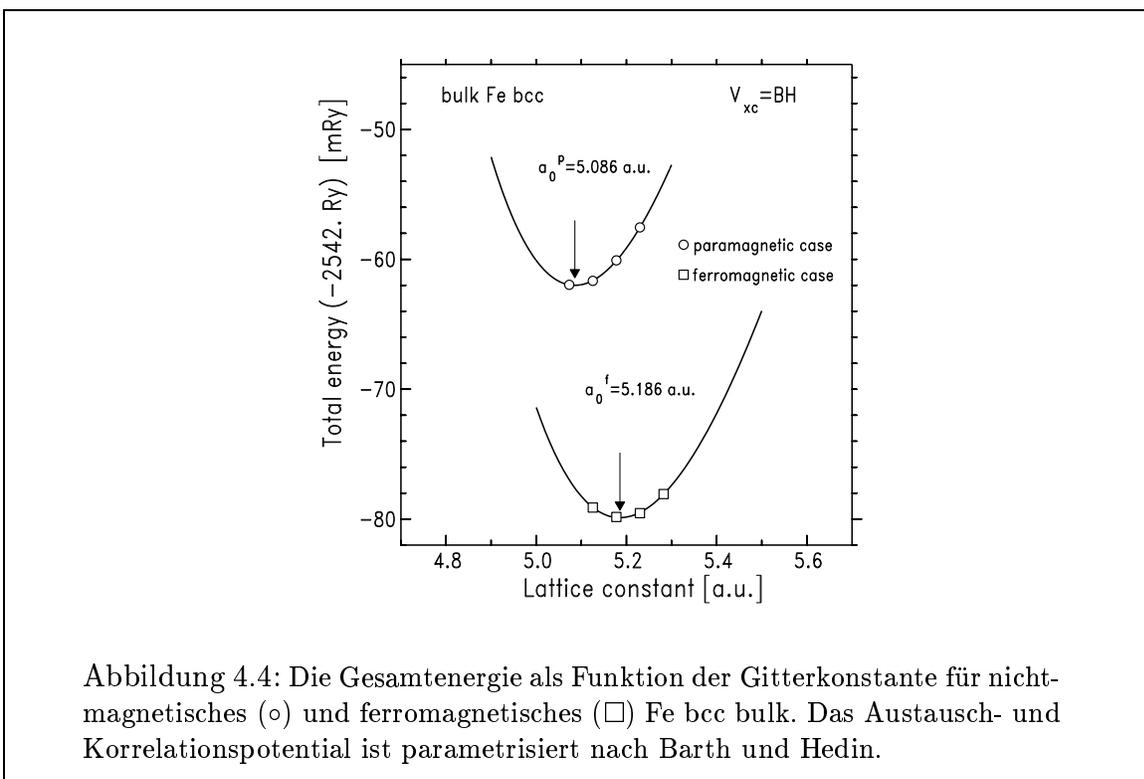


Abbildung 4.4: Die Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante für nicht-magnetisches (o) und ferromagnetisches (□) Fe bcc bulk. Das Austausch- und Korrelationspotential ist parametrisiert nach Barth und Hedin.

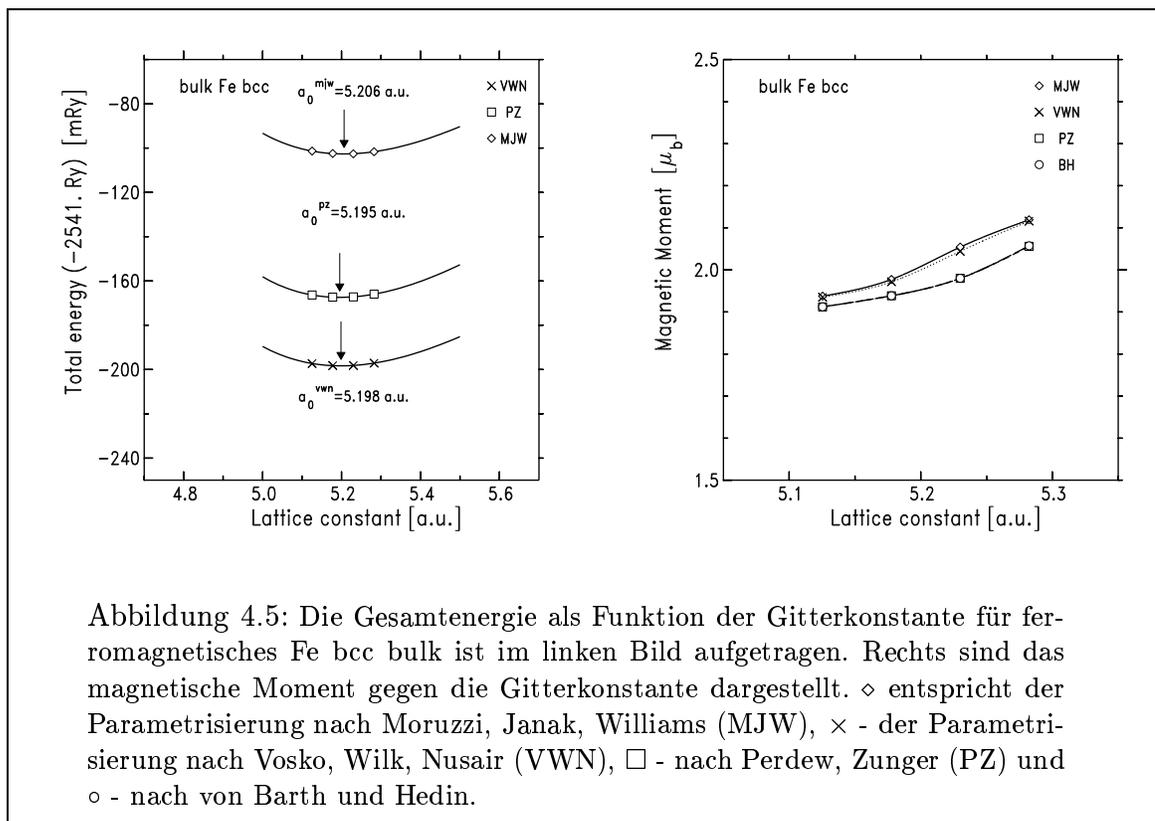


Abbildung 4.5: Die Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante für ferromagnetisches Fe bcc bulk ist im linken Bild aufgetragen. Rechts sind das magnetische Moment gegen die Gitterkonstante dargestellt. ◇ entspricht der Parametrisierung nach Moruzzi, Janak, Williams (MJW), × - der Parametrisierung nach Vosko, Wilk, Nusair (VWN), □ - nach Perdew, Zunger (PZ) und ○ - nach von Barth und Hedin.

Zunger, die Elemente aus den beiden anderen Parametrisierungen kombiniert (MJW, VWN), liefert eine Energie, die zwischen den beiden anderen liegt.

Die magnetischen Momente als Funktion der Gitterkonstante sind in Abb. (4.5b) aufgetragen. Das magnetische Moment wächst fast linear mit der Gitterkonstante. In Abb.(4.5b) ist zu sehen, daß die Abhängigkeit des magnetischen Momentes von der Gitterkonstante für die Methoden MJW und VWN bzw. PZ und BH ähnlich ist. Dieses Ergebnis überrascht, da die Interpolationsformel zwischen dem nichtmagnetischen und vollständig magnetisierten Fall für BH, MJW und PZ gleich ist. Tabelle [4.1] kann entnommen werden, daß die magnetische Momente für alle Parametrisierungen des Austausch- und Korrelationspotentials deutlich kleiner als das experimentell bestimmte magnetische Moment für Fe von $2.22 \mu_B$.

4.4.3 Die relativistische Korrektur zum Austauschpotential

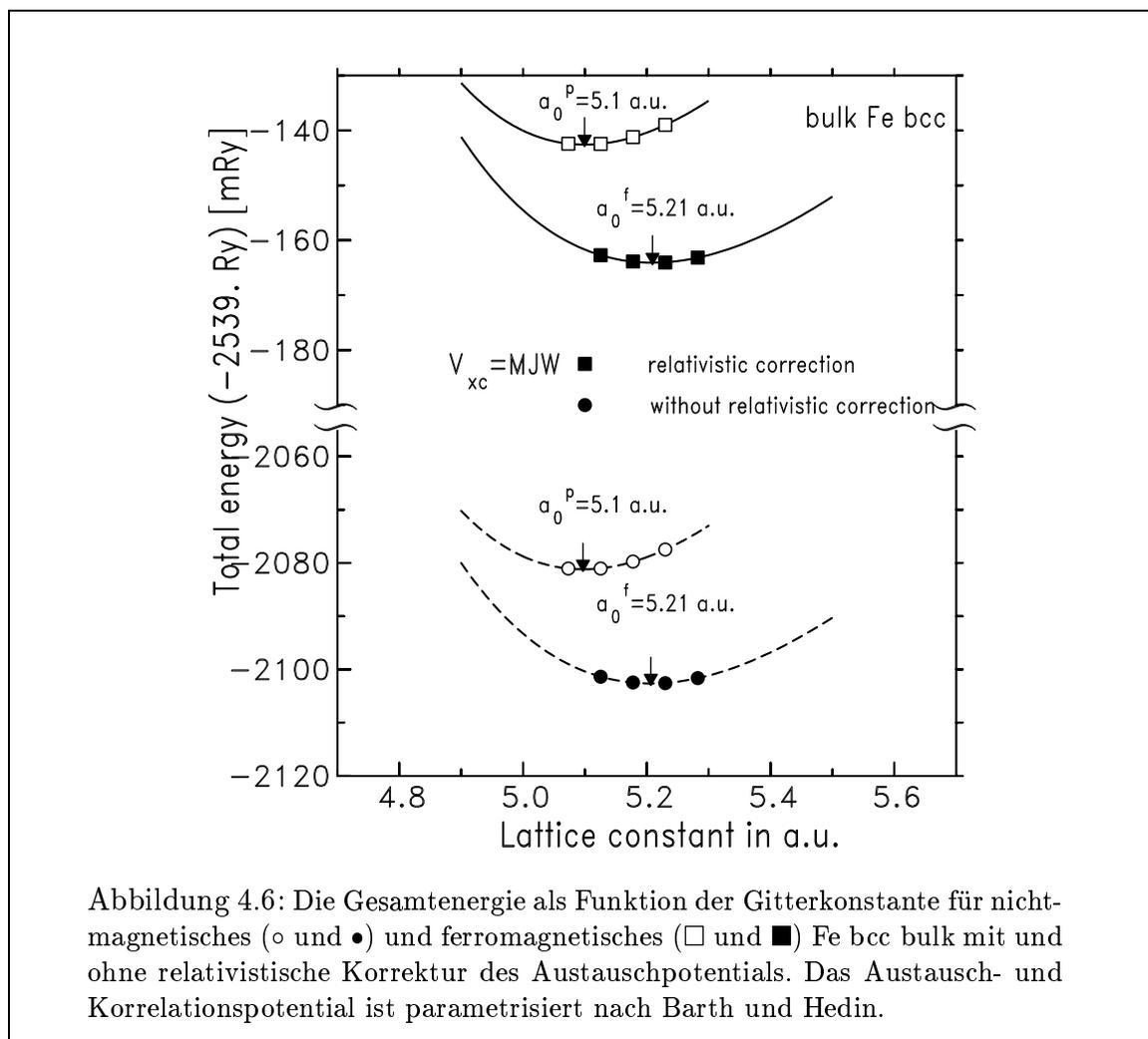
Die Effekte der relativistischen Korrektur auf die Grundzustandseigenschaften des Systems wurden mit der Parametrisierung nach Moruzzi, Janak und Williams durchgeführt. Da sich diese Korrektur nur auf den Austauschterm bezieht, spielt die Wahl des Korrelationspotentials keine Rolle.

In Tabelle 4.2 sind die Grundzustandsenergien, die Gleichgewichtsgitterkonstanten und die magnetischen Momente mit und ohne relativistische Korrektur eingetragen. Sowohl aus Tabelle 4.2 als auch aus Abb.4.6 ist ersichtlich, daß sich die Energie durch

die relativistische Korrektur um ca. $2 Ry$ verschiebt. Gleichzeitig bleiben die Gleichgewichtsgitterkonstanten und die magnetischen Momente unverändert. Die physikalischen Eigenschaften des Systems werden nicht von den relativistischen Korrekturen zum Austauschpotential beeinflusst. Der Grund dafür ist, daß diese Korrektur über die Teilchendichte von der Atomzahl Z abhängt und die relativistischen Effekte erst bei schweren Elementen eine wichtige Rolle spielen.

	$E_0^p [Ry]$	$a_0^p [a.u.]$	$E_0^f [Ry]$	$a_0^f [a.u.]$	$M [\mu_b]$
nichtrelativistisch	-2541.0812	5.097	-2541.1026	5.206	2.02
relativistisch	-2539.1426	5.094	-2539.1641	5.209	2.02

Tabelle 4.2: Die Grundzustandsenergien und Gitterkonstanten von Fe bcc bulk für die Parametrisierung des Austausch- und Korrelationspotentials nach Moruzzi, Janak und Williams mit und ohne relativistischer Korrektur.



Kapitel 5

Quasi-Newton-Methoden zur Selbstkonsistenzbeschleunigung

Ziel der Elektronenstrukturrechnungen ist es, das Energiefunktional bezüglich der elektronischen Freiheitsgrade zu minimieren. In der Lokalen Dichtenäherung der Dichtefunktionaltheorie wird die Energie implizit dadurch minimiert, daß man die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ selbstkonsistent bestimmt. Durch den Selbstkonsistenzprozeß wird eine Abbildung definiert:

$$n(\mathbf{r}) = F\{n(\mathbf{r})\} \quad (5.1)$$

Ausgehend von der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ wird das Potential $V(\mathbf{r}) = V\{n(\mathbf{r})\}$ berechnet. Die Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma\{V(\mathbf{r})\}$ sind Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen zum Potential $V(\mathbf{r})$. Aus den Wellenfunktionen wird die neue Ladungsdichte bestimmt. Schematisch sieht ein Iterationsschritt folgendermaßen aus:

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow V(\mathbf{r}) = V\{n(\mathbf{r})\} \xrightarrow{\mathcal{H}\Psi \rightarrow \epsilon\Psi} \{\psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma(\mathbf{r}), \epsilon_{\mathbf{k}\nu}\}^\sigma \rightarrow F\{n(\mathbf{r})\} = \sum_{\mathbf{k}\nu\sigma} \omega_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}\nu} |\psi_{\mathbf{k}\nu}^\sigma|^2$$

Die gesuchte Lösung ist Fixpunkt der Abbildung $F\{n(\mathbf{r})\}$, zugleich Nullstelle des Funktionals $\mathcal{F}\{n(\mathbf{r})\} = F\{n(\mathbf{r})\} - n(\mathbf{r})$. Wir suchen also diejenige Ladungsdichte n^* , für die gilt: $\mathcal{F}\{n^*(\mathbf{r})\} = 0$. Die Ladungsdichte ist ein Vektor der Dimension n , hier suchen wir die Lösung eines nichtlinearen Gleichungssystems mit n Gleichungen. Selbstkonsistenz wird durch eine iterative Prozedur:

$$n^{m+1}(\mathbf{r}) = F\{n^m(\mathbf{r})\} \quad (5.2)$$

erreicht, die dann terminiert, wenn die Ausgangsladungsdichte nahe genug an der Eingangsladungsdichte liegt, die man benutzt, um das Potential für die Kohn-Sham-Gleichungen zu berechnen. Der Standarditerationsprozeß, die sogenannte Methode der sukzessiven Approximation, bei der als neue Ladungsdichte die Ausgangsladungsdichte aus der vorherigen Iteration genommen wird, ist i.a. divergent. Konvergenz kann aber leicht erreicht werden, indem man Informationen über die Ladungsdichte von vorherigen Iterationen miteinbezieht. Diese Vorgehensweise wird als „Mischen“ der Ladungsdichte bezeichnet. Man unterscheidet dabei verschiedene Methoden.

5.1 Das „simple mixing“

Das „simple mixing“ ist das langsamste Verfahren mit linearer Konvergenz.

$$\frac{|\delta n^{(m+1)}|}{|\delta n^{(m)}|} \leq \text{const.}$$

Die Ladungsdichte für die nächste Iteration $n^{(m+1)}$ wird als Linearkombination von $n^{(m)}$ und $F\{n^{(m)}\}$ definiert:

$$\begin{aligned} n^{(m+1)} &= (1 - \alpha)n^{(m)} + \alpha F\{n^{(m)}\} \\ &= n^{(m)} + \alpha \mathcal{F}\{n^{(m)}\} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Der Vektor $\mathcal{F}\{n^{(m)}\}$ bestimmt die Richtung und kann als treibende Kraft in Richtung des Minimums interpretiert werden. Der Mischungsparameter α gibt die Schrittweite ($0 < \alpha \leq 1$) vor. Für hinreichend kleine Parameter ($\alpha < \alpha_{crit}$) ist diese Methode konvergent und sehr stabil.

Bei einer spinpolarisierten Rechnung wird sowohl die Ladungsdichte $n^{(m+1)}(\mathbf{r})$ als auch die Magnetisierungsdichte $m^{(m+1)}(\mathbf{r})$ nach der Vorschrift (5.3) berechnet. Für die Magnetisierungsdichte nimmt man allerdings einen viel größeren Mischungsparameter, indem man α mit einem Spinfaktor α_s multipliziert, wobei $\alpha_s \geq 1$. Da in unserem Programm der Variablensatz (n_+, n_-) statt (n, m) benutzt wird, werden die Minoritäts- und Majoritätsladungsdichte direkt nach folgender Vorschrift gemischt:

$$n_{\pm}^{(m+1)} = n_{\pm}^{(m)} + \alpha \mathcal{F}\{n_{\pm}^{(m)}\} \pm \frac{1}{2}\alpha(\alpha_s - 1) \left(\mathcal{F}\{n_+^{(m)}\} - \mathcal{F}\{n_-^{(m)}\} \right) \quad (5.4)$$

Die Ausdrücke für $n_+^{(m+1)}$ und $n_-^{(m+1)}$ unterscheiden sich nur durch den letzten Term. Wenn die Mischungsparameter für die Ladungsdichte und Magnetisierungsdichte gleich sind, d.h. $\alpha_s = 1$, geht die Formel (5.4) in (5.3) über.

5.2 Newton-Raphson-Methoden

Wenn man die Jakobi-Matrix $\mathcal{J}\{n(\mathbf{r})\} = \frac{d\mathcal{F}\{n(\mathbf{r})\}}{dn(\mathbf{r})}$ bzw. die inverse Matrix $[\mathcal{J}\{n\}]^{-1}$ bestimmen kann, so bietet sich die Newton-Raphson Methode an. Bei dieser Methode entwickelt man die gesuchte Funktion $F\{n^*(\mathbf{r})\}$ in eine Taylor-Reihe um die Ladungsdichte $n^{(m)}$ bis zum linearen Term:

$$\mathcal{F}\{n^*\} \simeq \mathcal{F}\{n^{(m)}\} + \mathcal{J}\{n^{(m)}\}(n^* - n^{(m)})$$

Aus der Forderung, daß $\mathcal{F}\{n^{(m+1)}\}$ verschwinden muß, erhalten wir folgende Iterationsvorschrift:

$$n^{(m+1)} = n^{(m)} - [\mathcal{J}\{n^{(m)}\}]^{-1} \mathcal{F}\{n^{(m)}\} \quad (5.5)$$

Der Vorteil dieser Methode ist ihre quadratische Konvergenz:

$$\frac{|\delta n^{(m+1)}|}{|\delta n^{(m)}|^2} \leq \text{const.}$$

Andererseits ist es sehr schwierig, die Jakobi-Matrix zu bestimmen, allein für die Inversion der Matrix steigt der numerische Aufwand kubisch mit der Dimension von n an. Wegen des kleinen Konvergenzradius ist diese Methode nur in der Nähe von n^* anwendbar.

5.3 Quasi-Newton-Methoden

Wenn die Berechnung des inversen Jakobians zu aufwendig oder nicht möglich ist, werden die sogenannten Quasi-Newton-Methoden eingesetzt. Hierbei wird der Jacobian simultan iterativ mit dem Vektor $n^{(m)}$ aufgebaut. Die Bestimmungsgleichung für den inversen Jacobian lautet:

$$\Delta n^{(m)} = [\mathcal{J}^{(m)}]^{-1} \Delta \mathcal{F}^{(m)} \quad (5.6)$$

wobei

$$\Delta n^{(m)} = n^{(m)} - n^{(m-1)} \quad \text{und} \quad \Delta \mathcal{F}^{(m)} = \mathcal{F}\{n^{(m)}\} - \mathcal{F}\{n^{(m-1)}\}$$

Der nächste Lösungsvektor $n^{(m+1)}$ wird nach einer zu (5.5) analoge Formel berechnet:

$$\Delta n^{(m+1)} = [\mathcal{J}\{n^{(m)}\}]^{-1} \mathcal{F}\{n^{(m)}\} \quad (5.7)$$

Die Quasi-Newton-Methoden konvergieren superlinear und haben einen größeren Konvergenzradius als die Newton-Raphson-Methode. Unter dem Begriff superlineare Konvergenz versteht man:

$$\frac{|\delta n^{(m+1)}|}{|\delta n^{(m)}|} \rightarrow 0$$

Im Gegensatz zu der Newton-Raphson-Methode hängt die Konvergenzgeschwindigkeit der Quasi-Newton-Methoden von den vorherigen Iterationen ab. Bei der Newton-Raphson-Methode braucht man die Information nur aus der letzten Iteration. Diese Methode ist insofern selbstkorrigierend, da sie schlecht gewählte Korrekturen „vergißt“ [31]. Dagegen bildet der iterativ bestimmte Jacobian der Quasi-Newton Methoden so etwas wie ein „Gedächtnis“ der vorangegangenen Schritte.

Neben der Berechnung von $[\mathcal{J}^{(m)}]^{-1}$ stellt sich die Frage, wie der Jacobian gespeichert wird. Im FLAPW-Programm ist $[\mathcal{J}\{n\}]^{-1}$ eine $10^4 \times 10^4$ -Matrix und weist einen enormen Speicherbedarf auf. Um dieses Problem zu umgehen, nutzt man die Tatsache aus, daß der Jacobian als eine Linearkombination aus dyadischen Produkten dargestellt werden kann:

$$\mathcal{J}^{-1(m)} = \sum_{i=1}^m |u^{(i)}\rangle \otimes \langle v^{(i)}| = -\alpha \mathbf{1} + \sum_{i=2}^m |u^{(i)}\rangle \otimes \langle v^{(i)}|$$

Der Startjacobian $\mathcal{J}^{-1(1)} = -\alpha \mathbf{1}$ ist eine Diagonalmatrix. Im ersten Schritt haben die Quasi-Newton-Verfahren die aus dem „simple mixing“ bekannte Form (5.3). Der Parameter α hat aber eine andere Bedeutung als bei dem „simple mixing“, vor allem

erzielt man gute Konvergenz gerade für Parameter α , die größer als der kritische Parameter für „simple mixing“ sind.

Anstelle der n^2 -Elemente der Matrix $\mathcal{J}^{-1(m)}$ werden jetzt lediglich die Vektoren $|u^{(i)}\rangle$ und $|v^{(i)}\rangle$ gespeichert, also insgesamt $2m \times n$ Elemente, aus denen der Jakobian durch $(m-1)(m-2)$ Multiplikationen aufgebaut wird.

Die verschiedenen Quasi-Newton-Verfahren unterscheiden sich durch die Ansätze für den inversen Jakobian.

5.3.1 Broydens erste Formel

In Broydens erster Methode [34] bestimmt man den Jakobian $\mathcal{J}^{(m)}$, indem man zum Jakobian aus der vorherigen Iteration $\mathcal{J}^{(m-1)}$ eine Korrektur $\mathcal{B}^{(m-1)}$ addiert. Diese Korrektur enthält Information nur in Richtung von $\Delta n^{(m)}$ und kann als Projektion des aktuellen Jakobians auf den Vektor $\Delta n^{(m)}$ betrachtet werden. Das Problem, das sich jetzt ergibt, ist die Inversion der Jakobi-Matrix. Diese Inversion wird mittels der Householder Formel durchgeführt. Hier ist Broydens erste Formel als dyadisches Produkt der Vektoren $|u^{(i)}\rangle$ und $|v^{(i)}\rangle$ angegeben:

$$\mathcal{J}^{-1(m)} = -\alpha \mathbf{1} + \sum_{i=2}^m |u^{(i)}\rangle \otimes \langle v^{(i)}| \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned} |u^{(i)}\rangle &= |\Delta n^{(i)}\rangle - [\mathcal{J}^{(i-1)}]^{-1} |\Delta \mathcal{F}^{(i)}\rangle \\ &= |\Delta n^{(i)} + \alpha \Delta \mathcal{F}^{(i)}\rangle - \sum_{j=2}^{i-1} |u^{(j)}\rangle \otimes \langle v^{(j)}| \Delta \mathcal{F}^{(i)} \rangle \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} |v^{(i)}\rangle &= \frac{[\mathcal{J}^{(i-1)}]^{-1} |\Delta n^{(i)}\rangle}{\langle \Delta \mathcal{F}^{(i)} | [\mathcal{J}^{(i-1)}]^{-1} |\Delta n^{(i)}\rangle} \\ &= \frac{\alpha |\Delta n^{(i)}\rangle - \sum_{j=2}^{i-1} |u^{(j)}\rangle \otimes \langle v^{(j)}| \Delta n^{(i)} \rangle}{\|\Delta n^{(i)}\|^2 - \langle u^{(i)} | \Delta n^{(i)} \rangle} \end{aligned} \quad (5.10)$$

5.3.2 Broydens zweite Formel

Statt des Jakobians $\mathcal{J}^{(m)}$ bestimmt man in Broydens zweiter Methode [35] direkt den inversen Jakobian $\mathcal{J}^{-1(m)}$ und vermeidet dadurch die Inversion der Jakobi-Matrix.

$$\mathcal{J}^{-1(m)} = \mathcal{J}^{-1(m-1)} + \mathcal{B}^{-1(m-1)}$$

$$\mathcal{J}^{-1(m)} = -\alpha \mathbf{1} + \sum_{i=2}^m |u^{(i)}\rangle \otimes \langle v^{(i)}| \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} |u^{(i)}\rangle &= |\Delta n^{(i)}\rangle - [\mathcal{J}^{(i-1)}]^{-1} |\Delta \mathcal{F}^{(i)}\rangle \\ &= |\Delta n^{(i)} + \alpha \Delta \mathcal{F}^{(i)}\rangle - \sum_{j=2}^{i-1} |u^{(j)}\rangle \otimes \langle v^{(j)}| \Delta \mathcal{F}^{(i)} \rangle \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$|v^{(i)}\rangle = \frac{|\Delta\mathcal{F}^{(i)}\rangle}{\|\mathcal{F}^{(i)}\|^2} \quad (5.13)$$

Das Konvergenzverhalten der beiden Broyden-Methoden ist unterschiedlich: Broydens zweite Formel konvergiert schneller als die erste.

5.3.3 Die Verallgemeinerte Anderson Methode

Statt den optimalen Jakobian zu suchen, konzentriert sich die Anderson-Methode [33] auf die Minimierung des Residuenvektors $\mathcal{F}^{(m)}$. Wie Blügel [31] gezeigt hat, ist die Anderson Methode äquivalent zu Broydens zweiter Formel und liefert insbesondere mit einer Iterationstiefe von $M=2$ den ersten nichtdiagonalen Beitrag zu Broydens zweiter Formel.

$$\mathcal{J}^{-1(m)} = -\alpha\mathbf{1} + \sum_{i=2}^m |u^{(i)}\rangle \otimes \langle v^{(i)}| \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} |u^{(i)}\rangle &= |\Delta n^{(i)}\rangle - [\mathcal{J}^{(i-1)}]^{-1} |\Delta\mathcal{F}^{(i)}\rangle \\ &= |\Delta n^{(i)} + \alpha\Delta\mathcal{F}^{(i)}\rangle - \sum_{j=2}^{i-1} |u^{(j)}\rangle \otimes \langle v^{(j)}| \Delta\mathcal{F}^{(i)} \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$|v^{(i)}\rangle = \frac{|\omega^{(i)}\rangle}{\langle\omega^{(j)}|\Delta\mathcal{F}^{(i)}\rangle} \quad (5.16)$$

$$|\omega^{(i)}\rangle = |\Delta\mathcal{F}^{(i)}\rangle - \sum_{j=2}^{i-1} |\omega^{(j)}\rangle \otimes \langle v^{(j)}| \Delta\mathcal{F}^{(i)} \quad (5.17)$$

5.4 Einführung einer Metrik in das Minimierungsproblem

Am Anfang dieses Kapitels haben wir die Berechnung der Grundzustandsenergie als äquivalent zu der Bestimmung der Nullstellen des Residuenvektors $\mathcal{F}^{(m)}$ definiert. Andererseits kann man die Lösung der Gleichung $\mathcal{F}\{n^*(\mathbf{r})\} = 0$ auf das Problem abbilden, die Norm $d^2\{n\} = \|n - n^*\|^2$ zu minimieren unter der Bedingung, daß die Norm des Jakobians $\|\mathcal{J}\|$ nicht verschwindet. Gerade diese Idee liegt der Anderson Methode zugrunde: Man minimiert die Norm $d^2\{n^n\}$, indem man das Minimum von $\|\mathcal{F}\{n^n\}\|$ bzgl. n sucht.

Dadurch, daß wir das Problem der Minimierung des Energiefunktionals auf die Minimierung einer Norm umgewälzt haben, stellt sich die Frage, wie diese Norm definiert wird. Wir definieren die Norm bezüglich der Metrik $\omega(\mathbf{r})$:

$$\|f\|_\omega^2 = \int d^3r \omega(\mathbf{r}) f^2(\mathbf{r})$$

Nach Einführung der Metrik lautet die Bestimmungsgleichung (5.5) für die nächste Ladungsdichte $n^{(m+1)}$:

$$n^{(m+1)} = n^{(m)} - [\mathcal{J}\{n^{(m)}\}]^{-1} \omega \mathcal{F}\{n^{(m)}\} \quad (5.18)$$

Erst durch die Einführung der passenden Gewichtungsfaktoren $\omega(\mathbf{r})$ minimiert man die richtigen Abstände.

5.5 Implementierung der Metrik in die FLAPW Methode

Ein „Supervektor“ $|n\rangle$ wird aus allen Komponenten der Ladungsdichte in den „Muffin-Tin“-Kugeln, dem Zwischenbereich und dem Vakuumbereich gebildet: Zuerst kommen die Koeffizienten der dreidimensionalen Sterne im Zwischenbereich, dann die Koeffizienten der Gitterharmonischen in den „Muffin-Tin“-Sphären für jeden Atomtyp. Als letztes stehen in $|n\rangle$ die $G_{\parallel} = 0$ - und $G_{\parallel} \neq 0$ -Komponenten der Ladungsdichte im Vakuum.

$$|n\rangle := |\dots, n_{\Phi^{3D}}, \dots, n_L^n(r_i) \dots n(z_i) \dots n_{\Phi^{2D}}(z_i)\rangle$$

Bei spinpolarisierten Rechnungen stehen die Koeffizienten der Majoritäts- und Minoritätsladungsdichte n^+ und n^- in dem Supervektor hintereinander: $|n^+; n^-\rangle$.

Als optimale Metrik für die FLAPW-Methode bietet sich die Volumennorm an.

$$\langle n|n\rangle_{\omega} = \int_{\Omega} d^3r \omega(\mathbf{r}) n^2(\mathbf{r}) \quad (5.19)$$

Die Norm kann auch als Summe der Beiträge aus den drei Bereichen dargestellt werden, wobei der Gewichtungsfaktor für jeden Term dem relativen Volumen des jeweiligen Bereiches entspricht.

$$\langle n|n\rangle_{\omega} = \langle n|n\rangle_{\omega}^{MT} + \langle n|n\rangle_{\omega}^V + \langle n|n\rangle_{\omega}^I \quad (5.20)$$

Die Berechnung dieser Skalarprodukte wird im folgenden kurz skizziert.

- In den „Muffin-Tin“-Sphären wird das Skalarprodukt $\langle n|n\rangle_{\omega}^{MT}$ bezüglich der Metrik ω durch eine Summe ersetzt, die sich über den Atomtyp n , über die Gitterharmonischen L und über die diskreten radialen Punkten r_i ¹ in den Sphären erstreckt.

$$\langle n|n\rangle_{\omega}^{MT} = \sum_{n=1}^N \sum_L \sum_i n_L^n(r_i) \omega_L^n(r_i) n_L^n(r_i) \quad (5.21)$$

¹Die radialen Punkten sind auf einem logarithmischen Netz definiert: $r_i = r_i e^{\delta_x}$. r_{imax} entspricht dem „Muffin-Tin“-Radius R_{α} . Das Inkrement ist typischerweise $\delta_x \sim 0.03$. Diese logarithmischen Punkte haben den Vorteil, daß $\frac{dr}{di} = r \delta_x$ gilt.

Die Gewichtsfunktion $\omega_L^n(r_i)$ ist definiert als:

$$\omega_L^n(r_i) = \frac{neq(n)}{\Omega} r_i^2 \frac{dr}{di} \Delta i = r_i^3 \delta_x \quad (5.22)$$

Um die Integration bezüglich r auf den diskreten Punkten r_i auszuführen, benutzt man eine 3-Punkt-Simpson Integration. Ω bezeichnet das Volumen der Einheitszelle. $neq(n)$ gibt die Anzahl der äquivalenten Atome vom Atomtyp n in der Einheitszelle an.

- Der Beitrag des Vakuums sieht wie folgt aus :

$$\langle n|n \rangle_\omega^V = \sum_{\mathbf{G}_\parallel} \sum_i n_{\mathbf{G}_\parallel}(z_i) \omega_{\mathbf{G}_\parallel}(z_i) n_{\mathbf{G}_\parallel}(z_i) \quad (5.23)$$

Dafür werden die Gewichtsfaktoren für jeden Punkt z_i und jeden zweidimensionalen Stern berechnet:

$$\omega_{\mathbf{G}_\parallel}(z_i) = \frac{1}{\Omega} \begin{cases} A \Delta z_i & \mathbf{G}_\parallel = 0 \\ A \Delta z_i n(\mathbf{G}_\parallel) & \mathbf{G}_\parallel \neq 0 \end{cases} \quad (5.24)$$

$A = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ bezeichnet die Fläche, die von den Gittervektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 aufgespannt wird, Δz_i den Abstand zwischen zwei benachbarten Stützpunkten der Ladungsdichte in z -Richtung und $n(\mathbf{G}_\parallel)$ die Anzahl der \mathbf{G}_\parallel -Vektoren, die zu einem bestimmten zweidimensionalen Stern gehören. Bei der Integration über die diskreten Stützpunkten z_i wird eine 7-Punkt-Simpson-Integration angewandt.

- Anders als in den „Muffin-Tin“-Sphären und im Vakuum, deren Gewichtsfaktoren diagonal sind, ist der Gewichtsfaktor für den Zwischenbereich nicht diagonal:

$$\langle n|n \rangle_\omega^V = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} n_{\mathbf{G}} \omega_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} n_{\mathbf{G}} \quad (5.25)$$

Die Gewichte $\omega_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}$ im Zwischenbereich sind einfach die Matrixelemente der Fouriertransformierten der Stufenfunktion $\Theta(\mathbf{r})$:

$$\omega_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} \Theta(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}'\mathbf{r}} \quad (5.26)$$

5.6 Ergebnisse

Um die Qualität der Konvergenz zu beurteilen, benutzen wir die Norm:

$$d_n^{(m)} = \|\mathcal{F}_{n^{(m)}}\|_\omega = \|F\{n^{(m)}\} - n^{(m)}\|_\omega.$$

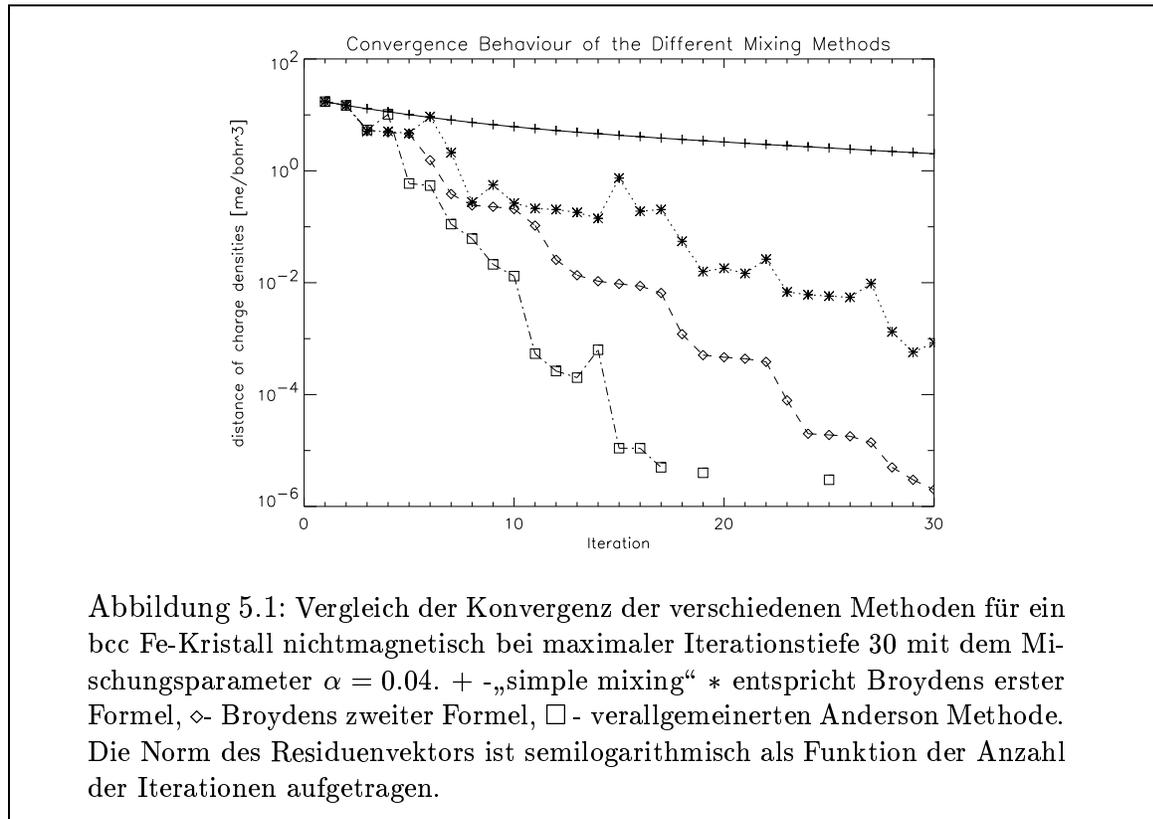
Bei spinpolarisierten Rechnungen wird die Norm des Residuenvektors der Ladungsdichte \mathcal{F}_n und der Magnetisierungsdichte \mathcal{F}_m berechnet:

$$d_n = \|\mathcal{F}_n\|_\omega = \left[\|\mathcal{F}_{n^+}\|_\omega^2 + \|\mathcal{F}_{n^\perp}\|_\omega^2 + 2\langle \mathcal{F}_{n^+} | \mathcal{F}_{n^\perp} \rangle \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$d_m = \|\mathcal{F}_m\|_\omega = \left[\|\mathcal{F}_{n+}\|_\omega^2 + \|\mathcal{F}_{n\perp}\|_\omega^2 - 2\langle \mathcal{F}_{n+} | \mathcal{F}_{n\perp} \rangle \right]^{\frac{1}{2}}.$$

d_n und d_m werden in $[me/\text{bohr}^3]$ gemessen.²

Das Konvergenzverhalten der verschiedenen Methoden wurde am Beispiel eines bcc Eisenkristalls untersucht. Die Ergebnisse sind in [Abb.5.1-5.15] dargestellt. Anschließend wurden Filmrechnungen für eine Monolage Cu [Abb.5.16] und spinpolarisierte Rechnungen an einer Fe-Monolage [Abb.5.17-5.18] durchgeführt.



Sowohl bei der nichtmagnetischen als auch bei der spinpolarisierten Rechnung hat die verallgemeinerte Anderson Methode das beste Konvergenzverhalten gezeigt, gefolgt von Broydens zweite Methode.

Die Wahl des Mischungsparameters

Die Abhängigkeit der Konvergenz von der Wahl des Mischungsparameters bzw. des Startjacobians für die verschiedenen Methoden ist in Abb.[5.2 - 5.5] für den nichtmagnetischen und in Abb.[5.10 - 5.15] für den spinpolarisierten Fall gezeigt. Allgemein verbessert sich die Konvergenz mit wachsendem α . Bei den Quasi-Newton-Methoden zeigt sich, daß je größer der Parameter α für den Startjacobian $\mathcal{J}^{-1(1)} = -\alpha \mathbf{1}$ gewählt

²Die Einheit der Länge wird durch den Bohrschen Radius $1 \text{ Bohr} = 1 a.u. = 0.529177 \text{ \AA}$ angegeben.

wird, desto steiler ist der Abfall bei den ersten Iterationen, aber desto größere Oszillationen treten danach auf.

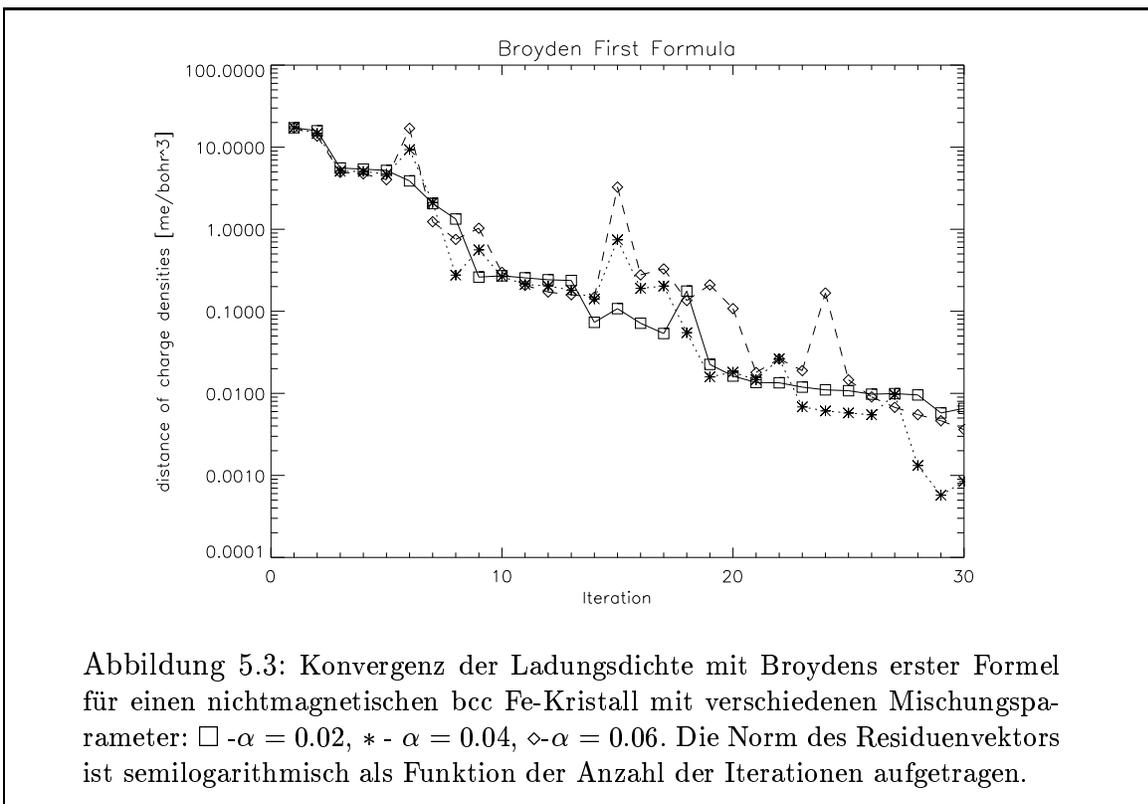
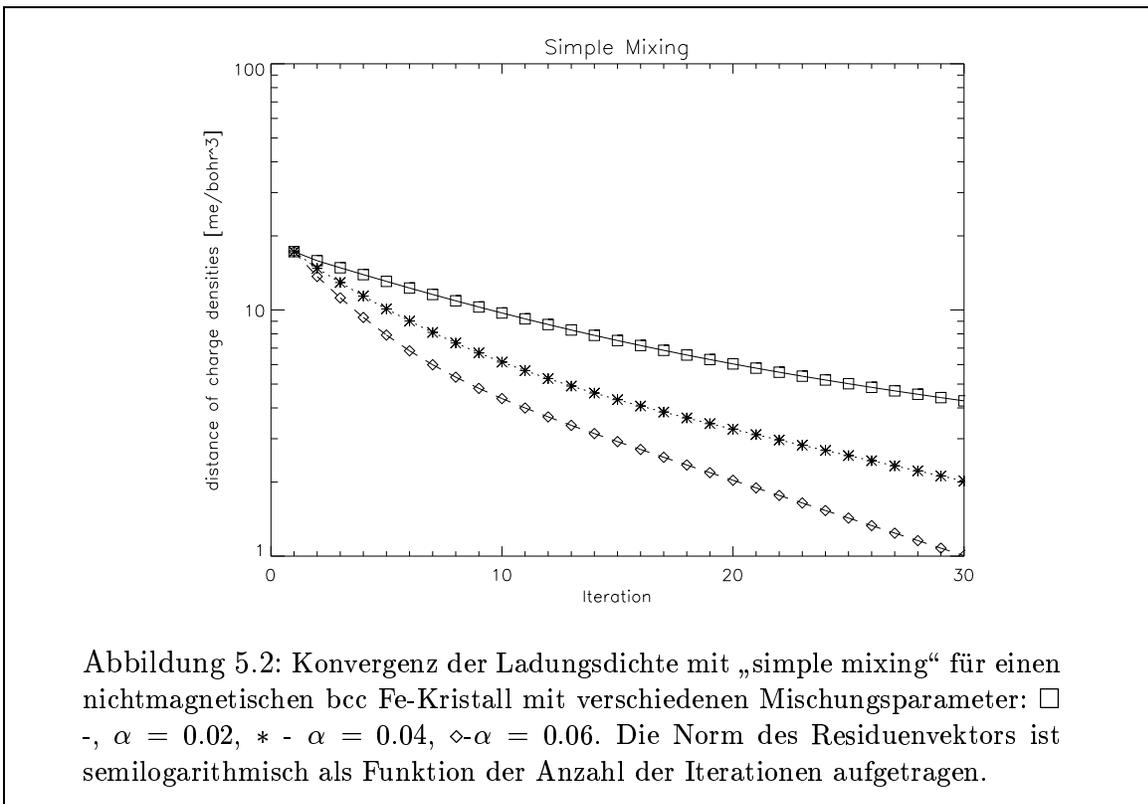
- Bei Broydens zweiter Methode, die in Abb.(5.4) und [5.12-5.13] dargestellt ist, weist die Kurve Plateaus auf. Der Verlauf der Kurve läßt vermuten, daß auf einem Plateau die Richtung, in der das Minimum gesucht wird, fast konstant bleibt. Der nachfolgende Sprung ist jedoch mit starker Richtungsänderung verbunden. Mit wachsendem α wird nicht nur der Abfall größer, sondern die Plateaus werden auch kleiner.
- Bei der verallgemeinerten Anderson Methode in Abb.(5.5) und [5.14-5.15] hängt die Konvergenz nicht so stark von α ab wie bei Broydens zweiter Methode; sie weist allerdings bei größeren Werten für α mehr Zacken auf.
- Insgesamt zeigt Broydens erste Methode Abb.(5.3) und Abb.[5.10-5.11] eine viel schlechtere Konvergenz als die anderen Quasi-Newton-Methoden. Interessant ist auch festzustellen, daß das Konvergenzverhalten wenig von dem Parameter α abhängt, allerdings nimmt mit steigendem α die Rauigkeit der Kurve zu.

Die Wahl des Spinfaktors

In Abb.(5.7) ist die Magnetisierungsdichte als Funktion der Anzahl der Iterationen für verschiedene Spinfaktoren α_s aufgetragen. Bei gleicher Konvergenz der Ladungsdichte beschleunigt sich die Konvergenz der Magnetisierungsdichte deutlich für große α_s . In Abb. (5.9) sieht man, daß „simple-mixing“ für einen hohen Spinmischungsparameter α_s von 20 bezüglich der Konvergenz der Magnetisierungsdichte mit den Quasi-Newton Methoden konkurriert und in dieser Hinsicht also besser als Broydens erste Methode ist. Nach Blügel [31] erreicht man bei den Quasi-Newton-Methoden optimale Konvergenz, wenn die Ladungs- und Magnetisierungsdichte gleich behandelt werden. Deswegen wurde für diese Methoden der Spinfaktor $\alpha_s = 1$ gesetzt. Als besonders nützlich erweist sich in einigen Fällen eine Kombination aus „simple mixing“ und Quasi-Newton-Methoden: Man fängt mit „simple mixing“ mit einem hohen Spinfaktor $\alpha_s \sim 20 - 40$ an und schaltet die Quasi-Newton-Methoden erst dann ein, wenn die Magnetisierungsdichte auskonvergiert ist.

Der Einfluß der Iterationstiefe auf die Konvergenz

Wie wichtig die „Vorgeschichte“ für die Konvergenz ist, wird am Beispiel der verallgemeinerten Anderson Methode sichtbar. Abb.(5.7) zeigt die Norm des Residuenvektors als Funktion der Anzahl der Iterationen für verschiedene Iterationstiefen. Die Konvergenz hängt sehr stark davon ab, wieviele vorherige Iterationen bei der Konstruktion des neuen Jakobians berücksichtigt werden. Für kleine Iterationstiefen ($itmax = 2, 6$) erreicht d_n einen fast konstanten Wert und konvergiert nur sehr langsam weiter. Es empfiehlt sich deswegen, stets die Gesamtinformation aus allen vorherigen Iterationen zu benutzen.



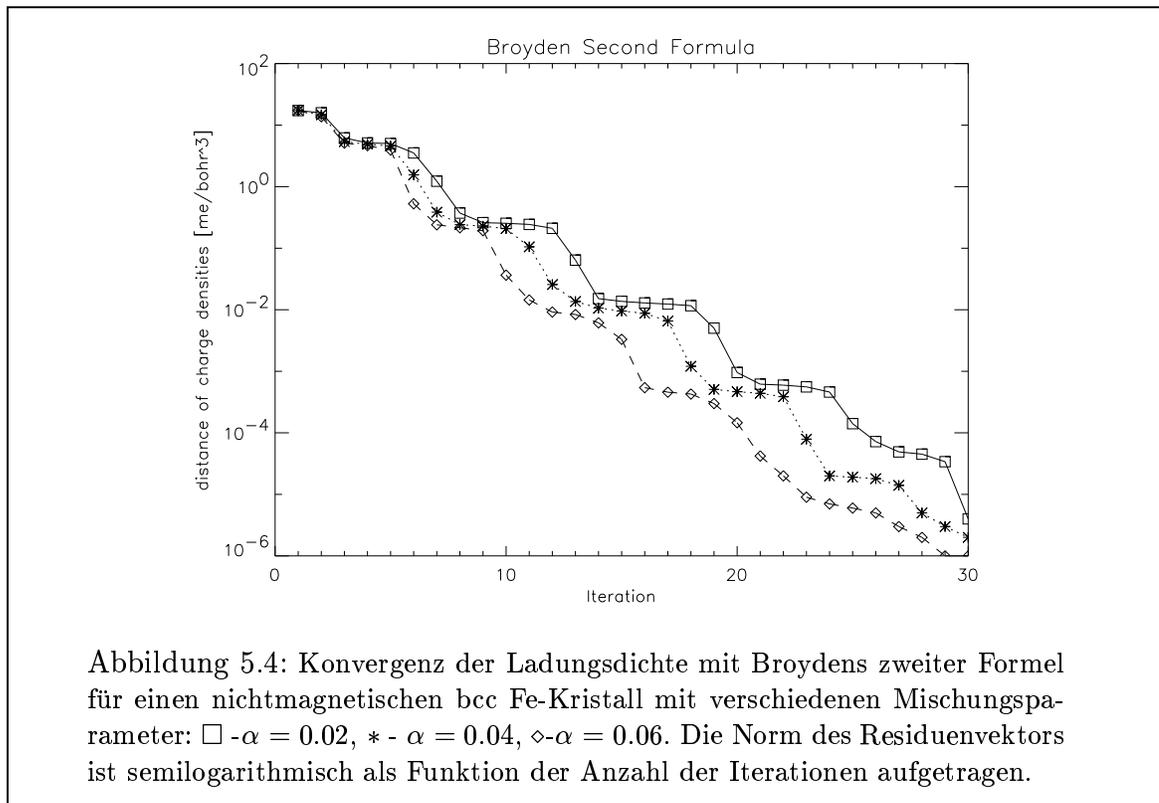


Abbildung 5.4: Konvergenz der Ladungsdichte mit Broydens zweiter Formel für einen nichtmagnetischen bcc Fe-Kristall mit verschiedenen Mischungsparameter: □ - $\alpha = 0.02$, * - $\alpha = 0.04$, ◇ - $\alpha = 0.06$. Die Norm des Residuenvektors ist semilogarithmisch als Funktion der Anzahl der Iterationen aufgetragen.

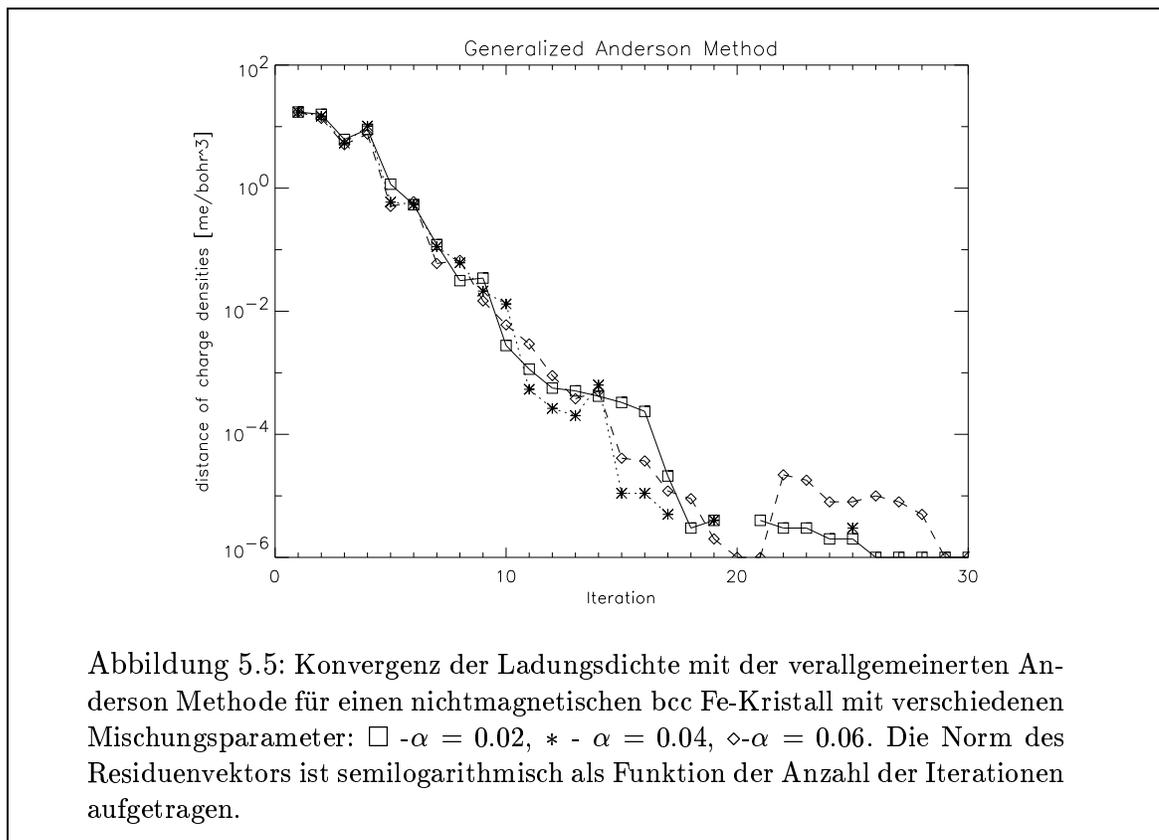


Abbildung 5.5: Konvergenz der Ladungsdichte mit der verallgemeinerten Anderson Methode für einen nichtmagnetischen bcc Fe-Kristall mit verschiedenen Mischungsparameter: □ - $\alpha = 0.02$, * - $\alpha = 0.04$, ◇ - $\alpha = 0.06$. Die Norm des Residuenvektors ist semilogarithmisch als Funktion der Anzahl der Iterationen aufgetragen.

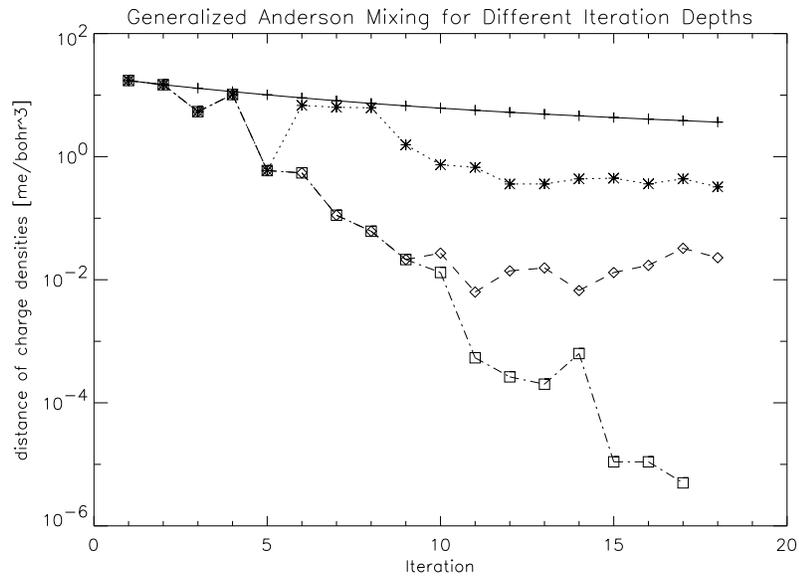


Abbildung 5.6: Konvergenz der Ladungsdichte mit der verallgemeinerten Anderson Methode mit dem Mischungsparameter $\alpha = 0.04$ für verschiedene Iterationstiefen: +, $itmax = 1$, *, $itmax = 2$, ◇, $itmax = 6$, □, $itmax = \infty$. Mischungsparameter $\alpha = 0.04$. Die Norm des Residuenvektors ist semilogarithmisch als Funktion der Anzahl der Iterationen aufgetragen.

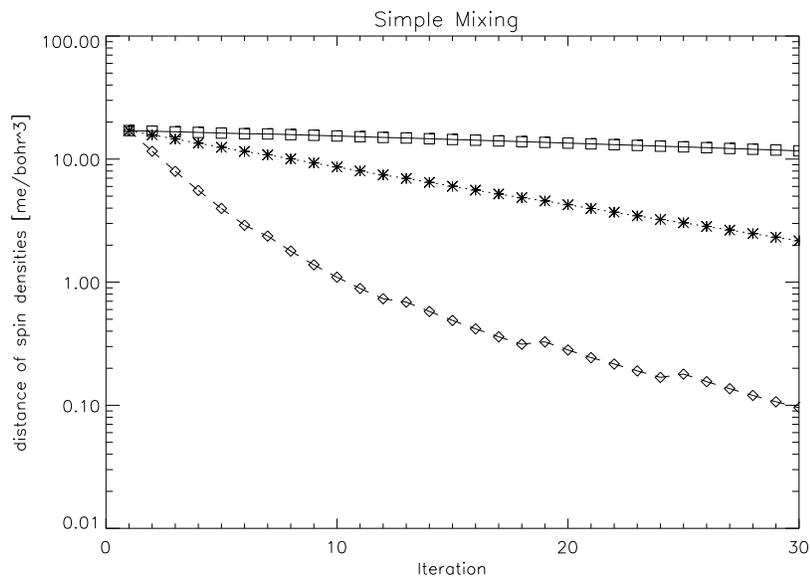


Abbildung 5.7: Konvergenz der Magnetisierungsdichte für bcc Fe-Kristall im spinpolarisierten Fall mit dem Mischungsparameter $\alpha = 0.02$ für verschiedene Spinfaktoren: □ - $\alpha = 1$, * - $\alpha = 5$, ◇ - $\alpha = 20$. Die Magnetisierungsdichte ist semilogarithmisch als Funktion der Anzahl der Iterationen aufgetragen.

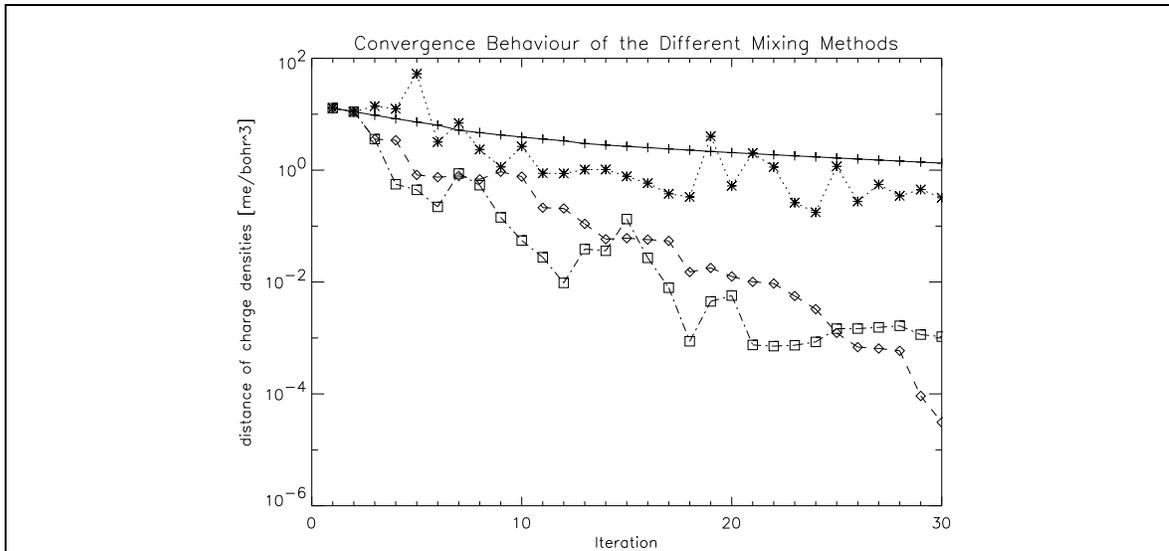


Abbildung 5.8: Konvergenz der Ladungsdichte für bcc Fe-Kristall im spinpolarisierten Fall mit dem Mischungsparameter $\alpha = 0.04$ für die verschiedenen Methoden: + - „simple mixing“, * - Broydens erste Formel, \diamond - Broydens zweite Formel, \square - Verallgemeinerte Anderson Methode.

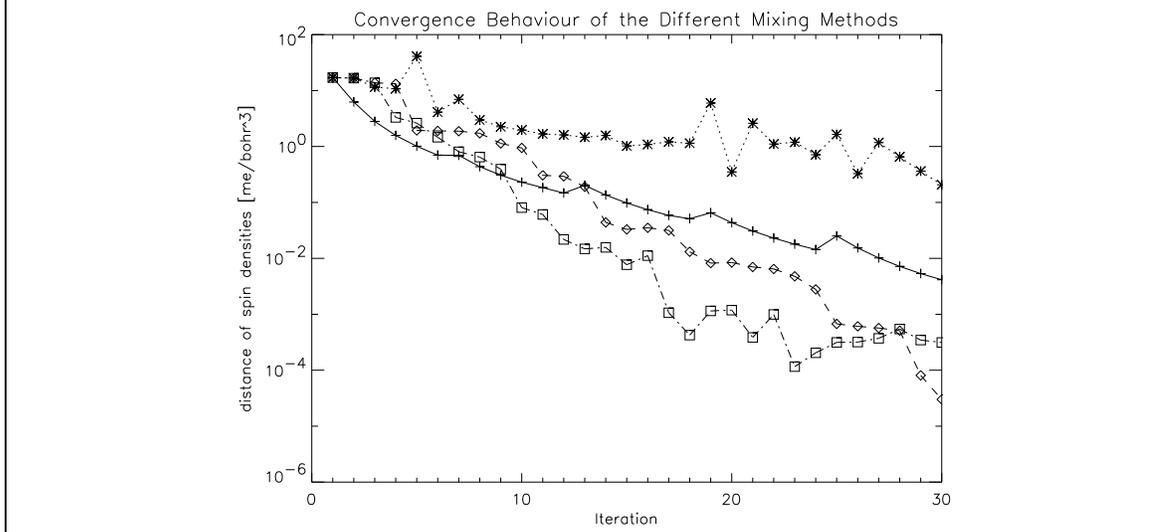


Abbildung 5.9: Konvergenz der Magnetisierungsdichte für bcc Fe-Kristall im spinpolarisierten Fall, Mischungsparameter - $\alpha = 0.04$. Für + - „simple mixing“ wurde der Spinfaktor $\alpha_s = 20$ gewählt, für alle Quasi-Newton Methoden * - Broydens erste Formel, \diamond - Broydens zweite Formel, \square - Verallgemeinerte Anderson Methode ist $\alpha_s = 1$. Die Ladungs- und Magnetisierungsdichte sind semilogarithmisch als Funktion der Anzahl der Iterationen aufgetragen.

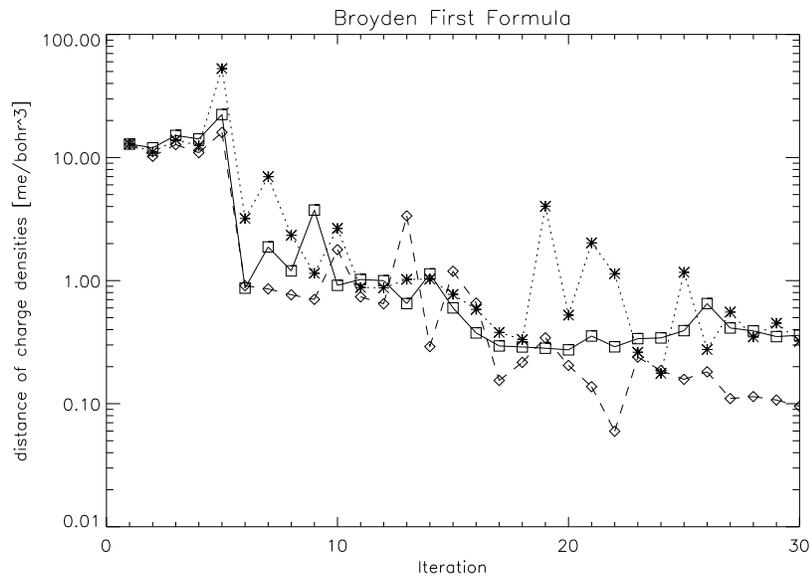


Abbildung 5.10: Konvergenz der Ladungsdichte mit Broydens erster Formel für bcc Fe-Kristall im spinpolarisierten Fall mit verschiedenen Mischungsparameter: Δ - $\alpha = 0.02$, * - $\alpha = 0.04$, \diamond - $\alpha = 0.06$.

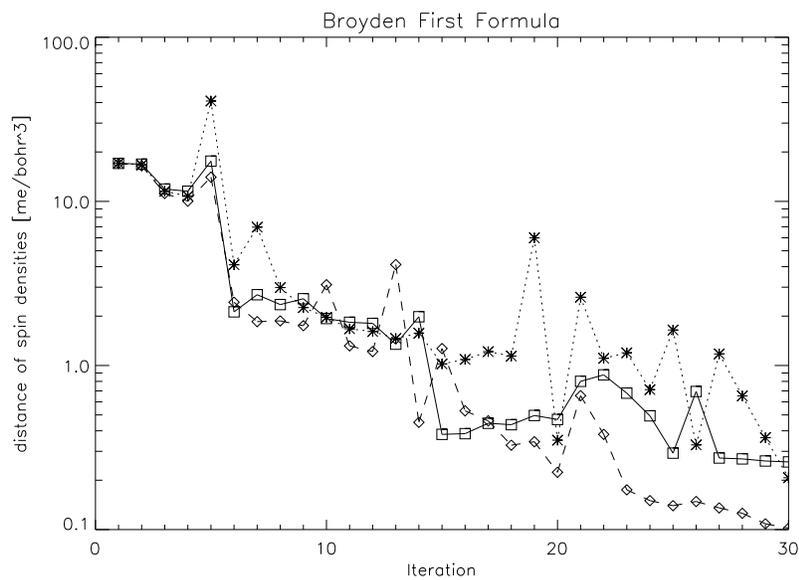


Abbildung 5.11: Konvergenz der Magnetisierungsdichte mit Broydens erster Formel für bcc Fe-Kristall im spinpolarisierten Fall mit verschiedenen Mischungsparameter: Δ - $\alpha = 0.02$, * - $\alpha = 0.04$, \diamond - $\alpha = 0.06$. Die Ladungs- und Magnetisierungsdichte sind semilogarithmisch als Funktion der Anzahl der Iterationen aufgetragen.

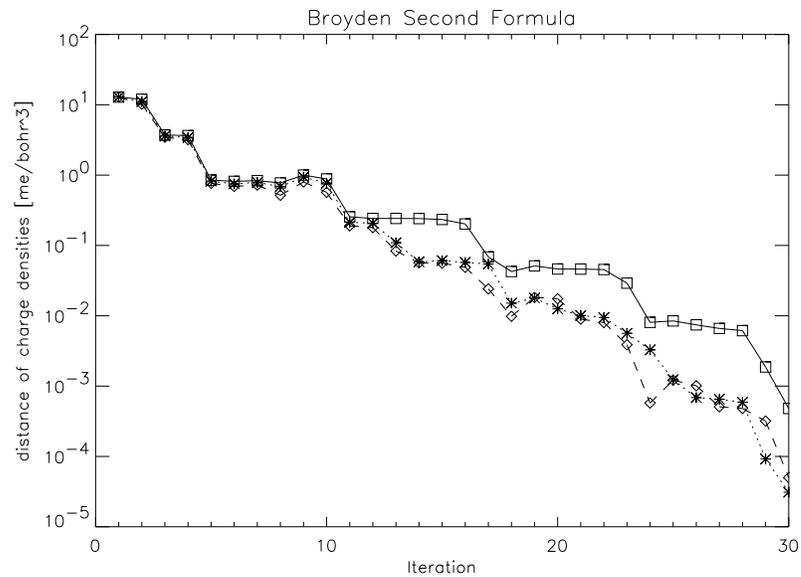


Abbildung 5.12: Konvergenz der Ladungsdichte mit Broydens zweiter Formel für bcc Fe-Kristall im spinpolarisierten Fall mit verschiedenen Mischungsparameter: Δ - $\alpha = 0.02$, * - $\alpha = 0.04$, \diamond - $\alpha = 0.06$.

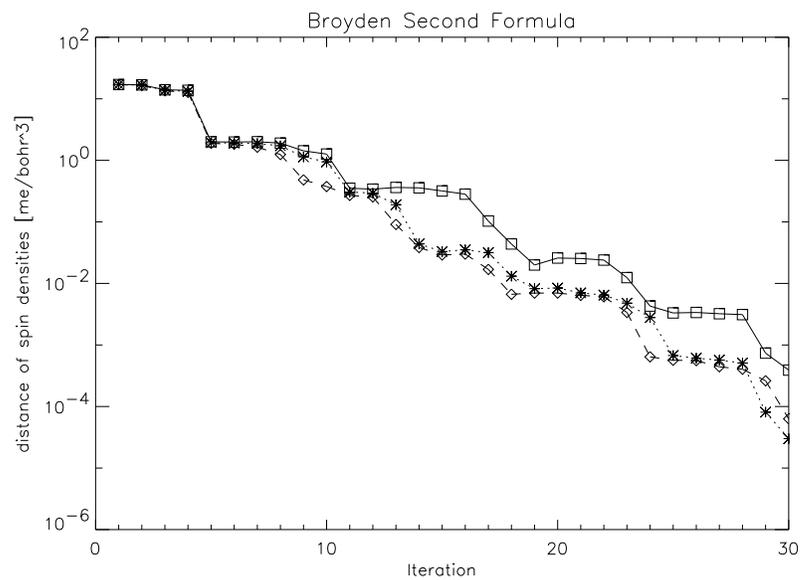


Abbildung 5.13: Konvergenz der Magnetisierungsdichte mit Broydens zweiter Formel für bcc Fe-Kristall im spinpolarisierten Fall mit verschiedenen Mischungsparameter: Δ - $\alpha = 0.02$, * - $\alpha = 0.04$, \diamond - $\alpha = 0.06$. Die Ladungs- und Magnetisierungsdichte sind semilogarithmisch als Funktion der Anzahl der Iterationen aufgetragen.

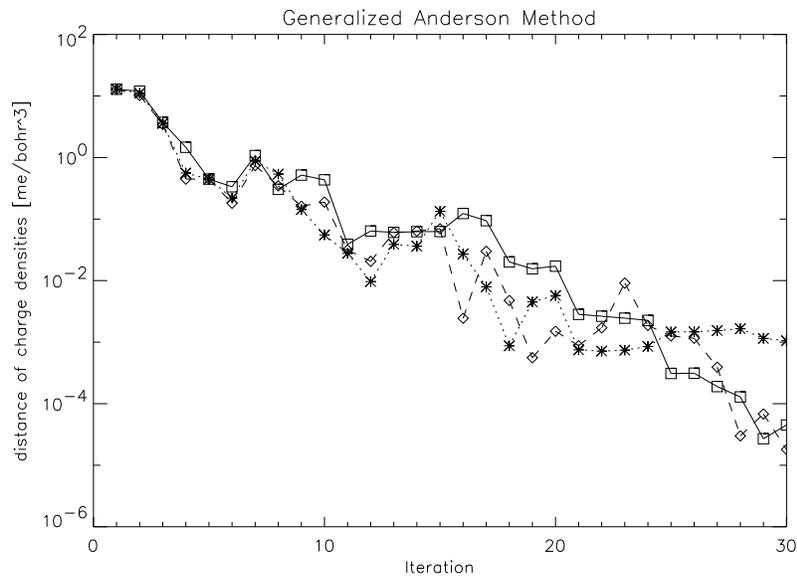


Abbildung 5.14: Konvergenz der Ladungsdichte mit der verallgemeinerten Anderson Methode für bcc Fe-Kristall im spinpolarisierten Fall mit verschiedenen Mischungsparameter: Δ - $\alpha = 0.02$, * - $\alpha = 0.04$, \diamond - $\alpha = 0.06$.

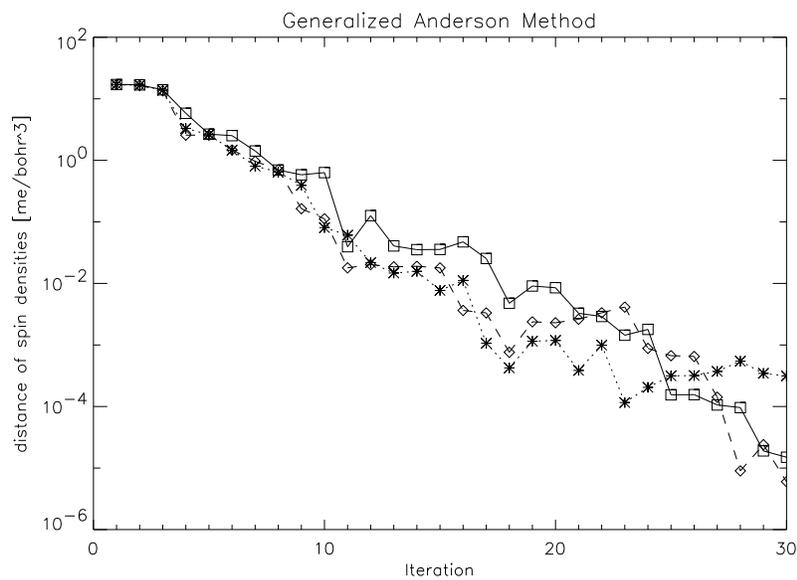
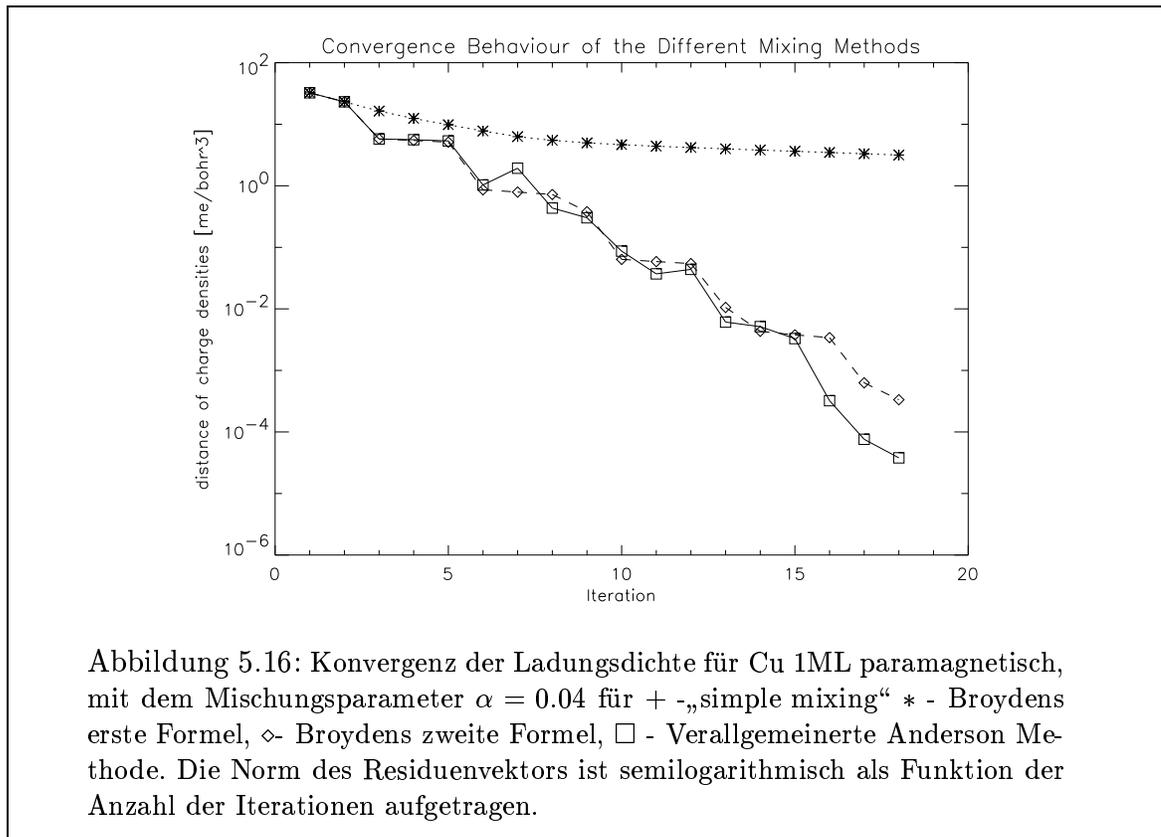


Abbildung 5.15: Konvergenz der Magnetisierungsdichte mit der verallgemeinerten Anderson Methode für einen bcc Fe-Kristall im spinpolarisierten Fall mit verschiedenen Mischungsparameter: Δ - $\alpha = 0.02$, * - $\alpha = 0.04$, \diamond - $\alpha = 0.06$. Die Ladungs- und Magnetisierungsdichte sind semilogarithmisch als Funktion der Anzahl der Iterationen aufgetragen.

Zusammenfassung

Der Parameter des Startjakobians $\alpha = 0.04$ führt zu optimaler Konvergenz bis einer Genauigkeit von $d_n < 0.01 me/bohr^3$ deswegen wurde dieser Wert auch für die Filmrechnungen benutzt. Die Ergebnisse für die nichtmagnetische Cu-Monolage in Abb.(5.16) und die ferromagnetische Fe-Monolage in Abb.[5.17-5.18] zeigen stets die beste Konvergenz für die verallgemeinerte Anderson Methode bei maximaler Iterationstiefe.



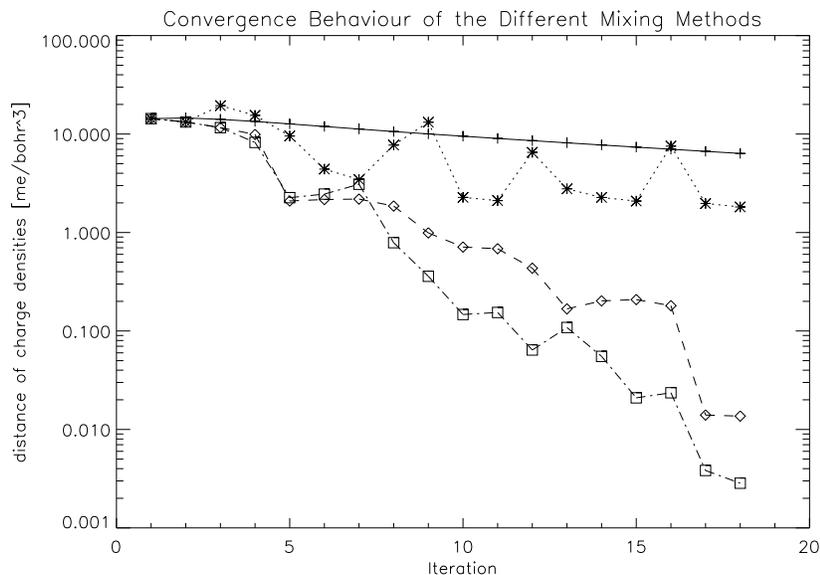


Abbildung 5.17: Konvergenz der Ladungsdichte für Fe 1ML spin polarisiert, mit dem Mischungsparameter $\alpha = 0.04$ für + - „simple mixing“ * - Broydens erste Formel, ◇ - Broydens zweite Formel, □ - Verallgemeinerte Anderson Methode.

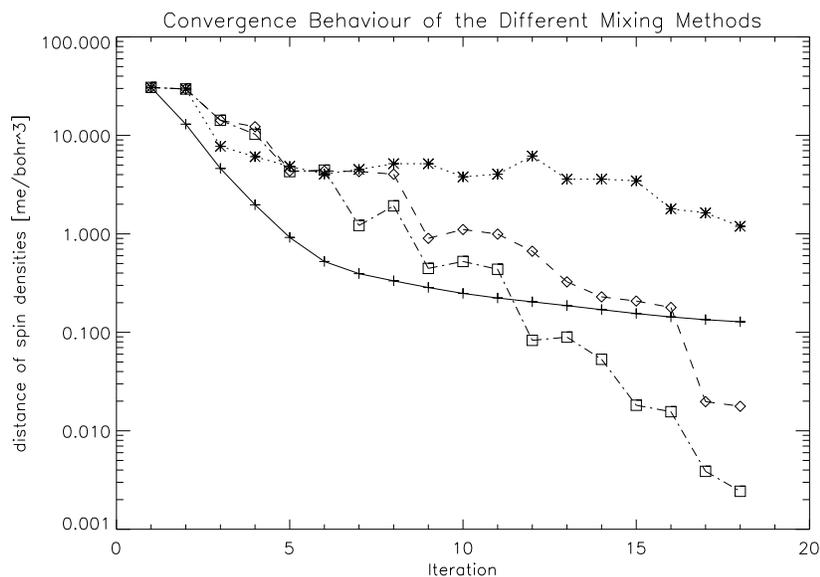


Abbildung 5.18: Konvergenz der Magnetisierungsdichte für Fe 1ML spin polarisiert, Mischungsparameter $\alpha = 0.04$ für + - „simple mixing“ wurde der Spinfaktor $\alpha_s = 20$ gewählt, für alle Quasi-Newton Methoden * - Broydens erste Formel, ◇ - Broydens zweite Formel, □ - Verallgemeinerte Anderson Methode ist $\alpha_s = 1$. Die Norm des Residuenvektors der Ladungs- und Magnetisierungsdichte sind semilogarithmisch als Funktion der Anzahl der Iterationen aufgetragen.

Kapitel 6

Magnetismus von freitragenden 3d-Monolagen

6.1 Magnetismus von Monolagen auf Edelmetallsubstraten

Übergangsmetalle sind im allgemeinen unmagnetisch. Eine Ausnahme stellen Ni und Co dar, die als Volumenmaterialien ferromagnetisch sind, Cr, das antiferromagnetisch ist, sowie Mn und Fe, die in Abhängigkeit von der Kristallstruktur ferro- oder antiferromagnetisch sind. Isolierte Übergangsmetallatome zeigen andererseits große magnetische Momente, die in der Mitte der $3d$ -Reihe durch die Hundschen Regeln bestimmt werden. Deswegen kann man erwarten, daß die magnetischen Eigenschaften stark von der Dimensionalität und der Koordinationszahl abhängen. Durch die Entwicklung moderner Techniken für epitaktisches Wachstum ist es heute möglich, Metallschichten mit Schichtdicken im atomaren Bereich herzustellen. Ein sehr interessantes System sowohl vom experimentellen als auch vom theoretischen Standpunkt aus sind die $3d$ -Übergangsmetallmonolagen auf Edelmetallsubstraten. Diese Systeme sind Realisierungen von zweidimensionalen Magneten. Die Edelmetalle haben eine abgeschlossene d -Schale und die d -Bänder liegen weit unterhalb der Fermi-Energie. Deswegen ist die $3d$ - $3d$ -Hybridisierung zwischen Monolage und Substrat sehr gering und nur die $3d$ - $4sp$ -Hybridisierung spielt eine Rolle. Ein Grenzfall, bei dem die Wechselwirkung mit dem Substrat völlig ausgeschlossen ist, sind die freitragenden Monolagen¹. Dieses Modell ist natürlich experimentell nicht zu verwirklichen, gibt aber einen ersten Aufschluß über den Trend des Magnetismus und der Wechselwirkungen innerhalb einer Monolage.

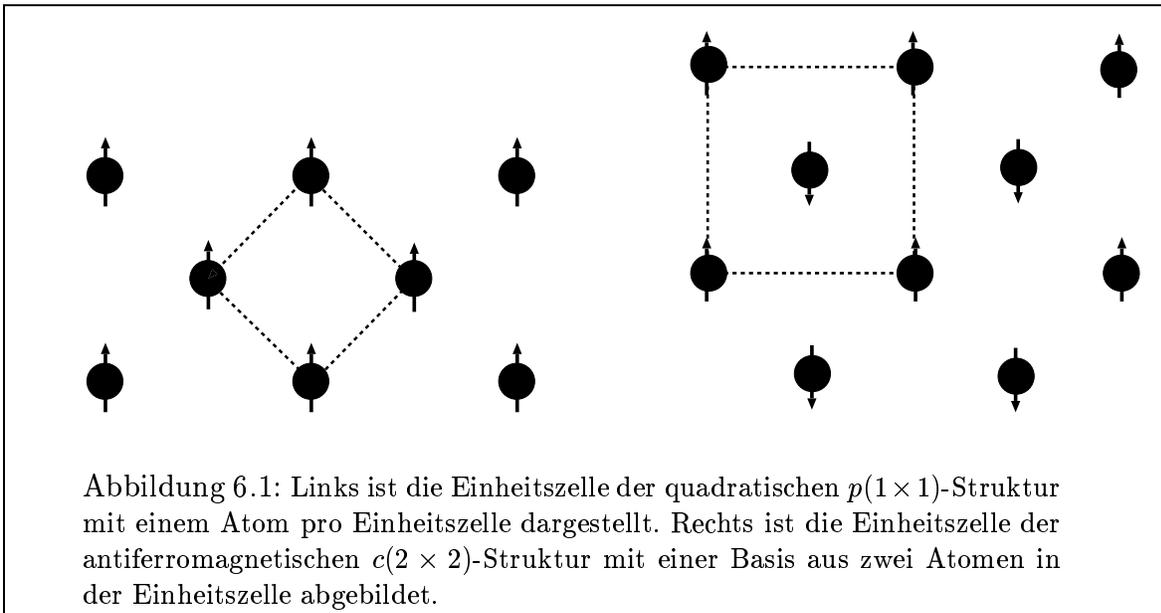
Bisher beschreiben die meisten theoretischen Berechnungen [39], [30] ideale pseudomorph aufgewachsene ultradünne Filme, deren Struktur von der Struktur des Substrats vorgegeben wird. Experimentell ist es nicht immer möglich, Schichten pseudomorph aufzuwachsen. Es treten komplizierte Rekonstruktionen auf wie z. B.

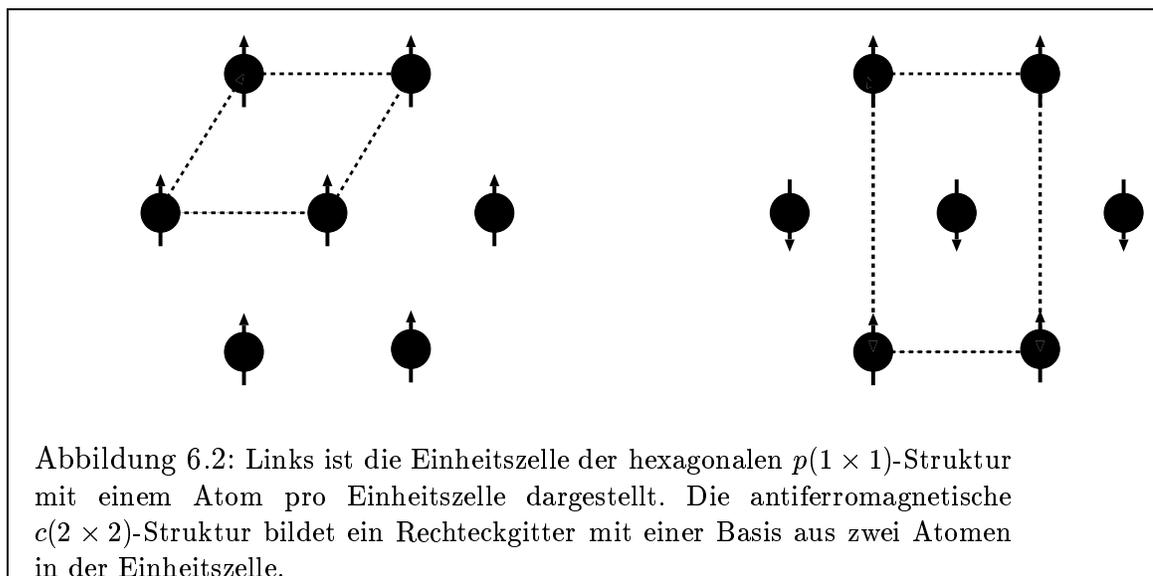
¹unsupported monolayers (UML)

im Falle von Fe auf Cu(100) [54], [57], [58] und Mn auf Cu(100) [59]. Aufgrund des großen magnetischen Momentes dieser ultradünnen Filme erwarten wir einen starken Einfluß des Magnetismus auf das Rekonstruktionsverhalten der Filme. Dies wurde bisher noch nicht untersucht. In diesem Kapitel wird die quadratische Struktur mit der hexagonalen anhand von Ergebnissen für freitragende 3d-Monolagen mit (100)- und (111)-Orientierung verglichen. Dies ist ein erster Schritt, um das nichtpseudomorphe Wachstum theoretisch zu beschreiben.

Im ersten Teil des Kapitels, Abschnitt 6.2 und 6.3, werden die Modelle der beiden Strukturen vorgestellt und Einzelheiten über die numerische Berechnung angegeben. Um den Einfluß des Substrats zu untersuchen, werden in Abschnitt 6.4 die Resultate für freie 3d-Monolagen, deren Atompositionen nach der Geometrie der Cu(100)-Oberfläche fixiert wurden (UML-Cu(100)) mit den Ergebnissen von Blügel [32] für 3d-Monolagen auf Cu(100) (ML-Cu(100)) und für Interlagen in Cu(100) (IL-Cu(100)) verglichen.

Wie sich eine Änderung der Koordinationszahl von 4 auf 6 auf die magnetischen Eigenschaften des Systems auswirkt, wird in Abschnitt 6.5 gezeigt anhand der Ergebnisse für 3d-UML, deren Atompositionen auf Cu(100) und Cu(111) fixiert wurden (3d-UML-Cu(100) bzw. 3d-UML-Cu(111)). In Abschnitt 6.6 wird die Gitterrelaxation von 3d-UML mit (100)- und (111)-Orientierung verglichen und daraus der Grundzustand bezüglich der magnetischen Anordnung ermittelt.





6.2 Das Strukturmodell

Wir haben freitragende Monolagen mit quadratischer und hexagonaler Struktur für drei magnetische Anordnungen untersucht: die nichtmagnetische, die ferromagnetische und die antiferromagnetische. Die nichtmagnetische und ferromagnetische Konfiguration bilden eine $p(1 \times 1)$ -Struktur mit einem Atom in der Einheitszelle. Die Einheitszelle für die quadratische $p(1 \times 1)$ -Struktur ist in Abb. (6.1) links dargestellt. Für Cu(100) beträgt der Abstand zwischen nächsten Nachbarn 4.70 a.u.. Die entsprechende Einheitszelle für die hexagonale Struktur ist in Abb. (6.2) links zu sehen.

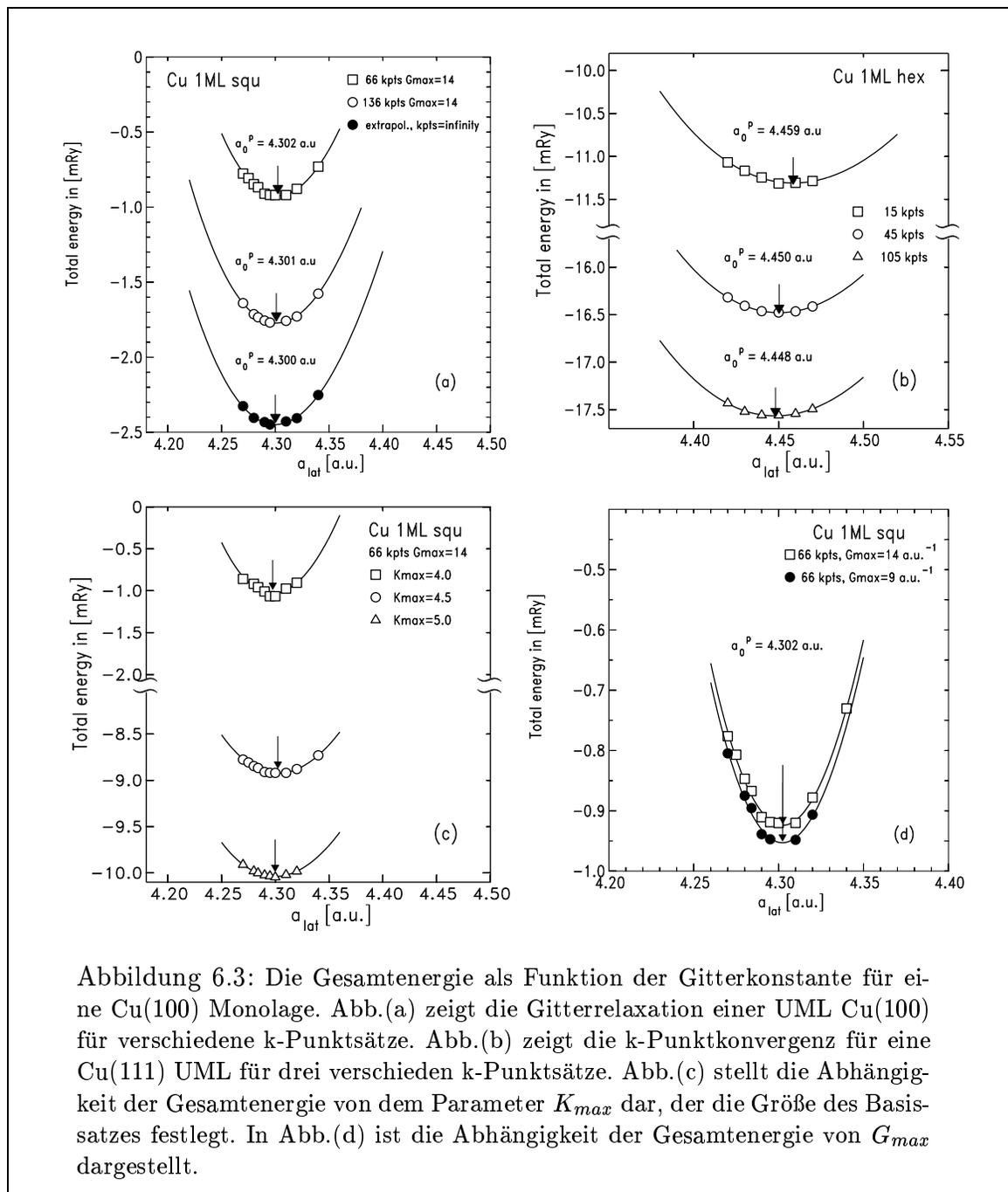
Die antiferromagnetische Phase für das quadratische Gitter bildet eine $c(2 \times 2)$ -Struktur mit zwei Atomen in der Einheitszelle. Im allgemeinen existieren verschiedene antiferromagnetische Konfigurationen sowie nichtkollineare Spinkonfigurationen für das hexagonale Gitter. Eine mögliche antiferromagnetische Ordnung stellt das Rechteckgitter in Abb. (6.2) rechts dar. Um zuverlässige Energiedifferenzen zwischen der ferromagnetischen $p(1 \times 1)$ - und der antiferromagnetischen $c(2 \times 2)$ -Struktur zu erhalten, wurden die ferromagnetischen Berechnungen für die zweiatomige Einheitszelle wiederholt. Der Energieunterschied zwischen der einatomigen und der zweiatomigen Rechnung beträgt $\pm 0.3 \text{ mRy}$.

6.3 Numerische Details

Alle Rechnungen wurden mit der FLAPW-Methode in Filmgeometrie [28], [29] durchgeführt. Das Austausch-Korrelationspotential wurde nach Moruzzi, Janak und Williams [16] parametrisiert, wie in Kapitel 4 ausführlich beschrieben.

Für die Berechnungen für UML-Cu(100) und UML-Cu(111) wurde die von

Takizawa [62], [63] berechnete Gitterkonstante für Cu $a_0 = 6.65 \text{ a.u.}$ benutzt. Hier wurde ein „Muffin-Tin“-Radius von $R_{MT} = 2.23 \text{ a.u.}$ gewählt. Bei der Berechnung der Gitterrelaxation für Fe und Mn wurde wegen ihrer kleinen Gleichgewichtsgitterkonstanten $R_{MT} = 1.90 \text{ a.u.}$ bzw. $R_{MT} = 1.95 \text{ a.u.}$ gewählt. Für die übrigen 3d-Übergangsmetalle gilt $R_{MT} = 2.00 \text{ a.u.}$. In Abb. (6.3) sind die Ergebnisse der



Konvergenzrechnungen für eine Cu-UML bezüglich der k-Punktzahl und der Ab-

schneideparameter dargestellt. Der Vorteil der Triagonalmethode ist, daß man unter der Annahme $E \sim (\Delta k)^2$ aus der Information von zwei k-Punktsätzen die Energie linear für eine unendliche k-Punktzahl extrapolieren kann [62]. Für die quadratische $p(1 \times 1)$ -Struktur in Abb. (6.3a) erzielt man eine ausreichende Genauigkeit bei der Integration über die Brillouin Zone mit einem k_{\parallel} -Punktsatz von 136 \mathbf{k}_{\parallel} -Punkten in der irreduziblen Brillouin Zone. Für die zweiatomige $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle liefern 66 \mathbf{k}_{\parallel} -Punkte die gleiche Genauigkeit. Bei der hexagonalen Struktur in Abb. (6.3b) ergibt ein Basissatz von 45 \mathbf{k}_{\parallel} -Punkten die gewünschte Genauigkeit. Die Ergebnisse für 3d-UML-Cu(100) bzw. 3d-UML-Cu(111) wurden mit 105 \mathbf{k}_{\parallel} -Punkten berechnet. Für das zweiatomige Rechteckgitter wurden 160 \mathbf{k}_{\parallel} -Punkte benutzt.

Als Abschneideparameter für die symmetrisierten ebenen Wellen wurde $K_{max} = 4.5$ gewählt. Dieser Wert liefert bei der Cu-Gitterkonstante ca. 240 Basisfunktionen pro Atom. Die Entwicklung der Ladungsdichte und des Potentials nach ebenen Wellen wurde bei $G_{max} = 9.0 \text{ a.u.}^{-1}$ abgeschnitten. Diesem Parameter entsprechen ca. 400 reziproke Gittervektoren. Testrechnungen für $G_{max} = 14.0 \text{ a.u.}^{-1}$ haben gezeigt (siehe Abb. (6.3d)), daß sich die Gleichgewichtsenergie um weniger als 0.05 mRy verändert und die Gleichgewichtsgitterkonstante unverändert bleibt. Nichtsphärische Anteile der Ladungsdichte und des Potentials in den „Muffin-Tin“-Kugeln bis $l_{max} = 8$ wurden berücksichtigt.

6.4 Vergleich der Ergebnisse für Monolagen mit und ohne Substrat

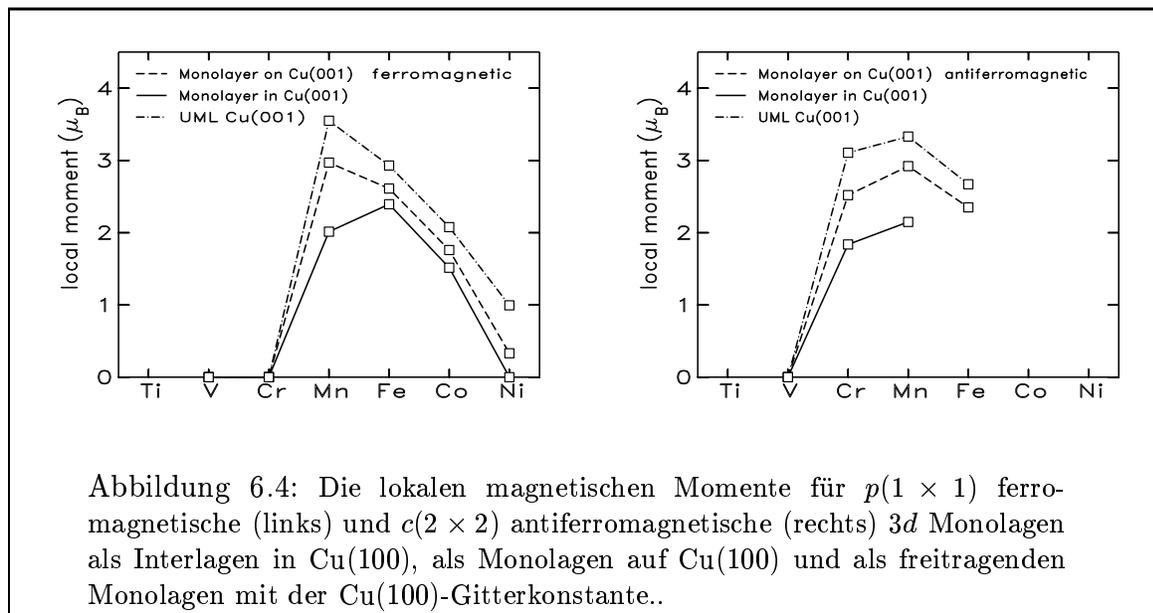
Bei einer Monolage auf einem Edelmetallsubstrat konkurrieren zwei Wechselwirkungen: die Kopplung der 3d-Elektronen innerhalb der Monolage und die 3d-sp-Hybridisierung mit dem Substrat. Die freitragende Monolage ist ein Grenzfall. Hier spielt die 3d-3d-Hybridisierung die führende Rolle, weil die Wechselwirkung mit dem Substrat fehlt. Für Fe, Co und Ni ist das Majoritätsband vollständig besetzt, weswegen sie in der Terminologie des Magnetismus von 3D-Festkörpern als starke Ferromagnete bezeichnet werden können.

		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
3d-UML-Cu(100)	F	0	0	0	3.55	2.93	2.08	0.99
	AF	0	0	3.11	3.33	2.67	-	0
3d-ML-Cu(100)	F	0	0	0	2.97	2.61	1.76	0.33
	AF	0	0	2.52	2.92	2.35	-	0
3d-IL-Cu(100)	F	0	0	0	2.01	2.39	1.51	0
	AF	0	0	1.84	2.15	-	-	-

Tabelle 6.1: Die magnetischen Momente in μ_B pro Atom für freitragende Monolagen (3d-UML-Cu(100)), Monolagen auf Cu(100) (3d-ML-Cu(100)) und Monolagen als Zwischenschicht in Cu(100) (3d-IML-Cu(100)).

Um den Einfluß des Substrats auf die magnetischen Eigenschaften von 3d-Monolagen auf Edelmetallsubstrat zu untersuchen, werden die magnetischen Momente von 3d-UML-Cu(100) mit den Ergebnissen von Blügel [32] für 3d-Monolagen auf Cu(100) und 3d-Interlagen in Cu(100) verglichen. Die magnetischen Momente für die ferromagnetische $p(1 \times 1)$ -Phase und die antiferromagnetische $c(2 \times 2)$ -Phase sind in Abb. (6.4) dargestellt und in Tabelle (6.1) zusammengefaßt. Bei einem Vergleich zwischen den magnetischen Momenten von 3d-UML-Cu(100) und 3d-ML-Cu(100) stellt man fest, daß das Substrat stets die magnetischen Momente reduziert. Das liegt an der 3d-4s- und zum Teil an der 3d-3d-Hybridisierung mit dem Substrat, die zu einer Verbreiterung des d -Bandes führt [39]. Diese Tendenz ist noch stärker für eine 3d-Zwischenschicht im Cu-Substrat 3d-IL-Cu(100), weil hier auf beiden Seiten der Monolage eine Hybridisierung mit dem Substrat auftritt. Aufgrund des fehlenden Substrats bei 3d-UML-Cu(100) ist die Koordinationszahl reduziert, woraus sich eine erhöhte Zustandsdichte an der Fermi-Kante und schmalere d -Bänder ergeben. Die Tendenz zum Magnetismus ist am stärksten für Mn in der Mitte der 3d-Reihe und am kleinsten für Fe und Co, was auf das vollständig besetzte Majoritätsband bei Fe und Co zurückzuführen ist. Infolgedessen ändern sich die magnetischen Momente von Ni, Co und Fe als UML-Cu(100) in Sprüngen von fast $1 \mu_B$. Damit weisen sie einen fast atomaren Charakter auf, weil bei vollem Majoritätsband die Besetzung des Minoritätsbandes angepaßt wird, um Ladungsneutralität zu garantieren.

Am Anfang der 3d-Reihe finden wir für Ti und V keine magnetische Lösung, obwohl



freitragende Monolagen von Ti und V auf Ag(100) durchaus magnetisch sind [39]. Der Grund dafür sind die stark ausgedehnten Wellenfunktionen von V und Ti und die viel kleinere Gitterkonstante von Cu ($a_{Cu} = 6.65 \text{ a.u.}$, $a_{Ag} = 7.79 \text{ a.u.}$). Dadurch entsteht eine stärkere 3d-3d-Hybridisierung in der Monolage und eine 3d-4sp-Hybridisierung mit dem Substrat, die den Magnetismus unterdrücken. Dieser Effekt ist offensichtlich

bei Cr so stark, daß Cr bei der Gitterkonstante von Cu unmagnetisch bleibt.

Am Ende der 3*d*-Reihe tritt bei Ni der andere Grenzfall auf; hier wird der Magnetismus vorwiegend von 3*d*-Löchern bestimmt. Die Wellenfunktionen von Ni sind stärker lokalisiert als bei den Elementen am Anfang der 3*d*-Reihe. Die Hybridisierung der 3*d*-Zustände von Ni mit den 4*s*-Elektronen des Cu-Substrats führt zu antibindenden Zuständen. Die magnetischen Momente reduzieren sich dadurch von $0.99 \mu_B$ für Ni-UML-Cu(100) auf $0.33 \mu_B$ für Ni-ML auf Cu(100).

Eine ähnliche Tendenz zeigt sich für die antiferromagnetische $c(2 \times 2)$ -Phase in Abb. (6.4) rechts. Wir haben antiferromagnetische Lösungen für Cr, Mn und Fe gefunden. Für Co wurden noch keine Berechnungen durchgeführt. V bleibt auch als UML-Cu(100) unmagnetisch, was auf die kleinere Gitterkonstante von Cu zurückzuführen ist. Die größten Momente ergeben sich wieder für die freitragenden Monolagen. Auch im antiferromagnetischen Fall verursacht die Wechselwirkung mit dem Substrat eine Abnahme der magnetischen Momente, die in der Mitte der 3*d*-Reihe besonders ausgeprägt ist.

Die theoretisch bestimmten magnetischen Momente sind schwer mit dem Experiment zu vergleichen. Die meisten experimentellen Methoden (SPLUED, Mösbauer Spektroskopie, spin- und winkelaufgelöste Photoemission, Kerr-Rotation) liefern Ergebnisse, die proportional zu den magnetischen Momenten sind. Sie weisen einen Zusammenhang zum Magnetismus auf, geben aber kein absolutes Maß. Lange wurde diskutiert, ob die Anwendung von Summenregeln bei der Bestimmung der magnetischen Momente berechtigt ist. Die Meinung in der Literatur darüber ist gespalten. Es liegt aber kein Zweifel daran, daß ultradünne Filme von Co [53] und Fe auf Cu(100)-Substrat [57], [57] ein höheres magnetisches Moment als im Volumenmaterial zeigen. Mehrere Experimente (Soft X-ray MCD [50], spin- und winkelaufgelöste Photoemission [46], „electron-capture“-Spektroskopie [52]) machen eindeutige Aussagen über den Magnetismus von Ni/Cu(100) ab 2 ML, sind aber im Bereich von 1 ML unklar. Dies kann ein struktureller Effekt sein, der von den Randbedingungen des Aufwachsens abhängt, zeigt aber auch, daß mit $0.33 \mu_B$ das magnetische Moment von Ni/Cu(100) sehr klein ist und oftmals in der Größenordnung der Auflösung der Meßmethode liegt.

6.5 3d-Monolagen auf Cu(100) und Cu(111)

Der Magnetismus ist eng mit der elektronischen Struktur verbunden. Die elektronische Struktur hängt ihrerseits von der räumlichen Struktur des Materials ab. Experimentell wurde für verschiedene Materialien eine komplizierte Rekonstruktion nachgewiesen (Fe/Cu(100) [54]), [57], [58]. Bei Mn/Cu(100) [59] hat man einen temperaturabhängigen Phasenübergang zwischen einer $c(8 \times 2)$ - und einer $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion festgestellt. Die $c(8 \times 2)$ -Struktur ist eine quasi-hexagonale Struktur und die Vermutung liegt nahe, daß der Magnetismus für diese komplizierte Rekonstruktion verantwortlich ist. Diese experimentellen Befunde haben den Anlaß dazu gegeben, die freitragenden 3*d*-Monolagen auf der Gitterkonstante von Cu mit quadratischer und hexagonaler Struktur in Bezug auf ihre energetische Stabilität zu

untersuchen. Insbesondere stellt sich die Frage, wie der Magnetismus die Struktur beeinflusst. In diesem Abschnitt vergleichen wir die Ergebnisse für 3d-UML-Cu(100) und 3d-UML-Cu(111) und zeigen, welchen Einfluß die Änderung der Koordinationszahl von 4 auf 6 auf die magnetischen Eigenschaften hat.

6.5.1 Vergleich der magnetischen Momente für beide Strukturen

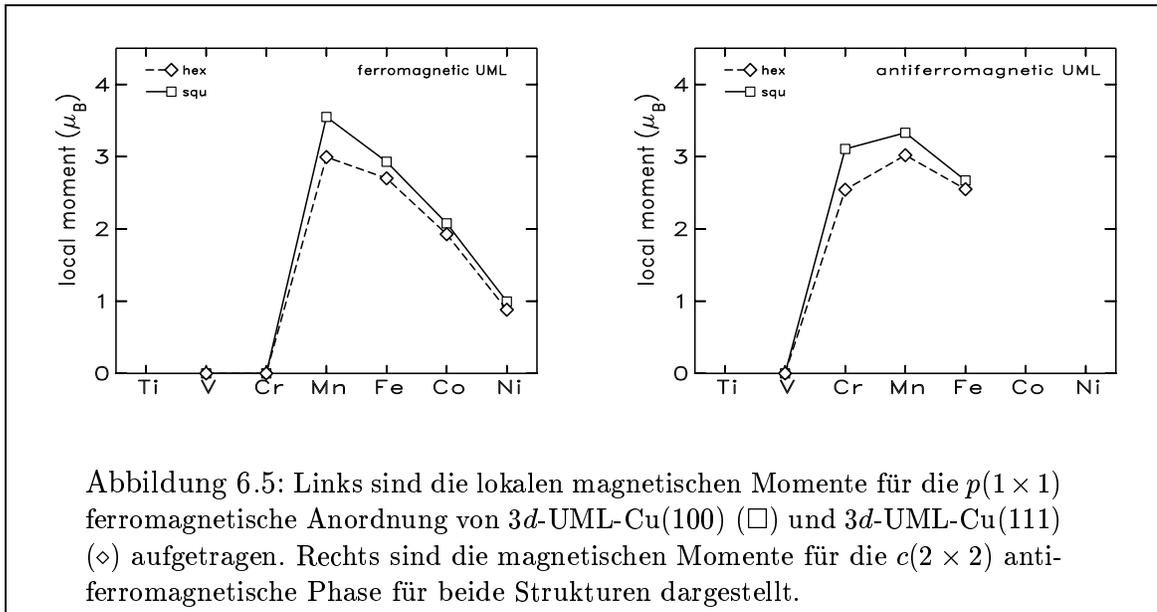
		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
UML on Cu(100)	F	0	0	0	3.55	2.93	2.08	0.99
	AF	0	0	3.11	3.33	2.67	-	0
UML on Cu(111)	F	0	0	0	3.00	2.70	1.93	0.88
	AF	0	0	2.54	3.02	2.55	-	0
UML hex volume	F	0	0	0	3.60	2.93	2.03	0.91
	AF	-	0	3.37	3.55	2.88	-	-

Tabelle 6.2: Die magnetischen Momente in μ_B pro Atom für die ferromagnetische $p(1 \times 1)$ - und die antiferromagnetische $c(2 \times 2)$ -Phase für 3d-UML-Cu(100), 3d-UML-Cu(111) und 3d-UML-(111) mit dem Volumen der Einheitszelle, welches dem Volumen Einheitszelle der quadratischen Struktur entspricht.

Die magnetischen Momente der 3d-UML-Cu(100) und 3d-UML-Cu(111) sind in Abb. (6.5) für die ferromagnetische $p(1 \times 1)$ - und antiferromagnetische $c(2 \times 2)$ -Phase aufgetragen. Verglichen mit den Ergebnissen für die (100)-Orientierung zeigen die magnetischen Momente der (111)-orientierten Monolagen das gleiche Verhalten. Somit ist der Magnetismus unabhängig von der Orientierung. Sowohl im ferromagnetischen als auch im antiferromagnetischen Fall hat Mn das größte magnetische Moment. Die magnetischen Momente von Mn, Fe, Co und Ni nehmen in Schritten von etwa $0.9 \mu_B$ monoton ab.

Die magnetischen Momente für die 3d-UML-Cu(111) sind jedoch stets kleiner als die von 3d-UML-Cu(100), wobei der größte Unterschied in der Mitte der 3d-Reihe für Cr und Mn auftritt. Offensichtlich verursacht die größere Koordinationszahl eine stärkere 3d – 3d-Hybridisierung in der Ebene, die die Tendenz zum Magnetismus schwächt. Eine kleinere Änderung stellt man bei Fe, Co und Ni fest, bei denen das Majoritätsband vollständig besetzt ist und die geänderte Koordinationszahl damit eine geringere Rolle spielt. Diese Tendenz setzt sich fort bei Cr. In der antiferromagnetischen $c(2 \times 2)$ -Phase ist der Einfluß der Koordinationszahl für Cr sogar noch stärker als bei Mn und Fe.

Für Mn, Fe, Co und Ni in der ferromagnetischen Phase nimmt das magnetische Moment stets ab aber in kleineren Schritten als für die 3d-UML-Cu(100). Insgesamt ist bei den 3d-UML-Cu(111) die Abweichung vom starken Ferromagnetismus größer wegen der größeren Koordinationszahl.

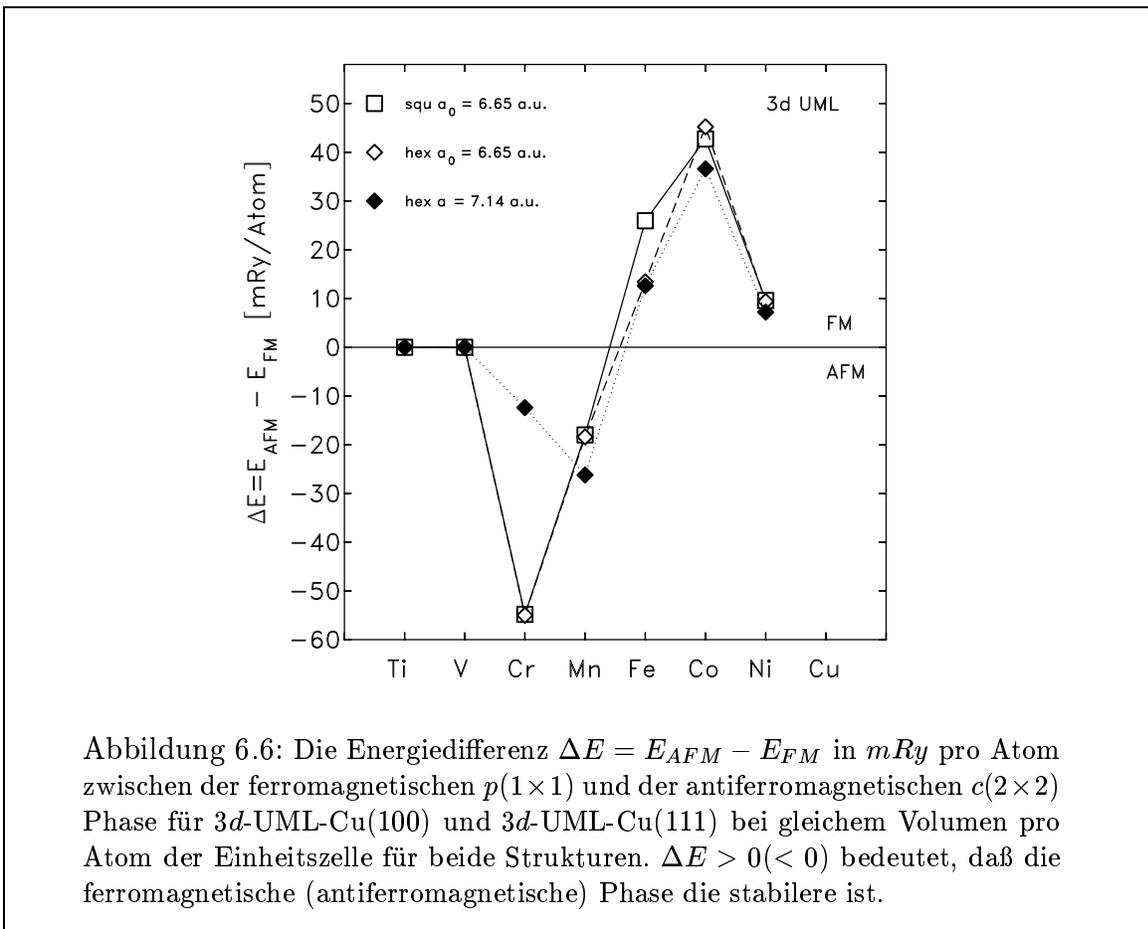


Für die hexagonale Struktur wurde eine zusätzliche Rechnung durchgeführt, bei der das Volumen der Einheitszelle pro Atom gleich dem Volumen pro Atom für die quadratische Struktur ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle (6.2) zusammengefasst. Daraus kann man ablesen, inwiefern der Volumeneffekt das magnetische Moment beeinflusst. Die magnetischen Momente für die hexagonale und die quadratische Struktur bei gleichem Volumen der Einheitszelle pro Atom sind fast gleich.

6.5.2 Ferromagnetismus gegen Antiferromagnetismus

Für Co und Ni haben wir eine ferromagnetische Lösung gefunden (für Co und Ni wurde die antiferromagnetische Phase nicht untersucht) und für Cr eine antiferromagnetische. Mn und Fe besitzen sowohl eine ferromagnetische als auch eine antiferromagnetische Lösung. Es stellt sich die Frage, welche magnetische Anordnung den Grundzustand darstellt und welche metastabil ist. Das können wir durch die Gesamtenergiedifferenz $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ feststellen. Die Berechnung der Gesamtenergie hängt stark vom Volumen der Einheitszelle ab. Das Volumen der quadratischen Einheitszelle auf der Cu-Gitterkonstante ist um 14% größer als das Volumen der hexagonalen Einheitszelle. Um den Volumeneffekt zu eliminieren, haben wir auch Gesamtenergieberechnungen für die hexagonale Struktur mit einer Gitterkonstante von 7.14 a.u. durchgeführt, die das gleiche Volumen pro Atom ergibt wie eine Gitterkonstante von 6.65 a.u. für die quadratische Einheitszelle. Die Energiedifferenzen sind in Tabelle (6.3) eingetragen und in Abb. (6.6) dargestellt.

Für beide Strukturen ordnen sich Ni, Co und Fe ferromagnetisch, während Mn und Cr antiferromagnetisch sind. Für ideale Ti- und V-Kristalle ist das Stoner Kriterium nicht erfüllt wegen der großen Bandbreite und dem kleinen Wechselwirkungsintegral. Auch Monolagen von Ti und V sind unmagnetisch, was an der kleinen Gitterkon-



stante von Cu liegt. Nach Heine und Samson [47] und Terakura [46], die die Konkurrenz zwischen Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus untersucht haben, ist der Ferromagnetismus am Anfang und am Ende der $3d$ -Reihe stärker ausgeprägt, wogegen der Antiferromagnetismus in der Mitte der $3d$ -Reihe dominiert. Dieses Verhalten bestätigt sich auch für die $3d$ -UML-Cu(100) und $3d$ -UML-Cu(111) und ist im Einklang mit den Ergebnissen für Monolagen auf Ag und Pd als Substrat [39], [43], [32]. Bemerkenswert ist, daß Fe-UML-Cu(100) eine stärkere Tendenz zum Ferromagnetismus aufweist als Fe-UML-Cu(111). Dies erinnert daran, daß ein Eisenkristall in der hcp-Phase eine starke Tendenz zum Antiferromagnetismus zeigt.

Betrachten wir die mit dem Quadratgitter volumengleiche hexagonale Struktur, so müssen bei der Diskussion zwei Faktoren berücksichtigt werden. Nimmt die Gitterkonstante der hexagonalen Struktur zu, so verringert sich der Überlapp der $3d$ -Wellenfunktionen von benachbarten Atomen. Dadurch erhöht sich das magnetische Moment und folglich auch die Wechselwirkungsenergie zwischen der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Phase. Durch die Verringerung des Überlapps sinkt gleichzeitig der interatomare Austausch. Dies führt zum entgegengesetzten Effekt: Die Wechselwirkungsenergie zwischen der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Phase verringert sich. Im Falle von Cr dominiert offensichtlich der zweite Effekt. Die

$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM} [mRy/Atom]$							
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
UML on Cu(100)	0	0	-54.8	-18.0	26.0	42.7	9.6
UML on Cu(111)	0	0	-55.0	-18.4	13.4	45.2	9.4
UML hex volume	0	0	-12.4	-26.2	12.6	36.6	7.2

Tabelle 6.3: Die Energiedifferenz $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ in $mRy/Atom$ zwischen der ferromagnetischen $p(1 \times 1)$ und der antiferromagnetischen $c(2 \times 2)$ Phase für 3d-UML-Cu(100), 3d-UML-Cu(111) und 3d-UML-(111) bei gleichem Volumen pro Atom der Einheitszelle für beide Strukturen. $\Delta E > 0 (< 0)$ bedeutet, daß die ferromagnetische (antiferromagnetische) Phase die stabilere ist.

Energiedifferenz $\Delta E = E_{AFM} - E_{NM}$ sinkt von $55 mRy$ auf $12 mRy$. Bei Mn dagegen erhöht sich die Wechselwirkungsenergie $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ um $8 mRy$.

6.5.3 Vergleich der Gesamtenergie für beide Strukturen

Anhand der Energiedifferenz $\Delta E = E_{SQU} - E_{HEX}$ untersuchen wir, welche Struktur für die freitragenden 3d-Monolagen auf der Gitterkonstante von Cu energetisch günstiger ist, die hexagonale oder die quadratische, und insbesondere welchen Einfluß der Magnetismus auf die Stabilisierung der Struktur hat. Die Energiedifferenz $\Delta E = E_{SQU} - E_{HEX}$ zwischen der quadratischen und hexagonalen Struktur bei gleichem Volumen der Einheitszelle wird für den nichtmagnetischen, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Fall gebildet. Die Werte sind in Tabelle (6.4) zusammengefaßt und in Abb. (6.7) aufgetragen.

$\Delta E = E_{SQU} - E_{HEX} [mRy/Atom]$							
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
ΔE^P	19.8	9.6	-4.2	-7.4	1.1	1.8	7.2
ΔE^{FM}	0	0	0	17.4	11.0	4.2	7.0
ΔE^{AFM}	0	0	-4.0	17.8	23.6	-	0

Tabelle 6.4: Die Energiedifferenz $\Delta E = E_{SQU} - E_{HEX}$ in mRy pro Atom zwischen der quadratischen Struktur (SQU) für die Gitterkonstante von Cu und der hexagonalen Struktur (HEX) bei gleichem Volumen der Einheitszelle für beide Strukturen. Die Energiedifferenzen sind jeweils für die nichtmagnetische (P), ferromagnetische (FM) und antiferromagnetische (AFM) Konfiguration gebildet. $\Delta E > 0 (< 0)$ bedeutet, daß die hexagonale (quadratische) Struktur die stabilere ist.

Im nichtmagnetischen Fall sind Ti und V hexagonal, Cr und Mn quadratisch, Fe, Co und Ni sind wieder hexagonal, wobei bei Fe und Co die hexagonale Struktur nur um $1 mRy$ bzw. $2 mRy$ energetisch günstiger ist als die quadratische Struktur. Der Einfluß des Magnetismus auf die Struktur zeigt sich am stärksten für Mn, bei dem er eine Strukturumwandlung zwischen der quadratischen und der hexagonalen Struktur

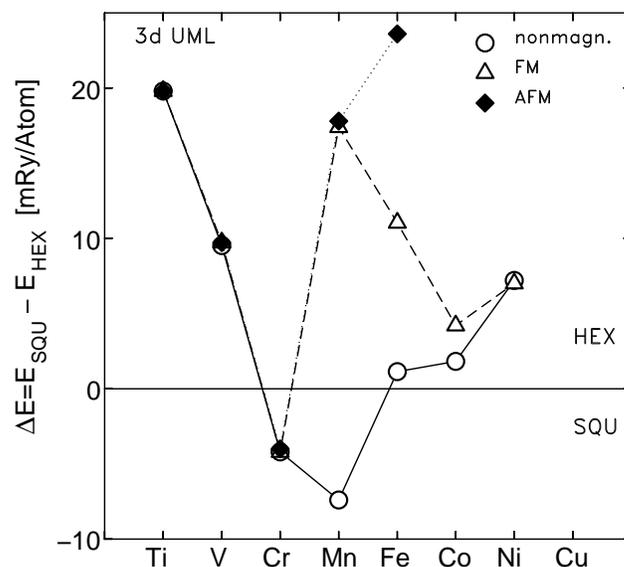


Abbildung 6.7: Die Energiedifferenz $\Delta E = E_{SQU} - E_{HEX}$ zwischen der quadratischen Struktur für die Gitterkonstante von Cu und der hexagonalen Struktur bei gleichem Volumen der Einheitszelle für beide Strukturen. $\Delta E > 0$ (< 0) bedeutet, daß die hexagonale (quadratische) Struktur die stabilere ist.

bewirkt. Das nichtmagnetische Mn ist quadratisch, wogegen das antiferromagnetische und ferromagnetische Mn hexagonal ist. Der Magnetismus stabilisiert die hexagonale Struktur. Fehlt das magnetische Moment, so ändert sich die Struktur. Darum würde man erwarten, daß nichtmagnetisches Mn (und auch Fe) pseudomorph auf Cu(100) aufwächst. Aufgrund des großen magnetischen Momentes wird die hexagonale Struktur energetisch günstiger. Deswegen vermuten wir, daß die starke Tendenz, sich auf dem quadratischen Substrat hexagonal zu ordnen, zu der beobachteten $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion führt, die lokal betrachtet hexagonal ist, aber Kompromisse mit dem quadratischen Gitter des Cu-Substrats eingehen muß. Das ist eine erste Bestätigung der experimentellen Resultate von Flores *et al.* [59] für Mn/Cu(100). Bei Cr verursacht der Antiferromagnetismus keine Strukturänderung. Bei Fe und Co bewirkt der Magnetismus eine weitere Stabilisierung der hexagonalen Struktur, die bei Fe besonders stark ausgeprägt ist.

6.6 Zusammenhang zwischen Magnetismus und Gitterrelaxation

Die Ergebnisse, die bisher vorgestellt wurden, sind für die auf die Gitterkonstante von Cu fixierten Atompositionen innerhalb der Monolage berechnet. In einem weiteren Schritt wird die Gesamtenergie bzgl. der Gitterkonstante für die (100)- und (111)-orientierten freitragenden $3d$ -Monolagen ($3d$ -UML-(100) und $3d$ -UML-(111)) minimiert. Diese Gitterrelaxation führen wir für die nichtmagnetische, die ferromagnetische und die antiferromagnetische Anordnung durch. Dabei interessieren uns folgende Fragen:

- Welche magnetische Anordnung entspricht dem Grundzustand?
- Welchen Einfluß hat die magnetische Ordnung auf den Gitterabstand?
- Wie wirkt sich die Gitterrelaxation auf die magnetischen Momente aus?

6.6.1 Die Energie als Funktion der Gitterkonstante

Abb. (6.8) und Abb. (6.9) zeigen die Gesamtenergie der $3d$ -UML-(100) und $3d$ -UML-(111) in mRy pro Atom als Funktion der Gitterkonstante für die drei möglichen magnetischen Anordnungen. $E(a)$ wurde an quadratische Polynome angefitet. In allen Abbildungen wurde als Nullpunkt die Gleichgewichtsenergie der nichtmagnetischen Phase der quadratischen Struktur gewählt.

Betrachten wir zunächst nur die nichtmagnetischen Lösungen, so gibt es am Anfang und Ende der $3d$ -Reihe sehr einfache Ergebnisse. Die hexagonale Struktur wird energetisch stark bevorzugt. Die Energiedifferenz zwischen der hexagonalen und der quadratischen Struktur bei der jeweiligen Gleichgewichtsgitterkonstante beträgt $18 mRy$ für Ti, $19 mRy$ für V, $19 mRy$ für Co, $30 mRy$ für Ni und $28 mRy$ für Cu. In der Mitte der $3d$ -Reihe findet bei Cr, Mn und Fe eine deutliche Konkurrenz zwischen der quadratischen und hexagonalen Struktur statt. Im Falle von Cr liegt die quadratische Struktur um $3 mRy$ tiefer als die hexagonale, für Mn um $6 mRy$ und im Falle von Fe ist die hexagonale Struktur nur um $3 mRy$ energetisch günstiger als die quadratische. Am Anfang der $3d$ -Reihe sind die d -Zustände noch nicht populiert, am Ende der $3d$ -Reihe sind alle d -Zustände besetzt. In beiden Fällen liefern die d -Orbitale keinen Beitrag zur Bindung und wir erwarten eine dichtgepackte Struktur aufgrund der s - und p -Elektronen. Dies erklärt die Tatsache, daß wir am Anfang und Ende der $3d$ -Reihe hexagonale Strukturen finden. Liegt aber die Fermi-Energie in der Mitte des d -Bandes, wie es in der Mitte der $3d$ -Reihe der Fall ist, so ist das d -Band halb gefüllt und die Ladungsdichte aufgrund der d -Orbitale maximal asphärisch. Dadurch wird das quadratische Gitter energetisch günstiger und es kommt zur oben diskutierten starken Konkurrenz zwischen den beiden Strukturen.

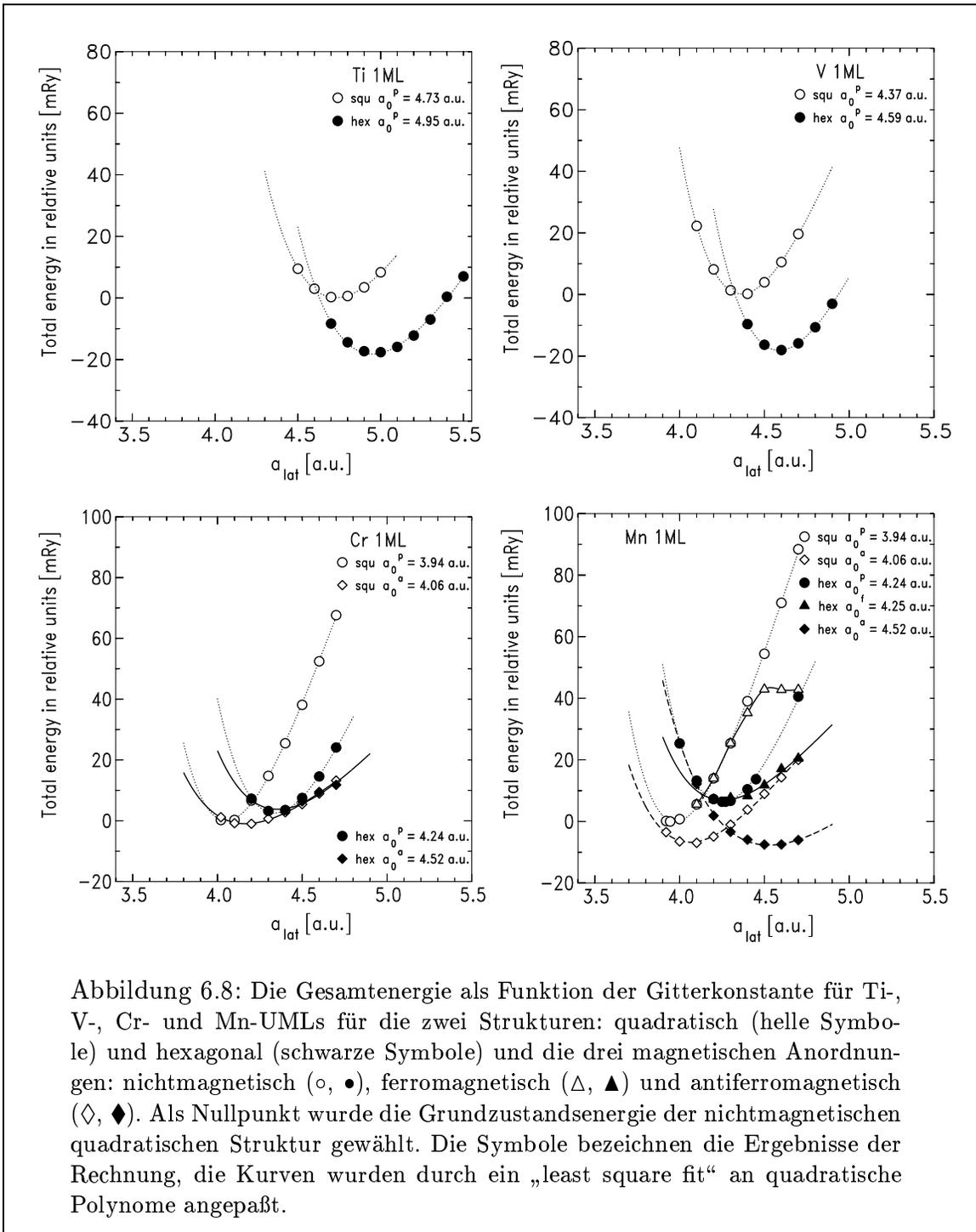


Abbildung 6.8: Die Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante für Ti-, V-, Cr- und Mn-UMLs für die zwei Strukturen: quadratisch (helle Symbole) und hexagonal (schwarze Symbole) und die drei magnetischen Anordnungen: nichtmagnetisch (\circ , \bullet), ferromagnetisch (Δ , \blacktriangle) und antiferromagnetisch (\diamond , \blacklozenge). Als Nullpunkt wurde die Grundzustandsenergie der nichtmagnetischen quadratischen Struktur gewählt. Die Symbole bezeichnen die Ergebnisse der Rechnung, die Kurven wurden durch ein „least square fit“ an quadratische Polynome angepaßt.

Als nächstes betrachten wir den Einfluß des Magnetismus auf diese Trends. Es ist klar, daß wir nun statt einer Parabel $E_{SQU}(a)$ bzw. $E_{HEX}(a)$ zwei oder drei Parabeln pro Struktur erhalten und zwar je eine für die nichtmagnetische, ferromagnetische und antiferromagnetische Lösung. Hat man nur eine Lösung, so sind die drei Para-

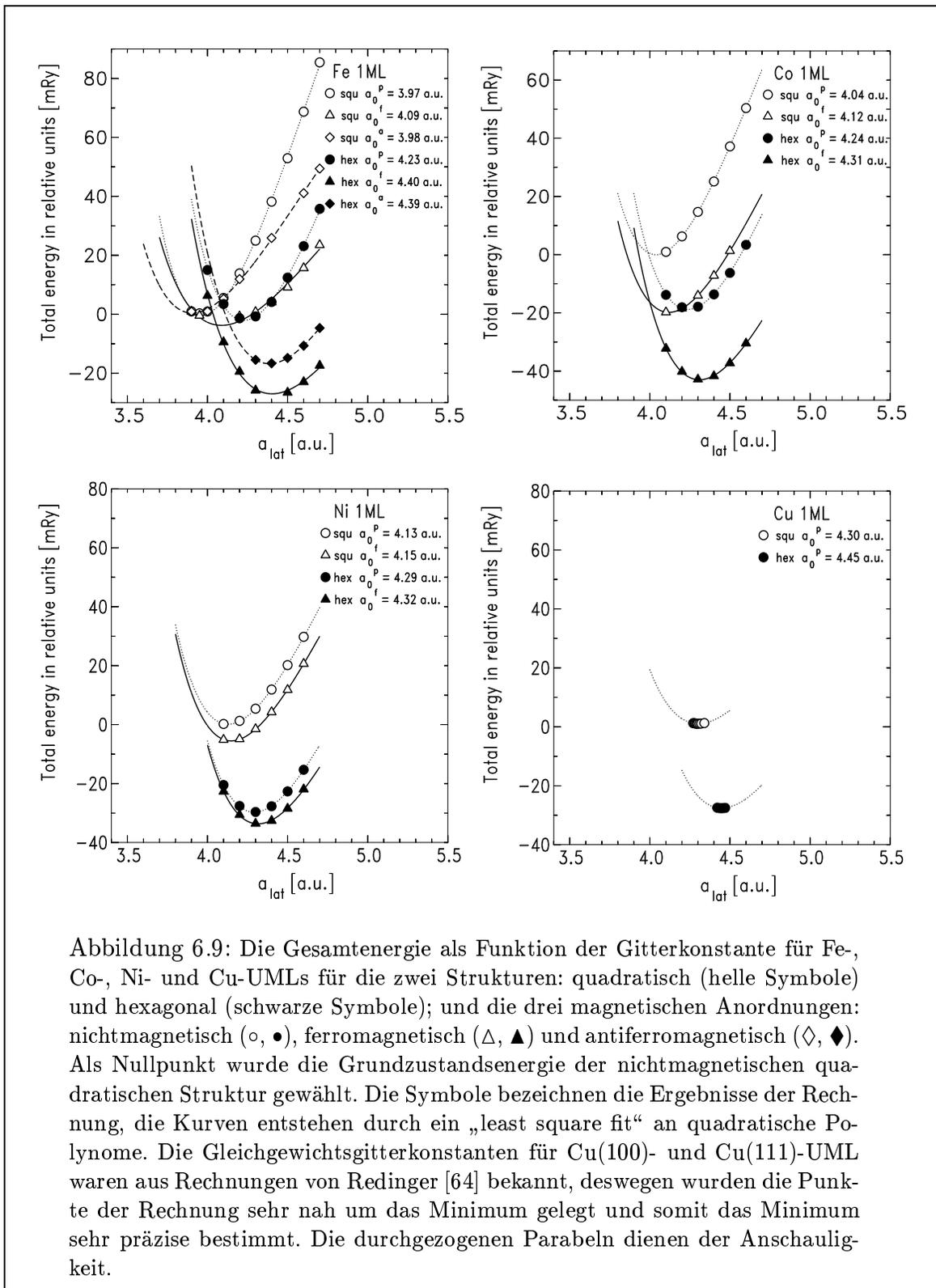


Abbildung 6.9: Die Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante für Fe-, Co-, Ni- und Cu-UMLs für die zwei Strukturen: quadratisch (helle Symbole) und hexagonal (schwarze Symbole); und die drei magnetischen Anordnungen: nichtmagnetisch (○, ●), ferromagnetisch (△, ▲) und antiferromagnetisch (◇, ◆). Als Nullpunkt wurde die Grundzustandsenergie der nichtmagnetischen quadratischen Struktur gewählt. Die Symbole bezeichnen die Ergebnisse der Rechnung, die Kurven entstehen durch ein „least square fit“ an quadratische Polynome. Die Gleichgewichtsgitterkonstanten für Cu(100)- und Cu(111)-UML waren aus Rechnungen von Redinger [64] bekannt, deswegen wurden die Punkte der Rechnung sehr nah um das Minimum gelegt und somit das Minimum sehr präzise bestimmt. Die durchgezogenen Parabeln dienen der Anschaulichkeit.

beln entartet. Dieser Fall tritt am Anfang und Ende der 3d-Reihe auf, wo wir für Ti, V und Cu im Intervall der untersuchten Gitterkonstanten keine magnetischen Lösungen finden.

Tritt Magnetismus auf, so erwarten wir, daß die Entartung der Parabeln $E(a)$ aufgehoben wird. Dies sieht man am einfachsten bei Ni. Hier sind die magnetischen Momente klein und die Parabeln $E^P(a)$, $E^{FM}(a)$ verlaufen parallel. Die Energieaufspaltung zwischen der ferromagnetischen und nichtmagnetischen Lösung liegt im mRy -Bereich und zwar beträgt sie $6 mRy$ für die quadratische und $4 mRy$ für die hexagonale Struktur. Energetisch am tiefsten liegt die ferromagnetische Phase der hexagonalen Struktur.

Dieser Trend setzt sich bei Co fort. Allerdings sind die magnetischen Momente bei Co viel größer und damit auch die Energieaufspaltung aufgrund der Spinpolarisierung. Sie liegt hier im Bereich von $20 mRy$ und ist vergleichbar mit den strukturellen Energieunterschieden zwischen der hexagonalen und quadratischen Phase. Im Gegensatz zu Ni führt der Magnetismus bei Co in der hexagonalen Phase ($24 mRy$) zu einem größeren Energiegewinn als für die quadratische ($20 mRy$).

Bei Fe und Mn kommen wir zu den Elementen, deren strukturelle Energieunterschiede sowohl absolut betrachtet als auch relativ zu den Energieunterschieden zwischen den verschiedenen magnetischen Phasen klein sind. Diese Systeme erweisen sich als sehr komplex. Hier existieren drei magnetische Lösungen für beide Strukturen.

Für Fe schrumpft die Differenz zwischen magnetischer und nichtmagnetischer Lösung für die quadratische Struktur auf $4 mRy$, während sie für die hexagonale Struktur groß ($24 mRy$) bleibt. Die antiferromagnetische Lösung für die quadratische Struktur ist fast entartet mit der nichtmagnetischen. Die ferromagnetische hexagonale Konfiguration ist die stabilste für Fe.

Für hexagonales Mn ist die ferromagnetische Lösung fast entartet mit der nichtmagnetischen. Ein ferromagnetisches Minimum für die quadratische Struktur wurde nicht gefunden. Obwohl im nichtmagnetischen Fall die quadratische Struktur energetisch günstiger ist, konkurrieren die antiferromagnetischen Lösungen der beiden Strukturen und der Grundzustand für Mn wird antiferromagnetisch mit einer leichten Tendenz zur hexagonalen Anordnung. Bei Cr ist eindeutig die quadratische Struktur energetisch günstiger. Die antiferromagnetischen und nichtmagnetischen Lösungen sind fast entartet.

Bei V und Ti verschwindet die Spinaufspaltung und wir finden keine magnetische Lösung. Allerdings muß bei Ti die Existenz einer ferromagnetischen Phase noch geprüft werden. Insgesamt verschwindet die Spinaufspaltung am Anfang und Ende der 3d-Reihe, wächst zur Mitte der 3d-Reihe hin an und erreicht für Co und Fe den maximalen Wert.

6.6.2 Die magnetischen Momente als Funktion der Gitterkonstante

Das Verhalten aus Abb. (6.8) und (6.9) läßt sich anhand der magnetischen Momente erklären. Die lokalen magnetischen Momente als Funktion der Gitterkonstante sind in Abb. (6.10) dargestellt. Die magnetischen Momente der hexagonalen Struktur sind stets kleiner als die Momente der quadratischen Struktur. Allgemein beobachtet man einen Anstieg der magnetischen Momente mit zunehmender Gitterkonstante. Der Grund dafür ist die abnehmende $3d-3d$ -Hybridisierung mit wachsender Gitterkonstante. Bei Ni und Co befinden sich die magnetischen Momente in einem Bereich der Sättigung. Deswegen ändern sie sich wenig mit dem Gitterabstand. Das kleine magnetische Moment von Ni ($0.9 \mu_B$) bewirkt nur eine kleine Energieaufspaltung $\Delta E = E_{FM} - E_{NM}$ in Abb. (6.9). Co weist mit einem Moment von $1.8 \mu_B$ einen Energieunterschied von etwa $20 mRy$ auf.

Die magnetischen Momente von Cr, Mn und Fe zeigen große Sprünge, die auf Bereiche mit fast konstantem Moment folgen. Es zeigt sich, daß die Energieaufspaltung aufgrund der Spinpolarisierung sehr davon abhängt, ob das Minimum der Energie in einem Bereich der Bildung oder der Sättigung der magnetischen Momente liegt. Für die quadratische Struktur von Fe befindet sich das Minimum von E_{AFM}^0 bei $4.0 a.u.$, wo das magnetische Moment praktisch verschwindet. Deswegen ist die antiferromagnetische Lösung mit der nichtmagnetischen entartet. E_{FM}^0 liegt bei $4.1 a.u.$ in einem Bereich, in dem das magnetische Moment steil mit der Gitterkonstante ansteigt. Dadurch ist die Energiedifferenz $\Delta E = E_{FM} - E_{NM}$ viel kleiner als bei der hexagonalen Struktur, bei der das magnetische Moment für die Gleichgewichtskonstante von $4.4 a.u.$ sich in einem Sättigungsbereich befindet. Bei Mn deutet der Verlauf des magnetischen Momentes $M_{SQU}^F(a)$ als Funktion der Gitterkonstante auf die Existenz von einem „low-spin“-„high-spin“-Phasenübergang bei einer Gitterkonstante von $4.45 a.u.$ hin, was offensichtlich das Fehlen eines Energieminimums für die ferromagnetischen quadratischen Konfiguration erklärt. Bei Cr befinden sich die Minima von $E_{AFM}^{HEX,SQU}$ weit vom Sättigungsbereich der magnetischen Momente entfernt. Aus diesem Grund sind die antiferromagnetischen mit den nichtmagnetischen Lösungen für beide Strukturen von Cr fast entartet.

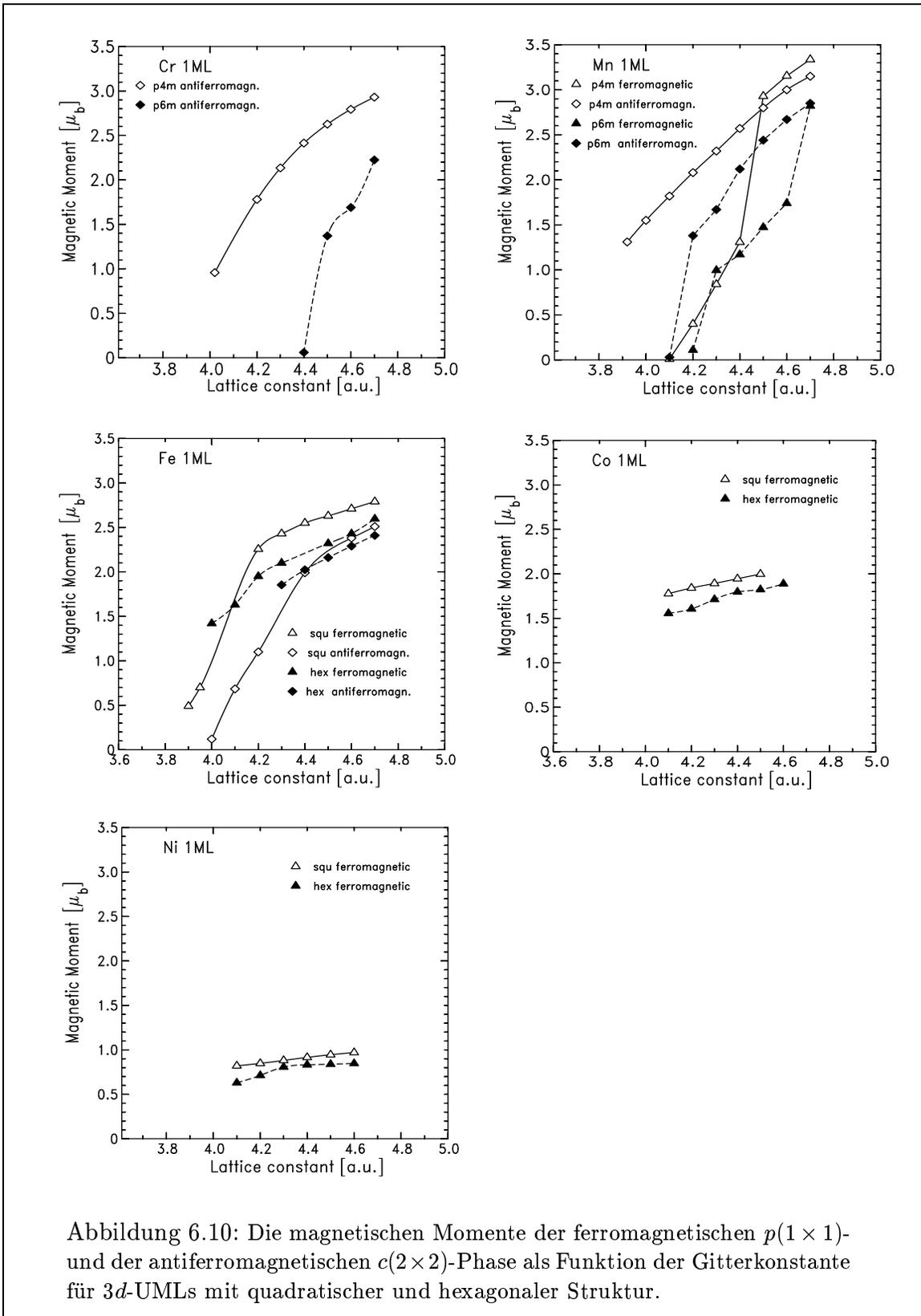
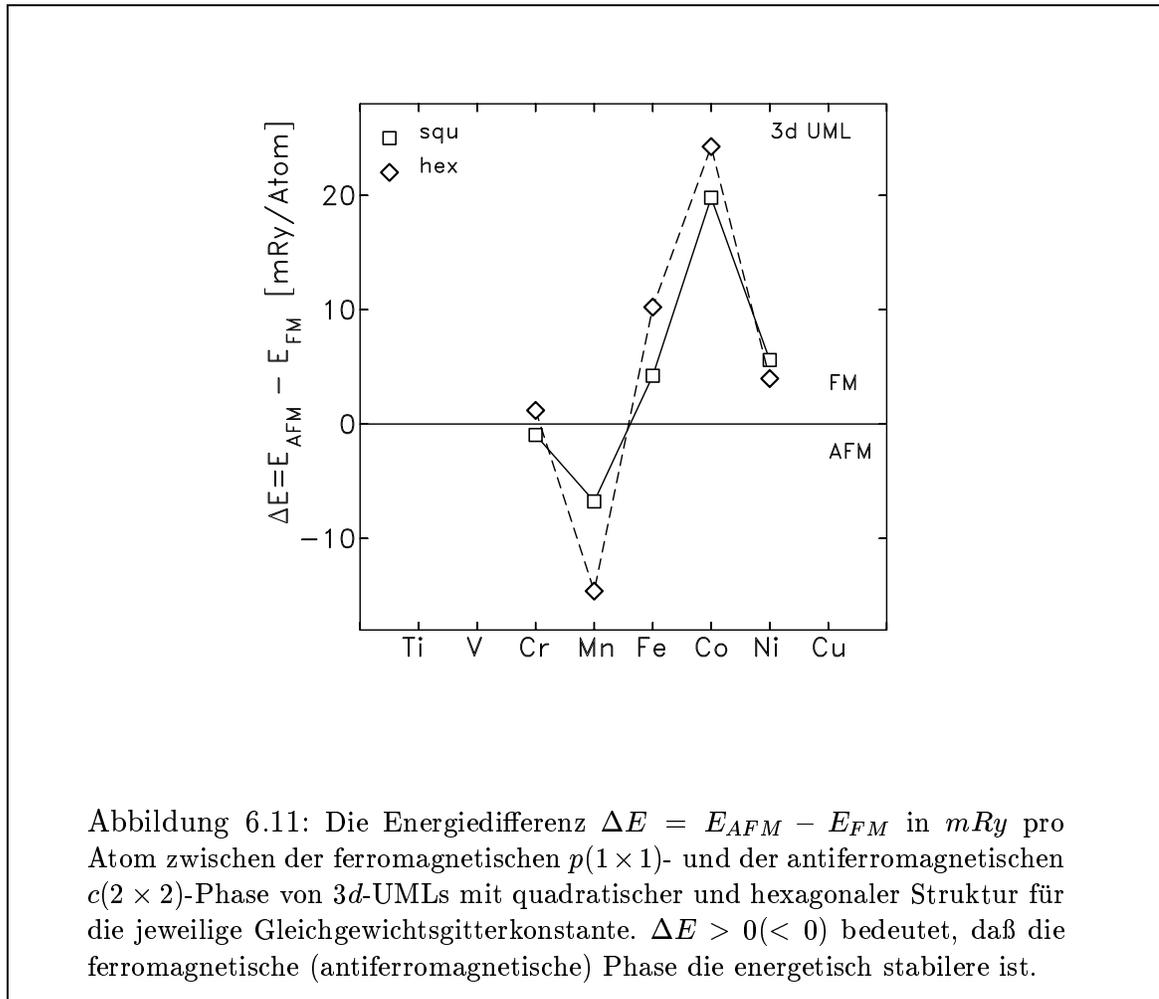


Abbildung 6.10: Die magnetischen Momente der ferromagnetischen $p(1 \times 1)$ - und der antiferromagnetischen $c(2 \times 2)$ -Phase als Funktion der Gitterkonstante für 3d-UMLs mit quadratischer und hexagonaler Struktur.

6.7 Die Grundzustandsstruktur der 3d-UML

6.7.1 Ferromagnetismus gegen Antiferromagnetismus



In Abb. (6.11) ist die Energiedifferenz $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ in mRy pro Atom für die quadratische und hexagonale Struktur bei den jeweiligen Gleichgewichtsgitterkonstanten aufgetragen. Für Cr ist $\Delta E = E_{AFM} - E_{NM}$ und für Co und Ni ist $\Delta E = E_{FM} - E_{NM}$. Hier soll betont werden, daß im Falle der Gleichgewichtsstrukturen die Volumina der Einheitszelle für die quadratische und hexagonale Struktur ungefähr gleich sind. Die Ergebnisse sind nochmals in Tabelle (6.5) zusammengefaßt. Abb. (6.11) zeigt das typische Verhalten von ΔE als Funktion der Bandfüllung, das wir bereits im Abschnitt 6.5.2 für die Gitterkonstante von Cu diskutiert haben. In der Mitte der $3d$ -Reihe für Mn erhalten wir antiferromagnetische Grundzustandsstrukturen, am Ende der $3d$ -Reihe für Fe, Co, Ni ferromagnetische und zwar unabhängig von der Symmetrie des Films. Ein näherer Vergleich zwischen Abb. (6.6) und Abb. (6.11) zeigt aber feine Unterschiede, die eine Folge der kleineren Gitterkonstante sind. Die

$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM} [mRy/Atom]$							
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
ΔE_{SQU}	0	0	-1.0	-6.8	4.2	19.8	5.6
ΔE_{HEX}	0	0	1.2	14.6	10.2	24.3	4.0

Tabelle 6.5: Die Energiedifferenz $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ in mRy pro Atom zwischen der ferromagnetischen $p(1 \times 1)$ - und der antiferromagnetischen $c(2 \times 2)$ -Phase von 3d UMLs mit quadratischer und hexagonaler Struktur für die jeweilige Gleichgewichtsgitterkonstante.

Gleichgewichtsgitterkonstanten sind nämlich kleiner als die Cu-Gitterkonstante (siehe Abschnitt 6.7.3). Dadurch ist die Wechselwirkungsenergie hier um einen Faktor 2 kleiner als bei der Cu-Gitterkonstante. Die Hauptursache ist sicherlich die starke Verringerung der magnetischen Momente bei der Gleichgewichtsgitterkonstante. Darüberhinaus ergibt sich für Mn und Fe bei der Gleichgewichtsgitterkonstante für die 6-zählige Symmetrie eine größere Wechselwirkungsenergie als für die 4-zählige Symmetrie. Dies folgt aus der geänderten Koordinationszahl. Im Falle der größeren Cu-Gitterkonstante war dies für Fe genau umgekehrt. Wegen der großen Bandbreite bei den Gleichgewichtsgitterkonstanten ist der Magnetismus klein und dies spiegelt sich auch bei den Energien wieder.

6.7.2 Vergleich der Grundzustandsenergie für beide Strukturen

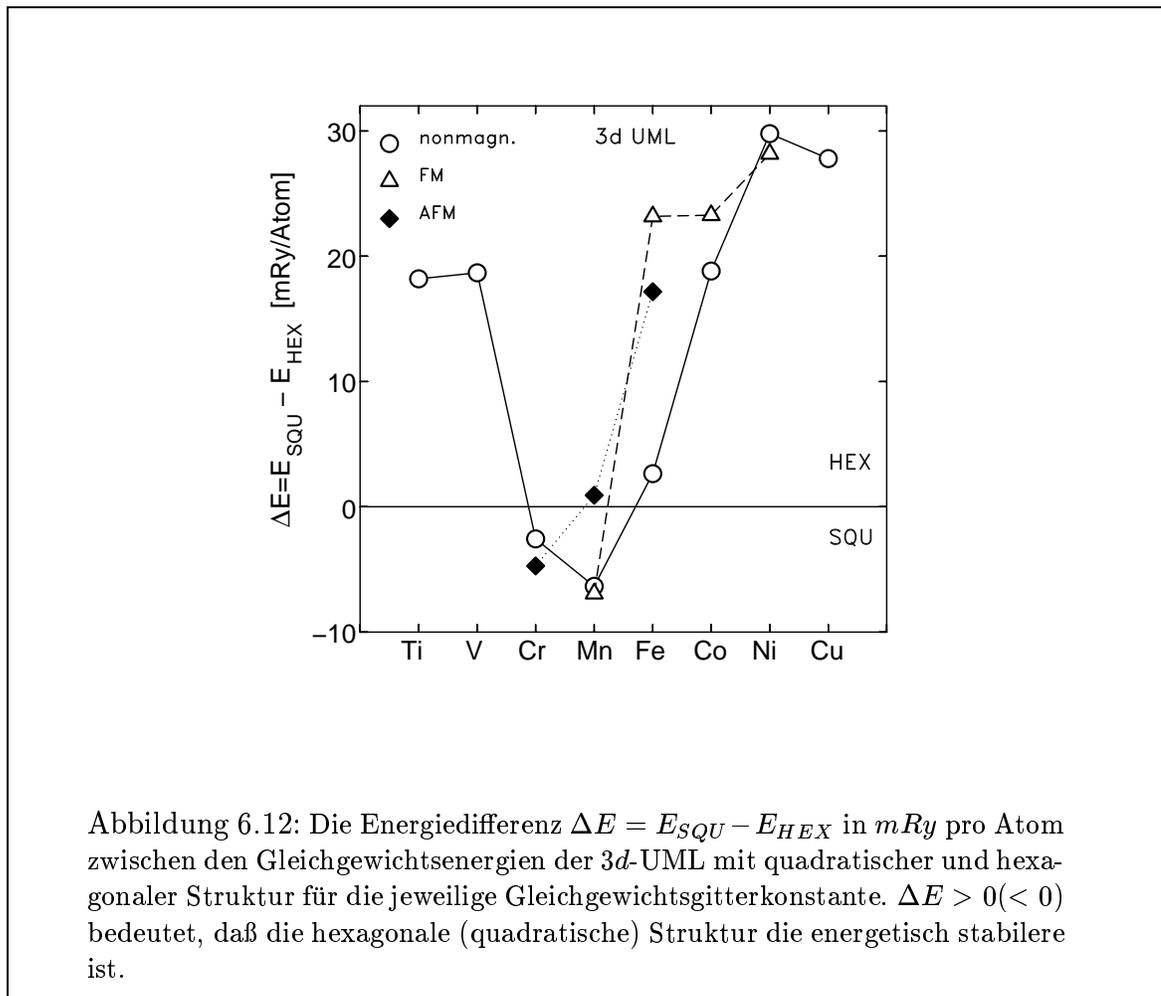
In Abb. (6.12) ist die Energiedifferenz $\Delta E = E_{SQU} - E_{HEX}$ in mRy pro Atom im Gleichgewicht aufgetragen. Im nichtmagnetischen Fall sind Ti und V hexagonal, Cr und Mn quadratisch, Fe zeigt eine sehr leichte Tendenz zur hexagonalen Struktur und Co, Ni und Cu sind hexagonal. Wie im Abb. (6.12) und Tabelle (6.6) zu sehen ist,

$\Delta E = E_{SQU} - E_{HEX} [mRy/Atom]$								
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
ΔE^{NM}	18.2	18.7	-2.6	-6.4	2.7	18.8	29.8	27.8
ΔE^{FM}	-	-	-	6.9	23.2	23.3	28.2	0
ΔE^{AFM}	-	-	-4.7	0.9	17.2	-	0	0

Tabelle 6.6: Die Energiedifferenz $\Delta E = E_{SQU} - E_{HEX}$ in $mRy/Atom$ zwischen der quadratischen und der hexagonalen Struktur für die jeweilige Gleichgewichtsgitterkonstante.

beeinflusst der Magnetismus die Struktur sehr stark, indem er die hexagonale Struktur stabilisiert. Dieser Einfluß ist besonders groß in der Mitte der 3d-Reihe bei halber Bandfüllung:

Bei Fe verstärkt der Magnetismus die Tendenz zur hexagonalen Ordnung und der Grundzustand für Fe ist ferromagnetisch hexagonal. Bei Mn bewirkt die magnetische



Ordnung einen Phasenübergang und die antiferromagnetische hexagonale Konfiguration ist nur wenig stabiler als die antiferromagnetische quadratische. Lediglich bei Cr stabilisiert die antiferromagnetische Phase die quadratische Anordnung.

6.7.3 Gitterkonstanten und Magnetovolumeneffekt

Die Gleichgewichtsgitterkonstanten für die drei magnetischen Anordnungen sind in Tabelle (6.7) angegeben und in Abb. (6.13) graphisch dargestellt. Als Funktion der Kernladungszahl zeigt die Gitterkonstante im nichtmagnetischen Fall einen parabolischen Charakter. Dieses Verhalten spiegelt den Kohäsionsanteil aufgrund der Bandenergie der d -Elektronen wieder. Von Beginn der 3d-Reihe an wird das d -Band aufgefüllt. In der Mitte der 3d-Reihe ist das d -Band halbgefüllt. Hier liegt die maximale Kohäsionsenergie vor, weil alle bindenden Zustände besetzt sind, weshalb hier die kürzesten Bindungslängen auftreten. Bei weiterer Auffüllung des d -Bandes werden die antibindenden Zustände besetzt und die Kohäsionsenergie nimmt ab, während die Gitterkonstante zunimmt. Durch die Austauschspaltung sind Majoritäts- und Mi-

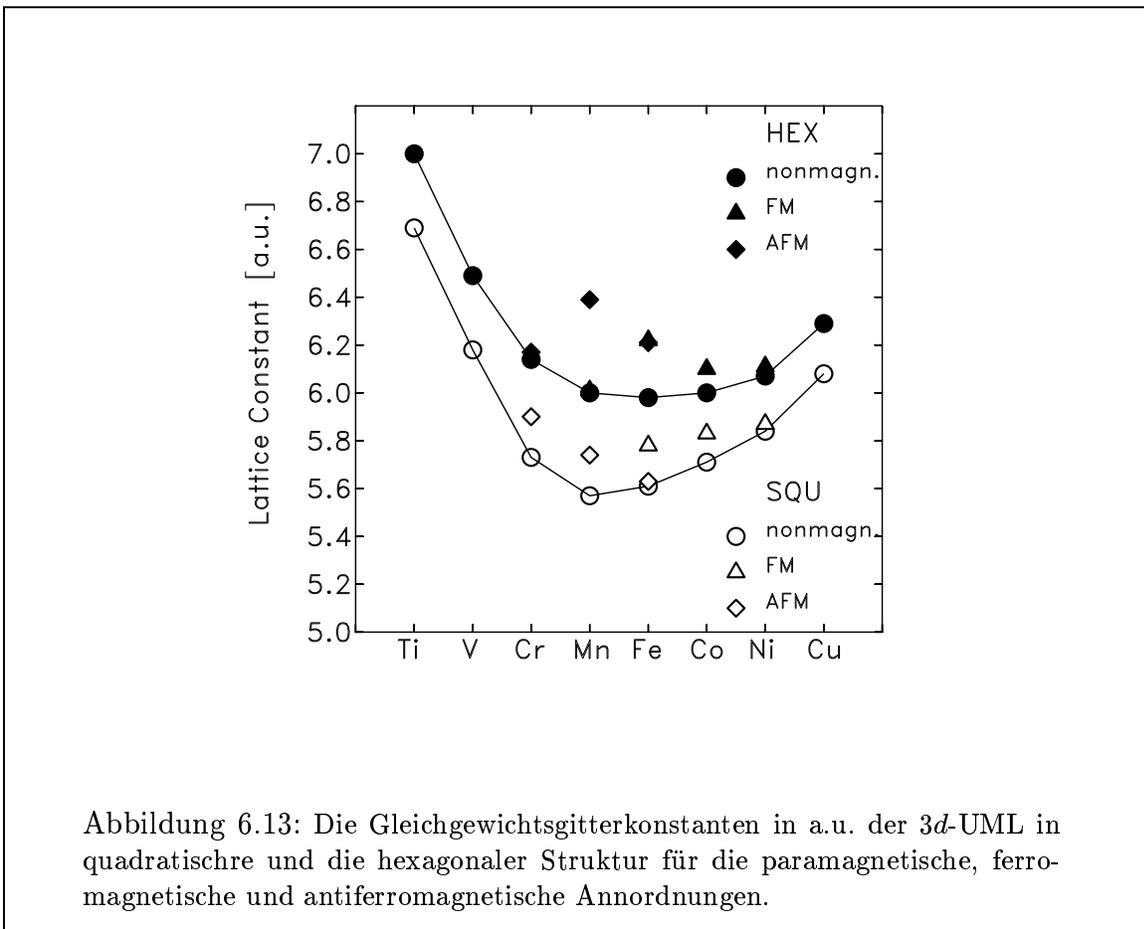


Abbildung 6.13: Die Gleichgewichtsgitterkonstanten in a.u. der 3d-UML in quadratischer und hexagonaler Struktur für die paramagnetische, ferromagnetische und antiferromagnetische Anordnungen.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
square								
$a_0^{NM} [a.u.]$	6.69	6.18	5.73	5.57	5.61	5.71	5.84	6.08
$a_0^{FM} [a.u.]$	-	-	-	-	5.78	5.83	5.87	-
$a_0^{AFM} [a.u.]$	-	-	5.90	5.74	5.63	-	-	-
hexagonal								
$a_0^{NM} [a.u.]$	7.00	6.49	6.14	6.00	5.98	6.00	6.07	6.29
$a_0^{FM} [a.u.]$	-	-	-	6.01	6.22	6.10	6.11	-
$a_0^{AFM} [a.u.]$	-	-	6.17	6.39	6.21	-	-	-

Tabelle 6.7: Die Gleichgewichtsgitterkonstanten in a.u. der 3d-UML-(100) und 3d-UML-(111).

notritätszustand nicht mehr entartet und man muß die Auffüllung der zwei d -Bänder getrennt betrachten. Somit führt der Magnetismus zu einem vom parabolischen Verlauf abweichenden Verhalten. Der Magnetovolumeneffekt zeigt sich am deutlichsten in der Mitte der 3d-Reihe: für Cr, Mn und Fe in der quadratischen Struktur beträgt er 6 %. Der maximale Effekt von 12 % tritt für die antiferromagnetische hexagonale

Phase von Mn auf.

Die Gleichgewichtsgitterkonstanten für die hexagonale Struktur sind stets größer als bei der quadratischen Struktur. Das Volumen der Einheitszelle ist allerdings für beide Strukturen ungefähr gleich. Aufgrund der geringeren Koordinationszahl ist die Bindungsenergie pro Bindung erhöht. Damit sind die Gleichgewichtsgitterkonstanten für die freitragenden Monolagen immer kleiner als die Gleichgewichtsgitterkonstanten für die idealen Kristalle.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen Struktur und Magnetismus von freitragenden $3d$ -Monolagen mit „ab-initio“-Verfahren untersucht. Die Berechnungen wurden mit Hilfe der FLAPW-Methode auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie in Lokaler Dichtenäherung durchgeführt. Dazu wurde das Programm in vier Aspekten erweitert:

- Verschiedene Parametrisierungen der Austausch- und Korrelationsenergie wurden eingebaut.
- Eine numerisch effizientere Beschreibung der nichtsphärischen Anteile des Austausch- und Korrelationspotentials in den „Muffin-Tin“-Kugeln wurde implementiert.
- Eine numerisch konsistente Berechnung der Gesamtenergie wurde implementiert, indem die gleiche Ladungsdichte bei der Bestimmung aller Beiträge zur Gesamtenergie benutzt wurde.
- Durch die Implementierung von Quasi-Newton-Verfahren wurde die Konvergenzgeschwindigkeit um einen Faktor 4 beschleunigt.

Die Ergebnisse von systematischen Berechnungen an freitragenden $3d$ -Monolagen mit (100)- und (111)-Orientierung wurden vorgestellt. Die Rechnungen umfassen für die quadratische und hexagonale Struktur drei verschiedene magnetische Konfigurationen: die nichtmagnetische und ferromagnetische $p(1 \times 1)$ -Phase und die antiferromagnetische $c(2 \times 2)$ -Phase.

Die magnetischen Momente für $3d$ -UML-Cu(100) wurden mit den Momenten von $3d$ -ML-Cu(100) und $3d$ -IL-Cu(100) [32] verglichen. In allen Fällen reduziert die $3d$ - $4s$ -Hybridisierung mit dem Cu-Substrat die magnetischen Momente. Dieser Effekt ist stärker in der Mitte der $3d$ -Reihe und kleiner für vollständig bzw. fast vollständig besetztes d -Band. Deswegen sind die Momente von Ni, Co und zum Teil Fe relativ unabhängig von der Umgebung. Die Analyse der Gesamtenergie zeigt, daß sich Fe, Co und Ni ferromagnetisch und Mn und Cr antiferromagnetisch auf dem Cu(100)-Substrat ordnen.

Die magnetischen Eigenschaften und die Gesamtenergie für $3d$ -UML, deren Atompositionen nach der Geometrie der Cu(100)- und der Cu(111)-Oberfläche fixiert sind, wurden ausführlich diskutiert. Unabhängig von der Orientierung werden die magnetischen Momente für freitragende Monolagen in erster Näherung von der ersten Hundschen Regel bestimmt. Aufgrund der größeren Koordinationszahl und die damit verbundene d -Bandverbreiterung sind die magnetischen Momente von $3d$ -UML-Cu(111) stets kleiner als die von $3d$ -UML-Cu(100). In der Gitterkonstante von Cu sind Ti und V nichtmagnetisch mit einer hexagonalen Struktur und Cr ist antiferromagnetisch mit einer quadratischen Struktur. Bei Mn, das sich im nichtmagnetischen Fall quadratisch ordnet, begünstigt die antiferromagnetische Phase die hexagonale Anordnung. Bei Fe, Co und Ni liegt die ferromagnetische hexagonale Konfiguration energetisch am tiefsten.

Die Analyse der Gitterrelaxation hat ergeben, daß in ihrem Grundzustand die freitragenden Monolagen von Ti und V hexagonal sind. Cr ist antiferromagnetisch und ist die einzige $3d$ -UML, bei der die quadratische Struktur im Grundzustand bevorzugt wird. Für Mn hängt die Struktur von der magnetischen Anordnung ab. Im nichtmagnetischen Fall ist Mn quadratisch, während es im antiferromagnetisch geordneten Grundzustand eine leichte Tendenz zur hexagonalen Anordnung zeigt. Dadurch ergibt sich im Falle von Mn eine magnetisch induzierte Strukturänderung. Bei Fe-, Co- und Ni-UML ist die ferromagnetische hexagonale Konfiguration am stabilsten. Die Ergebnisse sind in Tabelle (7.1) zusammengefaßt. Die Gleichgewichtsgitterkonstante

Ti	nichtmagnetisch	hexagonal
V	nichtmagnetisch	hexagonal
Cr	antiferromagn.	quadratisch
Mn	antiferromagn.	hexagonal
Fe	ferromagnetisch	hexagonal
Co	ferromagnetisch	hexagonal
Ni	ferromagnetisch	hexagonal

Tabelle 7.1: Die Grundzustandseigenschaften von $3d$ -UML.

von ultradünnen Filmen ohne Substrat ist wesentlich kleiner als die von Festkörpern. Die Folge davon ist, daß die magnetischen Momente im Gleichgewicht viel kleiner sind als zum Beispiel für die jeweilige Gitterkonstante des Volumenmaterials. Insofern geben die Ergebnisse für freitragende Monolagen einen ersten Einblick in den Magnetismus von kleinen Clustern und insbesondere in die Bedeutung des Gitterabstandes für ihr magnetisches Verhalten.

Hier muß erwähnt werden, daß bei freitragenden Monolagen die Bänder sehr schmal sind und die Koordinationszahl sehr klein ist. Diese Systeme sind nahe dem atomaren Limes, für den die lokale Dichtenäherung (LDA) der Dichtefunktionaltheorie an die Grenzen ihres Anwendungsbereichs stößt. Die vorgestellten Berechnungen werden mit der Gradientenkorrektur (GGA) der LDA wiederholt, die in jüngster Zeit in Kombination mit einer „full-potential“-Methode eine wesentliche Verbesserung für magnetische

Systeme vermuten läßt [67–69]. Außerdem erwarten wir, daß der antiferromagnetische Grundzustand, der im Falle der hexagonalen Struktur angenommen wurde, dem wahren Grundzustand zwar nahe kommt, daß aber dem eigentlichen Grundzustand eine nichtkollineare Spinkonfiguration entspricht. Diese Anordnung wollen wir in Zukunft untersuchen.

Die vorgestellten Ergebnisse haben Modellcharakter für das Rekonstruktionsverhalten von ultradünnen Filmen auf Edelmetallsubstraten. In einem nächsten Schritt soll das Substrat in einem „jellium“-Modell behandelt werden. Dadurch wird die Wechselwirkung mit dem Substrat berücksichtigt, der Einfluß seiner Struktur jedoch eliminiert. Damit hoffen wir, das Rekonstruktionsverhalten und den Einfluß des Magnetismus noch realistischer beschreiben zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [3] T. L. Loucks, *Augmented Plane Wave Method* (Benjamin, New York, 1967).
- [4] R. G. Parr und W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University, New York, 1989).
- [5] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B884 (1964).
- [6] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [7] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**,689 (1989).
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [9] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994).
- [10] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [11] A. J. Appelbaum and D. R. Hamann, Rev. Mod. Phys. **48**, 479 (1976).
- [12] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik* (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1983).
- [13] E. P. Wigner, Tran. Farad. Soc. **34**, 678 (1938).
- [14] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C. **4**, 2064 (1971).
- [15] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C. **5**, 1629 (1972).
- [16] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon, New York, 1978).
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**,566 (1980).
- [18] S. H. Vosko, L. Wilk and N. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).

- [19] A. MacDonald and S. Vosko, J. Phys. C. **12**, 2977 (1979).
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [21] W. J. Carr, Jr., Phys. Rev. **122**, 1437 (1961).
- [22] W. J. Carr and A. A. Maradudin, Phys. Rev. A **133**, 371 (1964).
- [23] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
- [24] P. Nozieres and D. Pines, *The Theory of Quantum Liquids I*, (Benjamin, New York, 1966).
- [25] M. Weinert and J. W. Davenport, Phys. Rev. B **45**, 13709 (1992).
- [26] M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982).
- [27] M. M. Valiev and G. W. Fernando, Phys. Rev B **52**, 10697 (1995).
- [28] H. Krakauer, M. Posternak, A. J. Freeman, Phys. Rev. B **19**, 1706 (1979).
- [29] H. Krakauer, M. Posternak, A. J. Freeman and D. D. Koelling, Phys. Rev. B **21**, 1706 (1980).
- [30] M. Weinert and S. Blügel, in: L. H. Bennett and R. E. Watson (Hrsg.), *Magnetic Multilayers* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [31] S. Blügel, *First Principles Calculations of the Electronic Structure of Magnetic Overlayers on Transition Metal Surfaces*, PhD thesis, RWTH Aachen (1988).
- [32] S. Blügel, *Groundstate Properties of Ultrathin Magnetic Films*, Habilitationsschrift, RWTH Aachen (1995).
- [33] D. G. Anderson, J. Assoc, Comput. Mach. **12**, 547 (1964).
- [34] C. G. Broyden, Math. comput. **19**, 577 (1965).
- [35] C. G. Broyden, Math. comput. **21**, 368 (1966).
- [36] K. B. Hathaway, H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **31**, 7603 (1985).
- [37] S. Blügel, D. Pescia, and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **39**, 1932 (1989).
- [38] C. S. Wang, B. M. Klein and H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. **54**, 1852 (1985).
- [39] S. Blügel, B. Drittler, R. Zeller, and P. H. Dederichs, Appl. Phys. A **49**, 547 (1989).
- [40] S. Blügel, Phys. Rev. Lett. **68**, 851 (1992).

- [41] M. Wuttig, Y. Gauthier, and S. Blügel, Phys. Rev. Lett. **70**, 3612 (1993).
- [42] S. Blügel, Phys. Rev. B **51**, 2025 (1995).
- [43] J. Redinger, S. Blügel, and R. Podloucky, Phys. Rev. B **51**, 13582 (1995).
- [44] R. Zeller, in: 24. IFF-Ferienkurs, KFA-Juelich 1993, S. 18.11.
- [45] S. Blügel, in: 24. IFF-Ferienkurs, KFA-Juelich 1993, S. 19.1.
- [46] K. Terakura, J. Phys. F**7**, 2773 (1977).
- [47] V. Heine, J. H. Samson, J. Phys. F**13**, 2155 (1983).
- [48] C. L. Fu, A. J. Freeman, and T. Oguchi, Phys. Rev. Lett. **54**, 2700 (1985).
- [49] E. Wimmer, J. Phys. F. **14**, 2613 (1984).
- [50] L. H. Tjeng, Y. U. Itzerda, P. Rudolf, F. Sette, C. T. Chen, J. Magn. Magn. Matter, **109**, 288 (1992).
- [51] M. A. Thompson and J. L. Erskine, Phys. Rev. B **26**, 6186 (1982).
- [52] C. Rau and S. Eichner, J. Magn. Magn. Matter, **35**, 25 (1983).
- [53] W. Clemens, T. Kachel, O. Rader, E. Vescovo, S. Blügel, C. Carbone and W. Eberhardt, Solid State Commun. **81**, 739 (1992).
- [54] W. Daum, C. Stuhlmann, and H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **60**, 2741 (1988).
- [55] J. Thomassen, F. May, B. Feldmann, M. Wuttig and H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **69**, 3831 (1992).
- [56] M. Wuttig and J. Thomassen, Surf. Sci. **282**, 237 (1993).
- [57] J. Giergel, J. Kirschner, J. Landgraf, J. Shen, and J. Wolkersdorf, Surf. Sci. **310**, 1 (1994).
- [58] J. Shen, J. Giergel, A. K. Schmid, J. Kirschner, Surf. Sci. **328**, 32 (1995).
- [59] T. Flores, M. Hansen and M. Wuttig, Surf. Sci. **279**, 251 (1992).
- [60] W. Ning, C. Kailai and W. Dingsheng, Phys. Rev. Lett. **56**, 2759 (1986).
- [61] E. Vescovo, O. Rader, J. Redinger, S. Blügel, and C. Carbone, Phys. Rev. B **51**, 12418 (1995).
- [62] S. Takizawa, Ph. D. thesis, University of Tokio, 1990.
- [63] Wir haben die Rechnung von Takizawa für einen Kupferkristall wiederholt und erhalten $a_{Cu} = 6.64 \text{ a.u.}$.

- [64] J. Redinger, private Mitteilung.
- [65] O. Gunnarsson, J. Phys. F: Met. Phys. **6**, 586 (1976).
- [66] J. F. Janak, Phys. Rev. B **16**, 255 (1977).
- [67] D. J. Singh, W. E. Pickett and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 11628 (1991).
- [68] T. C. Leung, C. T. Chan and B. N. Harmon, Phys. Rev. B **44**, 2923 (1991).
- [69] T. Asada, S. Blügel, Physica B, submitted.

Danksagung

Herrn Professor Dr. W. Eberhardt danke ich für die Möglichkeit, an seinem Institut diese Diplomarbeit erstellen zu dürfen, für die Unterstützung der Arbeit in allen Phasen und für die stete Unterstützung der gesamten Arbeitsgruppe für dieses Projekt.

Meinem Betreuer Herrn Dr. S. Blügel gilt mein besonderer Dank für die sehr interessante Themenstellung und die intensive Unterstützung dieser Arbeit. Die zahlreichen Diskussionen, in denen ich viel von seiner Erfahrung profitiert und dazugelernt habe, haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Univ. Doz. Dr. J. Redinger danke ich für die Ergebnisse für Cu-Monolagen, die er mir zur Verfügung gestellt hat und die der Ausgangspunkt für meine Berechnungen waren.

Herrn Dr. G. Bihlmayer danke ich für die freundschaftliche und produktive Zusammenarbeit.

Für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich auch bei Herrn P. Kurz und Herrn S. Heinze.

Herrn Dipl. Phys. K. Wildberger danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen sowie für die vielen motivierenden Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft selbst über Kontinente hinweg.

Herrn M. Sommer danke ich für die gründliche Durchsicht und die große Hilfe beim Fertigstellen dieser Arbeit.

Ohne sie namentlich aufzuzählen, möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Institute IEE und Theorie III für die Hilfsbereitschaft und für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Ein Großteil der Rechnungen wurden auf den CRAY X-MP Computern der KFA und des Höchstleistungsrechenzentrums (HLRZ) durchgeführt sowie auf dem CRAY T90 Computer im Rahmen des Projektes *Magnetismus, Struktur und elektronische Struktur von Oberflächen und ultradünnen Filmen*. Diese Arbeiten wurden unterstützt durch das BMBF im Rahmen des Verbundforschungsprojektes *Erforschung kondensierter Materie mit Synchrotronstrahlung*, Schwerpunkt *Zirkularpolarisierte Synchrotronstrahlung: Dichroismus, Magnetismus und Spinorientierung* und durch den VDI Verbundantrag im Rahmen des Förderprogrammes *Elektronische Korrelationen und Magnetismus*, Schwerpunkt *Austauschgekoppelte magnetische Multischichten für neuartige magnetische und magneto-optische Datenspeicher*.

Hiermit versichere ich, daß ich meine Diplomarbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die hier angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Jülich, den 1. Oktober 1996

