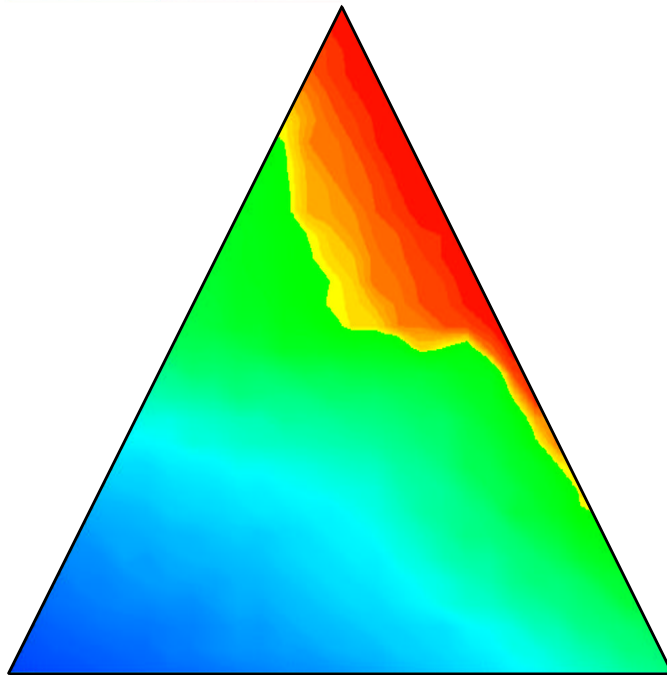

Ab-initio Betrachtungen zur
Elektronenstruktur und Statistischen
Mechanik von mehrkomponentigen
intermetallischen Systemen am Beispiel
Ni-Fe-Al

Frank Lechermann



Ab-initio Betrachtungen zur Elektronenstruktur und Statistischen Mechanik von mehrkomponentigen intermetallischen Systemen am Beispiel Ni-Fe-Al

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

FRANK LECHERMANN

geboren in Esslingen am Neckar

Hauptberichter:	Prof. Dr. M. Fähnle
Mitberichter:	Prof. Dr. G. Mahler
Tag der Einreichung:	07.10.03
Tag der mündlichen Prüfung:	19.11.03

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG
STUTTGART
2003

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I $T=0$: Materialsysteme im Grundzustand	5
1 Theorie und Werkzeug	7
1.1 Das elektronische Vielteilchenproblem	7
1.1.1 Wellenfunktionen	9
1.1.2 Greensche Funktionen	14
1.2 Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie (DFT)	20
1.3 Austausch-Korrelationsfunktionale in der DFT	26
1.3.1 Die Lokale (Spin)Dichtenäherung (L(S)DA)	28
1.3.2 Die Verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA)	30
1.3.3 Aktuelle Entwicklungen	32
1.4 Lokale und itinerante Zustände	34
1.4.1 Die Stoner-Theorie	35
1.4.2 Systeme bei fraktionaler Elektronenzahl	36
1.4.3 Das Hubbard-Modell	38
1.4.4 Einbindung lokaler Korrelationen in die LDA: LDA+U	40
1.5 Das "mixed-basis"-Pseudopotenzialprogramm	52
1.5.1 Grundlagen	52
1.5.2 Programmsteckbrief	56
1.5.3 Erweiterungen	59
1.6 Cluster-Entwicklung (CE)	72
1.6.1 Grundlagen	72
1.6.2 Ausführung	75

2	Das Ni-Fe-Al System	78
2.1	Allgemeine Vorbemerkungen	79
2.1.1	Technisches	79
2.1.2	Bildungsenergie	80
2.2	Die Elemente	82
2.2.1	Nickel (Ni)	82
2.2.2	Eisen (Fe)	88
2.2.3	Aluminium (Al)	98
2.3	Cluster-Entwicklungen	102
2.3.1	Tetraeder-Näherung	102
2.3.2	Pentaeder-Näherung	113
2.3.3	Grundzustandssuche	114
2.4	Ni-Fe	118
2.4.1	L1 ₂ -Ni ₃ Fe	120
2.5	Ni-Al	122
2.5.1	B2-NiAl	125
2.6	Fe-Al	127
2.6.1	B2-FeAl	129
2.6.2	Fe ₃ Al	141
2.7	Ni-Fe-Al	152
2.7.1	NiFeAl ₂	158
II	$T \neq 0$: Statistische Mechanik von Materialsystemen	165
3	Theorie und Werkzeug	167
3.1	Thermodynamische Grundlagen	168
3.2	Zentrale Größen der Statistischen Mechanik	172
3.3	Cluster-Variationsmethode (CVM)	175
3.3.1	Natural Iteration Method (NIM)	179
3.4	Ab-initio Statistische Mechanik	185
4	Das Ni-Fe-Al System	189
4.1	Vorbemerkungen	190
4.2	Die binären Systeme	191

4.2.1	Ni-Fe	191
4.2.2	Ni-Al	194
4.2.3	Fe-Al	210
4.3	Das ternäre System	213
Zusammenfassung		219
Summary		224
A Zu LDA+U		231
A.1	Grenzfall diagonale orbitale Dichtematrix	231
A.2	MBPP-Implementierung: Rechnungen zu NiO	232
B Pseudopotenziale für Ni, Fe und Al		241
C Ausgewählte Kristallstrukturen		244
C.1	bcc-Gitter	244
C.1.1	Binär	244
C.1.2	Ternär	245
C.2	fcc-Gitter	246
C.2.1	Binär	246
C.2.2	Ternär	246
C.3	sc-Gitter	247
C.3.1	Binär	247
C.3.2	Ternär	247
C.4	Weitere Strukturen	247
C.4.1	Binär	247
D Zur CE und CVM		249
D.1	Möbius-Transformation	249
D.2	ECIs in Pentaeder-Näherung für Ni-Fe-Al	252

Einleitung

Die physikalische Beschreibung realer Materialsysteme stellt auf jeder relevanten Energie- und Längenskala ein Vielteilchenproblem dar. Am Anfang steht das einzelne Atom mit dem gebundenen System wechselwirkender Elektronen. Diesem folgt auf der nächsten Ebene das Molekül mit den zusätzlichen Freiheitsgraden des Kerngerüsts. Daraus bilden sich dann auf einer letzten Stufe die eigentlichen Materialsysteme, aufgespalten nach den natürlichen Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig, heraus. Selbst in deren kontinuumstheoretischen Behandlung gehen Materialparameter ein, welche eine direkte Folge des zugrundeliegenden Vielteilchencharakters sind.

In dieser Hierarchie nimmt der Festkörper sowohl in der Theorie als auch in der Anwendung eine gewisse Sonderstellung ein. So setzt dieser physikalisch nicht notgedrungen eine molekulare Vorstufe voraus, sondern kann vielmehr als ein neuartiges Konglomerat aus gebundenen Elektronen und Kernen von makroskopischer Dimension verstanden werden. Dabei sind es gerade die in Flüssigkeiten und Gasen zumeist fehlenden weitreichenden Korrelationen zwischen den mikroskopischen Teilchen in diesem Makroobjekt, die Anlaß zu faszinierenden Vielteilcheneffekten geben.

Doch auch in der industriellen Anwendung bilden die vielfältig eingesetzten festen Werkstoffe in wahrstem Sinne des Wortes das Gerüst des technologischen Fortschritts. Immer neue, erhöhte Anforderungen werden diesbezüglich an zukünftige Materialien gestellt. Auf der einen Seite erfordern beispielsweise Hochleistungsanwendungen eine ständige Steigerung klassischer Materialkenngrößen wie etwa Härte, Zugfestigkeit oder chemische Resistenz bei einhergehender einfacher Bearbeitbarkeit im Produktionsprozess. Andererseits bedingen aktuelle Entwicklungen in den Bereichen der Computertechnologie sowie der Mikro- und Nanomechanik mitunter ganz neuartige Herausforderungen für die angewandte Materialforschung.

In dem Spannungsfeld zwischen festkörperphysikalischer Grundlagenforschung und tech-

nologischer Anwendung ist die ab-initio Modellierung der realen kondensierten Materie angesiedelt. Diese hat es sich zur Aufgabe gemacht, auf die physikalischen Eigenschaften von Stoffen parameterfrei, also ohne experimentelle Information, allein aus der Kenntnis der konstituierenden Elemente, zu schließen. Daher muss sich dieser Zweig der theoretischen Festkörperphysik in verstärktem Maße an der Beschreibbarkeit und Vorhersagbarkeit technologisch relevanter Materialkenngrößen messen lassen.

Seit den Anfangszeiten der Generierung derartiger Beschreibungsszenarien, repräsentiert etwa durch Arbeiten von Hume-Rothery [1], Miedema [2] oder Meijering [3,4], die mit einfachen, oft noch heuristischen Argumenten versuchten, physikalische (Bindungs)Tendenzen in Festkörpersystemen qualitativ zu begründen und nachzuvollziehen, hat sich vieles getan. Zur semiquantitativen Darstellung entsprechender Systemeigenschaften wird heutzutage mit der Unterstützung von Hochleistungsrechnern in ab-initio Schemata der Bogen von der Behandlung der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung bis hin zur einer allgemeinen statistischen Ensemblebeschreibung gespannt. Neben aktiver Forschung an verbesserten Näherungsverfahren zu diesen theoretischen Grundfesten erfordert die Bewältigung der Aufgabenstellung daher in jedem Fall auch eine stetige Implementierungsarbeit zur Erstellung effizienter und leistungsstarker Computerprogrammcodes, die die erarbeiteten Verbesserungen numerisch auswerten.

Essentiell zur Durchführung einer kompletten ab-initio Modellierung für ein gegebenes Materialsystem sind zwei Dinge. Erstens muss ein Detailverständnis des möglichen Grundzustandsverhaltens bei $T=0$ sowie der Thermodynamik bei endlicher Temperatur erarbeitet werden, was die Beherrschung unterschiedlicher physikalischer Theorien und Formalismen voraussetzt. Desweiteren muss ein besonderes Augenmerk auf die Schnittstellen zwischen diesen Theoriekomplexen gelegt werden, weil diese zumeist die entscheidenden Glieder in der Modellierungskette repräsentieren.

Als Materialsystem zur Darstellung einer solchen Modellierung wurde in der vorliegenden Arbeit das ternäre Festkörpersystem Ni-Fe-Al ausgewählt. Dieses ist sowohl von einem theoretisch physikalischen als auch von einem anwendungsbezogenen technologischen Standpunkt aus interessant.

Das intermetallische Ni-Fe-Al System stellt eine Kombination aus einem einfachen Metall, Aluminium, mit Übergangselementen, Nickel und Eisen, dar. Während Aluminium itinerante $3s$ - und $3p$ -Elektronen in der Valenz besitzt, weisen Nickel und Eisen mit ihren teilgefüllten $3d$ -Orbitalen darüberhinaus partiell lokalen elektronischen Charakter auf.

Die unterschiedliche Elektronenstruktur dieser Vertreter aus verschiedenen Metallgruppen lässt ein vielschichtiges Bindungsverhalten vermuten. Außerdem gehören Nickel und Eisen zu den ferromagnetischen Elementen, was die zusätzliche Frage nach dem Einfluss des Magnetismus in diesem ternären System aufwirft. Schlussendlich ist die Komplexität eines ternären Systems zwar deutlich größer als die der zumeist in solchen Modellierungen behandelten binären Systeme, jedoch soll in dieser Arbeit gerade gezeigt werden, dass der Formalismus im Prinzip für beliebige mehrkomponentige Systeme durchführbar ist und nicht auf das Binäre beschränkt ist. Diese Flexibilität ist speziell hinsichtlich der industriellen Anwendung wichtig, da meist eine höhere Zahl von Legierungselementen erforderlich ist, um erwünschte Materialeigenschaften zu Tage treten zu lassen.

Die binären Aluminidsysteme Ni-Al und Fe-Al bergen geordnete Strukturen, welche vielversprechende Kandidaten für Hochleistungsanwendungen in unwirtschaftlichen Einsatzbereichen, d.h. bei hohen Temperaturen oder chemisch aggressiver Umgebung, sind [5]. So weisen die Strukturen NiAl und Ni₃Al hohe Schmelzpunkte bei geringer Dichte und chemischer Beständigkeit gegenüber Oxidation oder allgemeiner Korrosion auf. NiAl besitzt zudem eine ausgesprochen hohe thermische Leitfähigkeit und Ni₃Al eine hohe Festigkeit. Allerdings ist ein gravierender Nachteil beider Verbindungen deren Sprödigkeit, was die Bearbeitung dieser Materialien sehr schwierig macht. Allgemein ähnliche Aussagen lassen sich für die hochgeordneten Verbindungen im Fe-Al System machen. Dort kommt außerdem mit Fe₃Al eine Phase hinzu, die eine hohe Permeabilität zeigt und daher für weichmagnetische Anwendungen in Frage kommt.

Die nachteilige Sprödigkeit der binären Aluminidverbindungen lässt sich nun durch ternäre Zusätze deutlich reduzieren. Herausragend ist hierbei der Effekt von kleinen Mengen Bor in Ni₃Al. Ebenso lassen sich die mechanischen Eigenschaften von FeAl stark durch ausgewählte ternäre Additionen beeinflussen. Im Fall von NiAl führen nun geringe Fe-Zusätze zu einer deutlichen Erhöhung der Duktilität [6]. Neben diesen Substitutionsmechanismen kann auch die Zähigkeit von NiAl durch das Legieren mit anderen Phasen, wiederum zum Beispiel mit bcc-Fe, erhöht werden.

Besonders diese letzten Bemerkungen haben das Interesse auf das ternäre Ni-Fe-Al System gelenkt, das mit Ni₃Fe desweiteren eine, diesmal sehr duktile, hochpermeable ferromagnetische Struktur bereithält, die als Permalloy Verwendung findet. Ternäre Phasen aus diesem intermetallischen System könnten die Stärken der binären Aluminidverbindungen in den mechanischen Eigenschaften aufweisen, ohne deren bekannten Schwächen zu zeigen. Leider sind experimentelle und theoretische Untersuchungen zu diesem wichtigen übergeordneten

System bisher nur spärlich in der Literatur vertreten.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil werden Betrachtungen zur Physik im Grundzustand und im zweiten Teil solche bei $T \neq 0$ angestellt. Beide Teile beginnen jeweils mit den Erörterungen der zugrundeliegenden ab-initio Theorien. Im Grundzustandsteil folgt daraufhin eine Einführung in das verwendete Computerprogramm zur Untersuchung der Elektronenstruktur realer Systeme, dem "mixed-basis"-Pseudopotenzialprogramm. Dabei wird auch auf die in der vorliegenden Arbeit getätigten Erweiterungen dieses Programmes eingegangen. Der Theorieteil schließt mit der Darstellung der ersten "Schnittstelle" in der ab-initio Modellierung, der Cluster-Entwicklung. Nach diesen grundlegenden Erörterungen folgt in dem ersten Ergebniskapitel die Diskussion der bei verschwindender Temperatur gewonnenen Resultate für die Elemente Ni, Fe und Al, die binären Systeme Ni-Fe, Ni-Al und Fe-Al sowie für das ternäre Ni-Fe-Al. Neben reinen elektronentheoretischen Gesichtspunkten ist auch das Ordnungsverhalten in den binären Systemen und dem ternären System Gegenstand dieses Kapitels. Es werden die Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen aufgezeigt und Erfolge sowie Probleme in der ab-initio Modellierung deutlich gemacht.

Die rein theoretischen Darstellungen des zweiten Teils zur Thermodynamik und Statistischen Mechanik fallen etwas knapper aus als die zum Grundstandsverhalten im ersten Teil. Das Hauptgewicht dieser Arbeit liegt auf dem Verständnis der Physik mehrkomponentiger Systeme bei $T=0$. Nach einer Erinnerung an die theoretischen Grundkonzepte mit Fokussierung auf die konkreten Fragestellungen folgt eine Darstellung der Cluster-Variationsmethode als eine Möglichkeit zur effizienten Beschreibung des statistischen Ensembles. Ein explizite numerische Realisierung dieses statistischen Verfahrens wird mit der Natural Iteration Method im Anschluss daran vorgestellt. Wie bereits im ersten Teil folgen auf dieses Theoriekapitel dann die Ergebnisse zu Ni-Fe-Al, diesmal eben bei endlicher Temperatur. Im Vordergrund stehen die Phasendiagramme des ternären Systems und dessen binären Subsysteme. Ein spezieller Abschnitt widmet sich auch der Berücksichtigung von Leerstellen im System Ni-Al.

Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und einer abschließenden Beurteilung dieser umfassenden ab-initio Modellierung.

Teil I

$T=0$: Materialsysteme im Grundzustand

Kapitel 1

Theorie und Werkzeug

Dieses erste Kapitel zu den Betrachtungen bei verschwindender Temperatur lässt sich thematisch in drei Teile gliedern. Im ersten Teil sollen die mitunter verschiedenen Sichtweisen und theoretischen Formalismen zur Beschreibung eines quantenmechanischen Vielteilchensystems, in Gestalt eines Festkörpers mit gegebener Konzentration der konstituierenden Elemente, umrissen werden. Obwohl nicht sämtliche der vorgestellten Herangehensweisen im Rahmen dieser Arbeit auch zum Einsatz gekommen sind, erscheint eine solche umfassendere Darstellung der theoretischen Grundlagen zur besseren Einordnung der Qualität und Aussagekraft der erzielten Resultate sinnvoll.

Der zweite Teil dient dann der spezielleren Beschreibung des verwendeten elektronentheoretischen Computerprogrammes zur ab-initio Untersuchung von Grundzustandseigenschaften. Dieses wurde über die Jahre in der Theoriegruppe von Prof. Föhnle in Stuttgart entwickelt und erfuhr im Verlauf dieser Arbeit einige wichtige Erweiterungen.

Im dritten und letzten Teil soll dann noch gezeigt werden, wie sich mit der Cluster-Entwicklung, einem mathematisch rigorosen Formalismus, aus für feste Konzentrationen gewonnenen Resultaten in effizienter Weise Ergebnisse in prinzipiell gleicher Güte für beliebige Zusammensetzungen bestimmen lassen.

1.1 Das elektronische Vielteilchenproblem

Ein realer Festkörper stellt auf mikroskopischer Skala, ebenso wie bereits ein einfaches Atom oder Molekül, ein quantenmechanisches Vielteilchensystem dar. Im Grundzustand, also bei verschwindender Temperatur und ohne äußere Störung, ist das System in einem reinen Zustand, und die gesamte Information ist in der zu diesem Zustand gehörenden Viel-

teilchenwellenfunktion Φ enthalten. Letztere ist Lösung einer der grundlegenden Problemstellungen der nichtrelativistischen Vielteilchenphysik, der zeitunabhängigen Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung. In Dirac-Schreibweise lautet diese:

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E_0|\Phi\rangle \quad . \quad (1.1)$$

Dabei entspricht E_0 der Grundzustandsenergie, und \hat{H} ist der Hamilton-Operator des Vielteilchensystems in 1. Quantisierung, mit folgender Gestalt in Ortsdarstellung:

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\sum_{\alpha}^{N_K} \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}}_{=\mathcal{T}_K + \mathcal{V}_{KK} = \mathcal{H}_K} - \underbrace{\sum_{\alpha i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}}_{=\mathcal{V}_{Ke}} - \underbrace{\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{=\mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} = \mathcal{H}_e} \quad . \quad (1.2)$$

Die Gliederung des Gesamtoperators \mathcal{H} in einen Anteil \mathcal{H}_K , welcher die kinetische Energie und die Coulomb-Wechselwirkung der N_K Atomkerne beschreibt, in \mathcal{H}_e , welcher die kinetische Energie und die Coulomb-Wechselwirkung der N_e Elektronen beschreibt, und einen Operator \mathcal{V}_{Ke} , der die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Subsystemen wiedergibt, wird sich im Folgenden als sinnvoll erweisen.

Die Wellenfunktion Φ zum Zustand $|\Phi\rangle$ ist eine Funktion der Orts- und Spinkoordinaten sämtlicher Kerne ($\mathbf{X}_{\alpha} = (\mathbf{R}_{\alpha}, S_{\alpha})$) und sämtlicher Elektronen ($\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$):

$$\Phi = \Phi(\{\mathbf{X}_{\alpha}\}, \{\mathbf{x}_i\}) \quad . \quad (1.3)$$

Die sogenannte *Born-Oppenheimer-Näherung* [7], oder auch *adiabatische Näherung*, ist nun ein erster wichtiger Schritt zur Behandlung von Gleichung (1.1). Diese Näherung, welche für viele interessierenden Fragestellungen adäquat ist, besagt, dass aufgrund der großen Massendifferenz zwischen den Rumpfkernen und den frei beweglichen Elektronen sich letztere für jede instantane Konfiguration des Gittergerüsts in einem stationären Zustand befinden. Demnach ist für die Vielteilchenwellenfunktion ein Produktansatz möglich. So kann von der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung eine Gleichung für den rein elektronischen Anteil absepariert werden, in der die Kerngrößen nurmehr als feste Parameter eingehen:

$$\Phi(\{\mathbf{X}_{\alpha}\}, \{\mathbf{x}_i\}) = \Xi(\{\mathbf{X}_{\alpha}\}) \Psi(\{\mathbf{x}_i\}) \quad (1.4)$$

$$\stackrel{(1.1)}{\Rightarrow} \mathcal{H}^{elec}(\{\mathbf{X}_{\alpha}\}) \Psi(\{\mathbf{x}_i\}) = E_0^e(\{\mathbf{X}_{\alpha}\}) \Psi(\{\mathbf{x}_i\}) \quad . \quad (1.5)$$

Der Hamilton-Operator $\mathcal{H}^{elec}(\{\mathbf{X}_{\alpha}\})$ beinhaltet jetzt lediglich \mathcal{H}_e und \mathcal{V}_{Ke} . Die resultierende Schrödinger-Gleichung für das Elektronensystem lautet dann

$$[\mathcal{V}_{Ke}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}, \{\mathbf{r}_i\}) + \mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}_i\})] \Psi(\{\mathbf{x}_i\}) = E_0^e(\{\mathbf{X}_{\alpha}\}) \Psi(\{\mathbf{x}_i\}) \quad . \quad (1.6)$$

Die zu (1.5) analoge Gleichung für Ξ wird bei der Berechnung von Phononen, also Gitterschwingungen, wichtig, was aber an dieser Stelle nicht weiterverfolgt werden soll.

Selbst bei Kenntnis sämtlich relevanter Kerngrößen $\{\mathbf{X}_\alpha\}$ im Grundzustand¹, stellt die Lösung von Gleichung (1.6) immer noch ein schwerwiegendes Problem dar, da die Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(\{\mathbf{x}_i\})$ in komplizierter Weise von den N_e Orts- und Spinkoordinaten abhängt. Methodisch lassen sich prinzipiell zwei Behandlungsweisen zur Lösung unterscheiden.

Die erste zielt darauf ab, direkte Darstellungen für $\Psi(\{\mathbf{x}_i\})$ zu finden. Vor allem bei Systemen mit wenig Elektronen erscheint ein solcher Ansatz noch hoffnungsvoll, weshalb diese Herangehensweise vor allem bei der Behandlung einzelner Atome oder Moleküle, z.B. in der Quantenchemie, praktiziert wird. Die zweite Sparte, welche für Festkörper, oder allgemeiner Systeme mit einer großen Zahl von Elektronen und geringer Symmetrie, die sinnvollere ist, versucht, die Lösung von Gleichung (1.6) über die Darstellung geeigneter "Korrelationsfunktionen" des Systems zu bestimmen. Diese Vorgehensweise ist analog zu der in der statistischen Mechanik, wo es meist auch unmöglich ist, die statistische Dichtematrix eines wechselwirkenden Systems zu bestimmen. Dort gilt aber, dass sämtliche n -Punkt-Korrelationsfunktionen zusammen ebenso die gesamte Information des Systems bereithalten wie die Dichtematrix. Der gleiche Zusammenhang besteht zwischen den n -Punkt-Greenschen Funktionen und der Vielteilchenwellenfunktion eines elektronischen Systems im Grundzustand.

Diese beiden unterschiedlichen Ansätze zur Beschreibung der Elektronenstruktur in der adiabatischen Näherung sollen in den beiden folgenden Abschnitten etwas detaillierter dargestellt werden.

1.1.1 Wellenfunktionen

Der einfachste Möglichkeit, die elektronische Vielteilchenteilchenwellenfunktion näherungsweise darzustellen, ist durch einen Produktansatz gegeben:

$$\Psi(\{\mathbf{x}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \varphi_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e}) \quad , \quad (1.7)$$

¹Die Spin-Spin-WW zwischen den Kernen ist in Festkörpern gemeinhin irrelevant und die Hyperfein-WW in den hier interessierenden Fragestellungen vernachlässigbar. Deshalb soll im Weiteren $\{\mathbf{X}_\alpha\}$ durch $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ ersetzt werden.

wobei die $\varphi(\mathbf{x}_i)$ Einteilchenwellenfunktionen der Elektronen im Grundzustand beschreiben. Da allgemein im Grundzustand die Energie des Elektronensystems minimal wird,

$$E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \langle \Psi | \hat{H}^{elec} | \Psi \rangle = \min. \quad , \quad (1.8)$$

können die Einteilchenwellenfunktionen über ein Variationsverfahren bestimmt werden. Dieses mündet in N_e Einelektronengleichungen, die über folgendes effektive Potenzial für jedes einzelne Elektron gekoppelt sind:

$$V_i^H(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int d^3 r_j \frac{e^2 |\varphi_j(\mathbf{x}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{V}_{ee}^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_i V_i^H(\mathbf{r}_i) \quad . \quad (1.9)$$

Selbstkonsistente Lösungen jener Gleichungen führen schließlich auf die sogenannte *Hartree-Näherung* [8], daher der Index 'H', der Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(\{\mathbf{x}_i\})$.

Zwei Anmerkungen sind hierzu wichtig. Zum einen liefern die N_e Hartree-Gleichungen natürlich jeweils einen kompletten Satz von Lösungen, welche jedoch nicht als angeregte Zustände der einzelnen Elektronen verstanden werden dürfen. Dies liegt daran, dass für einen höheren Zustand die Änderung im Hartree-Potenzial (1.9) durch die Modifikation der anderen Zustände, eben durch das Befördern des betrachteten Elektrons in diesen höheren Zustand, unberücksichtigt bleibt. Dieses Relaxationsphänomen ist essentiell in wechselwirkenden Elektronensystemen. So sind dort die höheren Zustände nicht einfach durch die Änderung von Einteilchenzuständen gegeben, sondern zusätzlich durch die Reaktion des Systems als Ganzes.

Desweiteren berücksichtigt der Hartree-Ansatz (1.7) nicht den antisymmetrischen Charakter der wahren Vielteilchenwellenfunktion und genügt somit nicht dem Pauli-Prinzip [9], welches in expliziten Rechnungen daher lediglich durch die Einfachbesetzung eines elektronischen Zustands behelfsmäßig erfüllt werden kann.

Das schwerwiegende Handicap der Verletzung des Pauli-Prinzips kann dadurch aufgehoben werden, dass anstatt eines einfachen Produkts eine Slater-Determinante, aufgebaut aus Einteilchenwellenfunktionen, für $\Psi(\{\mathbf{x}_i\})$ angesetzt wird:

$$\Psi(\{\mathbf{x}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad . \quad (1.10)$$

Die damit durchgeführte Ritzsche Minimierung der elektronischen Energie liefert die sogenannte *Hartree-Fock-(HF)-Näherung* [10]. Die zu den Hartree-Gleichungen analogen

Hartree-Fock-Gleichungen weisen jetzt zusätzlich zum Hartree-Potenzial V^H ein weiteres, spinabhängiges, nichtlokales Potenzial V^{HF} auf:

$$\begin{aligned} V_i^{HF}(\mathbf{x}_i)\varphi_i(\mathbf{x}_i) &= \int d^3r_j V^{HF}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)\varphi_i(\mathbf{x}_j) \\ &= \int d^3r_j \sum_{j \neq i} \frac{-e^2 \varphi_j^*(\mathbf{x}_j)\varphi_i(\mathbf{x}_j)\varphi_j(\mathbf{x}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \delta_{s_i s_j} \quad . \end{aligned} \quad (1.11)$$

Der durch (1.11) beschriebene Energieterm führt anschaulich gesprochen dazu, dass sich Elektronen mit gleichem Spin aus dem Weg gehen. Deshalb wird dieser Term auch *Austauschterm* genannt.

An dieser Stelle sei auf ein wichtiges Detail hingewiesen. Sowohl in Gleichung (1.9) also auch in (1.11) läuft die Summe über $j=1, N_e$, mit der Einschränkung $j \neq i$, um die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst auszuschließen. Diese Einschränkung ist jedoch in der Hartree-Fock-Näherung eigentlich nicht notwendig, da für diesen Fall Hartree-Term und Austauschterm gleich groß sind und sich gegenseitig wegheben. Das Problem der sogenannten *self-interaction*, dass gerade vielen modernen Methoden zur Aufklärung der Elektronenstruktur inhärent ist, wird also in der HF-Näherung elegant gelöst.

Die auf der HF-Näherung basierenden Methoden finden im Gegensatz zur unzureichenden Hartree-Näherung weiterhin in der Quantenchemie ihre Anwendung. Die entsprechenden Rechnungen skalieren formal mit $O(m^4)$, wobei m für die Größe des betrachteten Systems steht². Im Bereich der Festkörperphysik ist die HF-Näherung wegen ihres nichtlokalen Charakters numerisch schwer zu handhaben und deshalb nur in seltenen Fällen praktikabel.

Hinzu kommt ein weiteres grundlegendes Problem bei der Anwendung auf den Festkörper. So kommt es in HF-Näherung innerhalb des Sommerfeld-Modells der Metalle³ bei der Fermi-Energie zu einer logarithmischen Divergenz in der Ableitung der Einteilchenenergien nach dem Wellenvektor \mathbf{k} .

Diese unphysikalische Singularität kann durch die Einführung eines gescreenten Coulomb-Potenzials vermieden werden. Umgemünzt auf die Vielteilchenwellenfunktion bedeutet dies, dass neben der Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung weitere Effekte in die Struktur von $\Psi(\{\mathbf{x}_i\})$ aufgenommen werden müssen, die zu einer Abweichung von einer simplen Slater-Determinante führen. Diese Effekte werden unter dem schlichten Begriff *Korrelation* zusammengefasst und müssen prinzipiell natürlich auch bei Atomen bzw. Molekülen

²Beispielsweise charakterisiert durch die Zahl der Elektronen.

³In diesem einfachen Modell arbeitet man mit freien Elektronen, d.h. in HF-Näherung wirkt lediglich das Austauschpotenzial \mathcal{V}^{HF} .

berücksichtigt werden. Löwdin [11] definierte die Korrelationsenergie im HF-Schema als die Differenz zwischen der exakten Grundzustandsenergie und der HF-Energie:

$$E_c^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad . \quad (1.12)$$

Da E_{HF} über ein Variationsverfahren bestimmt wird und sowohl E_0 als auch E_{HF} negativ sind, ist E_c^{HF} ebenfalls eine negative Größe.

Austausch und Korrelation bedingen in der Umgebung eines einzelnen Elektrons anschaulich eine Abnahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit anderer Elektronen. Diese Tatsache liefert einen anderen Zugang zur besseren Untersuchung dieser beiden schwer zu fassenden Effekte. Verbunden hiermit ist die Paarwahrscheinlichkeit

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N_e(N_e - 1) \sum_{s_3} \cdots \sum_{s_{N_e}} \int \cdots \int d^3r_3 \cdots d^3r_{N_e} |\Psi(\{\mathbf{x}_i\})|^2 \quad (1.13)$$

als wichtige Größe. Diese gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit zwei Elektronen mit Spin s_1 und s_2 gleichzeitig in zwei Volumenelementen d^3r_1 und d^3r_2 zu finden sind, während die anderen $N_e - 2$ Elektronen sich an beliebigen Orten mit beliebigem Spin befinden. Wie sich leicht zeigen lässt, gilt

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0 \quad , \quad (1.14)$$

worin sich wiederum das Pauli-Prinzip widerspiegelt. Ersetzt man $\Psi(\{\mathbf{x}_i\})$ in (1.13) im HF-Sinne durch eine einzelne Slater-Determinante, so ergibt sich

$$\rho_2^{HF, s_1 \neq s_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \quad . \quad (1.15)$$

Für Elektronen mit antiparallelem Spin ist in HF-Näherung also die Paarwahrscheinlichkeit identisch mit dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten. Demnach sind die Elektronen in diesem Fall vollständig unkorreliert.

Eine zentrale Größe in der Behandlung von Austausch und Korrelation, also der reinen Vielteilcheneffekte, ist nun das sogenannte *Austausch-Korrelationsloch* h_{xc} , welches folgendermaßen definiert ist:

$$h_{xc}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \equiv \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) \quad . \quad (1.16)$$

Der Bruch in (1.16) beschreibt die bedingte Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an \mathbf{x}_2 im Orts-Spin-Raum zu finden, wenn sich bereits eines an der Position \mathbf{x}_1 befindet. Demzufolge gibt das Austausch-Korrelationsloch gerade die, meist negative, Differenz zwischen der

korrelierten und der unkorrelierten Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Umgebung eines Elektrons wieder. Eine wichtige Eigenschaft von h_{xc} ist

$$\sum_{s_2} \int d^3r_2 h_{xc}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -1 \quad , \quad (1.17)$$

d.h. das Austausch-Korrelationsloch enthält gerade die Ladung eines Elektrons. Es sei weiter angemerkt, dass oftmals h_{xc} in ein Austausch- und Korrelationsloch aufgeteilt wird, um diese beiden Vielteilcheneffekte getrennt voneinander angehen zu können. Physikalische Bedeutung hat jedoch lediglich das gesamte Loch. Dessen Gestalt bestimmt den Vielteilchencharakter des Systems, und die Modellierung desselben ist Gegenstand einer Vielzahl theoretischer Anstrengungen.

Nach diesem kleinen Einschub zu einer möglichen Betrachtungsweise von Austausch und Korrelation, sollen zum Abschluss noch kurz die aktuellen Methoden zur Beschreibung der Vielteilchenwellenfunktion erwähnt werden, welche, wie bereits schon angeführt, zu meist in der Quantenchemie beheimatet sind. Die heutzutage am häufigsten verwendeten Methoden, um über die HF-Näherung hinauszugehen und elektronische Korrelationen mitzunehmen, basieren auf der sogenannten *configuration interaction (CI)* [12,11]. Dort wird allgemein versucht, die Vielteilchenwellenfunktion durch eine Linearkombination mehrerer Slater-Determinanten, welche auch angeregte Zustände repräsentieren, darzustellen. Auch die CI lässt sich als Variationsverfahren formulieren. Neben dem enormen Aufwand der CI-Methoden ist aber auch die Tatsache problematisch, dass diese für Systeme unterschiedlicher Größe auch verschieden gut arbeiten. Bezüglich letzterem stellen die mit CI verwandten, aber nicht-variationalen sogenannten *coupled cluster (CC)*-Verfahren [13, 14] eine verbesserte Alternative dar. Allerdings sind CC-Rechnungen noch aufwändiger als CI-Rechnungen, die formal bereits mit $O(m^7)$ skalieren.

Nicht unerwähnt bleiben sollen in diesem Zusammenhang auch störungstheoretische Methoden nach Møller und Plesset [15]. Dabei wird der Hartree-Fock-Operator als ungestörter Hamilton-Operator verstanden und die Differenz zum tatsächlichen Operator als Störung behandelt. Man unterscheidet die Verfahren nach der Ordnung der Störungstheorie: MP2, MP3 und MP4. Auch bei dieser Technik ist der Aufwand sehr hoch. MP2 skaliert formal mit $O(m^5)$, MP4 bereits mit $O(m^7)$. Einen detaillierteren Überblick über Post-Hartree-Fock-Methoden bietet [16].

Einen neueren Zugang zur Bestimmung der Vielteilchenwellenfunktion, welcher speziell auch für Festkörper vielversprechend erscheint, liefern Quanten-Monte-Carlo-Methoden

(QMC) [17,18]. Bei QMC wird die Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung mittels der statistischen Monte-Carlo-Technik angegangen, was im Vergleich zu CI- oder CC-Verfahren in der Praxis meist zu einem etwas günstigerem Skalierungsverhalten hinsichtlich der Zahl der behandelbaren Elektronen führt. Ein formaler Haken dabei ist aber noch das sogenannte *fermion sign problem*, wonach es keinen Beweis dafür gibt, dass ein prinzipiell exakter stochastischer Algorithmus für Fermionen existiert, welcher wie ein Polynom niedriger Ordnung in der Zahl der Teilchen skaliert.

1.1.2 Greensche Funktionen

Neben den im letzten Abschnitt vorgestellten, zum Teil sehr ausgefeilten Methoden zur Darstellung der Vielteilchenwellenfunktion, hat sich seit der Entwicklung der Quantenmechanik ein eigener theoretischer Zweig herausgebildet, dessen Ziel die umfassende Beschreibung quantenmechanischer Vielteilchenphänomene ist. Eine zentrale Bedeutung innerhalb dieses theoretischen Gerüsts nimmt die Einteilchen-Greensche Funktion [19–21] ein. Diese wird folgendermaßen definiert:

$$iG(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') \equiv \frac{\langle \Psi | T[\psi_H(\mathbf{x}, t)\psi_H^\dagger(\mathbf{x}', t')] | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (1.18)$$

$$\text{mit } T[A(t)B(t')] = \begin{cases} A(t)B(t') & t > t' \\ \pm B(t')A(t) & t' > t \quad (+)\text{Boson}, (-)\text{Fermion} \end{cases}.$$

Hierbei ist $|\Psi\rangle$ der Vielteilchengrundzustand und $\psi_H^\dagger(\mathbf{x}, t), \psi_H(\mathbf{x}, t)$ sind Felderzeugungs- und Feldvernichtungsoperatoren im Heisenberg-Bild in 2. Quantisierung. Der Zeitordnungsoperator T trägt dafür Sorge, dass die Kausalität gewahrt bleibt. So beschreibt die Einteilchen-Greensche Funktion für $t > t'$ die Übergangsamplitude der Propagation eines dem System hinzugefügten Teilchens von der Orts-Spin-Koordinate \mathbf{x} nach \mathbf{x}' im Zeitintervall $(t-t')$. Entsprechend wird für $t' > t$ eine Loch-Propagation beschrieben. Im Folgenden soll die Diskussion auf fermionische Systeme beschränkt bleiben.

Die Definition (1.18) impliziert eine hypothetische Meßvorschrift, wie ein Vielteilchensystem zu untersuchen wäre. Es lässt sich nun zeigen, dass $G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')$ wichtige Informationen über das betrachtete System bereithält. So kann man aus der Einteilchen-Greenschen Funktion sowohl den Erwartungswert eines jeden Einteilchenoperators \hat{A} als auch die Grundzu-

standsenergie zum Zustand $|\Psi\rangle$ berechnen [22–24]:

$$\langle \hat{A} \rangle = -i \int d^3r \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} \lim_{\substack{t' \rightarrow t \\ t' > t}} \text{Tr}[A(\mathbf{r})G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t^+)] \quad , \quad (1.19)$$

$$E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = -\frac{i}{2} \int d^3r \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} \lim_{\substack{t' \rightarrow t \\ t' > t}} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} \right) \text{Tr}[G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t^+)] \quad . \quad (1.20)$$

In diesen Gleichungen steht "Tr" für die Spur über die Spin-Variablen.

Desweiteren liefert die Definition (1.18) die Anregungsenergien des Vielteilchensystems. Diese extrem wichtige Eigenschaft wird durch die Konstruktion der Einteilchen-Greenschen Funktion mittels der Propagation eines zusätzlichen Teilchens bereits nahegelegt. Die Erläuterung dieser Eigenschaft soll für den in der vorliegenden Arbeit relevanten Fall eines explizit zeitunabhängigen, translationsinvarianten Elektronensystems, wie es das eines einkristallinen Festkörpers ohne äußere Störung darstellt, erfolgen. Dort gilt

$$G_{ss'}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d^3k \int d\omega e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} e^{-i\omega(t-t')} G_{ss'}(\mathbf{k}, \omega) \quad . \quad (1.21)$$

Treten wie im genannten Beispiel nur spinunabhängige Wechselwirkungen zwischen den Elektronen auf, so schreibt sich die sogenannte *Lehmann-Darstellung* [25] der Greenschen Funktion als

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int d\omega' \left[\frac{A(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \hbar^{-1}\mu - \omega' + i\eta} + \frac{B(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \hbar^{-1}\mu + \omega' - i\eta} \right] \quad . \quad (1.22)$$

Die Größen $A(\mathbf{k}, \omega')$ und $B(\mathbf{k}, \omega')$ werden als *Spektralfunktionen* bezeichnet und haben folgende Gestalt [22–24]:

$$A(\mathbf{k}, \omega') = \sum_n \frac{|\langle \Psi_n^{(N_e+1)}(\mathbf{k}) | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi \rangle|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \delta(\omega' - \omega_{n, \mathbf{k}}^{(N_e+1)}) \quad , \quad (1.23)$$

$$B(\mathbf{k}, \omega') = \sum_n \frac{|\langle \Psi_n^{(N_e-1)}(-\mathbf{k}) | c_{\mathbf{k}} | \Psi \rangle|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \delta(\omega' - \omega_{n, -\mathbf{k}}^{(N_e-1)}) \quad . \quad (1.24)$$

Die Summation in (1.23) und (1.24) geht über die Vielteilchenzustände n . Entsprechend klassifiziert $|\Psi_n^{(N_e \pm 1)}(\mathbf{k})\rangle$ einen angeregten Zustand mit $(N_e \pm 1)$ Elektronen, und $c_{\mathbf{k}}^\dagger, c_{\mathbf{k}}$ sind Erzeugungs-, Vernichtungsoperator eines Elektrons zum Wellenvektor \mathbf{k} . An Gleichung (1.22) liest man nun ab, dass die Einteilchen-Greensche Funktion eines wechselwirkenden Vielteilchensystems seine Pole an den exakten Anregungsenergien, relativ zum chemischen Potenzial μ , eines $(N_e \pm 1)$ -Teilchensystems besitzt:

$$\omega = \hbar^{-1}\mu \pm \omega_{n, \pm \mathbf{k}}^{(N_e \pm 1)} \mp i\eta \quad . \quad (1.25)$$

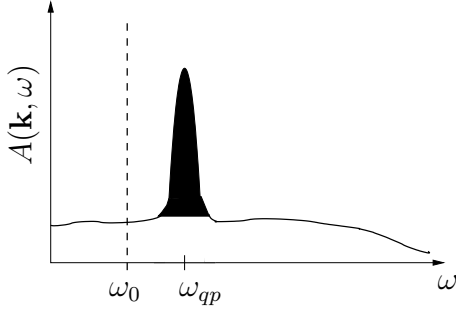


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Spektralfunktion $A(\mathbf{k}, \omega)$ eines wechselwirkenden (durchgezogene Linie) und eines wechselwirkungsfreien Systems (gestrichelte Linie). Im wechselwirkenden System ist ein Quasiteilchen-Peak zu identifizieren.

Im wechselwirkungsfreien Grenzfall reduzieren sich A und B auf δ -Funktionen an den Energien $\varepsilon_0(\mathbf{k})$ der Einteilchenzustände. Umgekehrt gilt, dass falls es möglich ist in der Lehmann-Darstellung der Einteilchen-Greenschen Funktion eines wechselwirkenden Systems Peaks zu identifizieren, so spiegeln diese einteilchenartige Zustände wider. Man spricht in einem solchen Fall von sogenannten *Quasiteilchen* (s. Abb. (1.1)). Existieren solche Quasiteilchen, so bildet $A(\mathbf{k}, \omega)$, aufgetragen über dem Wellenvektor \mathbf{k} , gerade die Bandstruktur des Festkörpers ab.

Tatsächlich zeigen hochenergetische Photoemissionsmessungen oder inverse Photoemissionsexperimente (s. Abb. (1.2)) an kristallinen Festkörpern in den meisten Fällen ausreichend scharfe, demzufolge von Quasiteilchen stammende Peaks. Neben diesen existieren desweiteren oftmals mehr oder weniger stark ausgeprägte subtilere Features in der Spektralfunktion, denen meist eine komplexere Vielteilchenbeschreibung zugrundeliegt. Solche Features bilden gemeinhin die sogenannte *Satellitenstruktur*.

In der Umgebung des Quasiteilchen-Peaks lässt sich (1.22) nähern als

$$G(\mathbf{k}, \omega) \approx \frac{1}{\omega - \hbar^{-1}\mu - \omega_{qp} + i\eta} \int d\omega' A_{qp}(\mathbf{k}, \omega') + \text{Untergrund} \quad , \quad (1.26)$$

wobei $A_{qp}(\mathbf{k}, \omega')$ lediglich die Spektralfunktion zum Quasiteilchen-Peak beschreibt. Aus der Vollständigkeit der Vielteilchenzustände n folgt

$$\int_0^\infty d\omega' A(\mathbf{k}, \omega') + \int_0^\infty d\omega' B(\mathbf{k}, \omega') = 1 \quad \Rightarrow \quad \int d\omega' A_{qp}(\mathbf{k}, \omega') = Z < 1 \quad , \quad (1.27)$$

womit sich (1.26) auch schreiben lässt als

$$G(\mathbf{k}, \omega) \approx \frac{Z}{\omega - \hbar^{-1}\mu - \omega_{qp} + i\eta} + \text{Untergrund} \quad , \quad (1.28)$$

Die Größe Z wird auch als spektrales Gewicht des Quasiteilchens bezeichnet.

Obwohl $G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')$ viel wichtige Information über das Vielteilchensystem bereithält, ist

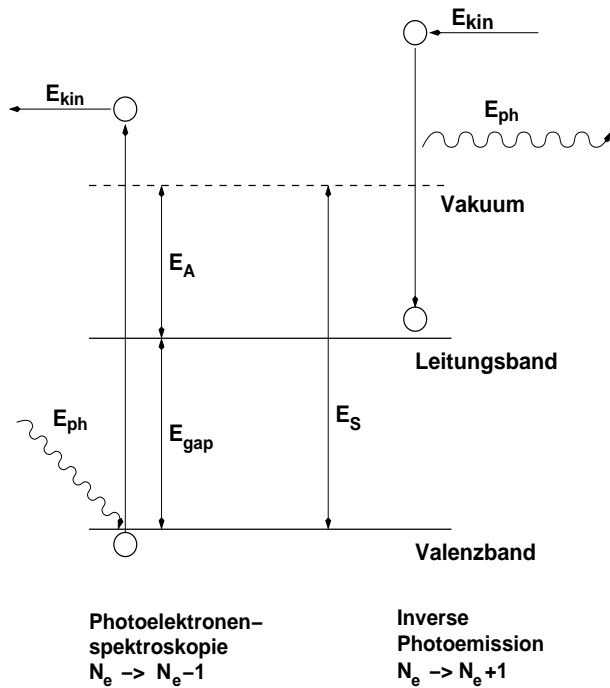


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines (inversen) Photoemissionsexperiments.

E_{gap} ist die Bandlücke, E_A die Elektronegativität und E_S die Schwellenenergie der Probe. Bei direkter Photoemission werden die Quasiteilcheneigenschaften von besetzten Bändern, bei inverser Photoemission die von unbesetzten Bändern gemessen.

der Informationsgehalt bei weitem nicht identisch mit dem der Vielteilchenwellenfunktion, welche Korrelationen beliebiger Ordnung enthält. So ist es zum Beispiel schon unmöglich, Korrelationen zwischen zwei Observablen mittels der Einteilchen-Greenschen Funktion zu berechnen. Leitet man jedoch deren Bewegungsgleichung her [22–24], so erhält man

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} \right] G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = \delta(t - t') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') - i \int_{\tau > t}^{\tau \rightarrow t} d\mathbf{y} \lim_{\tau \rightarrow t} V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) G(\mathbf{x}t, \mathbf{y}\tau, \mathbf{y}\tau, \mathbf{x}'t') \quad (1.29)$$

Das Integral über $d\mathbf{y}$ vereint Ortsintegration und Spinsummation. Zwei Dinge an Gleichung (1.29) sind zu erkennen. Zum einen reduziert sich (1.29) im wechselwirkungsfreien Fall, also $V(\mathbf{x}, \mathbf{y})=0$, auf die Bestimmungsgleichung einer im mathematischen Sinn wahren Greenschen Funktion. Diese Identifikation gilt im allgemeinen wechselwirkenden Fall nicht unbedingt. Zum anderen steht unter dem Integral eine weitere Greensche Funktion, allerdings von höherer Ordnung. Die Bewegungsgleichung für die Einteilchen-Greensche Funktion enthält die Zweiteilchen-Greensche Funktion.

Dieses Resultat lässt sich dahingehend verallgemeinern, dass die Bewegungsgleichung einer n -Teilchen-Greenschen Funktion immer die nächsthöhere Greensche Funktion beinhaltet. Erst die Lösung des gekoppelten Gleichungssystems aus Bestimmungsgleichungen für sämtliche Greensche Funktionen liefert den gleichen Informationsgehalt wie die Viel-

teilchenwellenfunktion. Der entsprechende Schwierigkeitsgrad für die Lösung ist der selbe. Obwohl die einzelne Greensche Funktion allein weniger Information bereithält als die Vielteilchenwellenfunktion, ist das Arbeiten mit ersterer oftmals physikalisch sinnvoller, da die Verbindung zu messbaren Größen schneller hergestellt werden kann. Desweiteren legt besagtes Gleichungssystem aus Greenschen Funktionen auch bereits einen formalen Näherungsansatz nahe. So können bei bekannter n -Teilchen-Greenscher Funktion im Prinzip sämtliche Greenschen Funktion niedrigerer Ordnung errechnet werden.

Die explizite Berechnung von Greenschen Funktionen erfolgt in den meisten Fällen mittels Störungstheorie in verschiedener Ordnung. Die einzelnen Terme werden mittels Diagrammtechniken bestimmt, welche auf dem Wickschen Theorem [26] beruhen. Ohne auf diese Techniken im Detail an dieser Stelle einzugehen, sei zum Abschluss dieses kleinen Überblicks der wichtige Begriff der *Selbstenergie* Σ eingeführt. Die Selbstenergie kann durch folgende Ersetzung in (1.29) definiert werden:

$$-i \int dy \lim_{\substack{\tau \rightarrow t \\ \tau > t}} V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) G(\mathbf{x}t, \mathbf{y}t, \mathbf{y}\tau, \mathbf{x}'t') \equiv \int d\tau' \int dy' \Sigma(\mathbf{x}t, \mathbf{y}'\tau') G(\mathbf{y}'\tau', \mathbf{x}'t') \quad . \quad (1.30)$$

Die Größe Σ , die über Diagrammtechniken gut zugänglich ist, erlaubt es, wie man durch Einsetzen leicht nachprüft, $G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')$ als Lösung einer Dyson-Gleichung darzustellen. Basisunabhängig schreibt sich letztere als

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 \Sigma \mathbf{G} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{G}^{-1} = \mathbf{G}_0^{-1} - \Sigma \quad , \quad (1.31)$$

wobei \mathbf{G}_0 die Einteilchen-Greensche Funktion im wechselwirkungsfreien Fall bezeichnet. Bedient man sich nun wieder der Näherung des nicht explizit zeitabhängigen Systems, so schreibt sich \mathbf{G}_0 einfach als

$$\mathbf{G}_0^{-1} = \omega \mathbf{1} - \hbar^{-1} \mathbf{H}_0 \quad , \quad \text{mit} \quad \mathbf{H}_0 : \text{Energie des nichtwechselwirkenden Systems.} \quad (1.32)$$

Speziell für das translationsinvariante und spinunabhängige System stellt sich (1.31) mit (1.32) daher exakt dar als

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \hbar^{-1} \varepsilon_0(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad . \quad (1.33)$$

Somit führt der Realteil der Selbstenergie zu einer Renormalisierung der Einteilchenbandstruktur, und der Imaginärteil bestimmt die Lebensdauer etwaiger Quasiteilchen (vgl. mit (1.28)). In der Praxis wird oftmals auch die Hartree-Energie in $\varepsilon_0(\mathbf{k})$ miteinbezogen, so dass $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ allein die "wahren" Vielteilcheneffekte enthält.

Der Zusammenhang zwischen den Quasiteilchen und der Selbstenergie wird vermöge der wichtigen *Quasiteilchengleichung*, dem Analogon zur bekannten Einteilchen-Schrödinger-Gleichung, formal hergestellt. Die Ableitung dieser soll hier, wiederum lediglich für den spinunabhängigen Fall, in Kürze skizziert werden. In Ortsenergiedarstellung nimmt (1.32) folgende Gestalt an:

$$[\omega - \hbar^{-1}H_0(\mathbf{r})]G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad . \quad (1.34)$$

Durch Anwendung von (1.34) auf die Dyson-Gleichung (1.31) macht man sich leicht klar, dass deshalb für die Einteilchen-Greensche Funktion im wechselwirkenden Fall die adäquate Relation

$$[\omega - \hbar^{-1}H_0(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) - \int d^3r'' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega)G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}; \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.35)$$

gilt. Mit folgender Definition der Quasiteilchenwellenfunktion im Anregungszustand n :

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \begin{cases} \langle \Psi | \psi_H(\mathbf{r}) | \Psi_n^{(N_e+1)} \rangle & \text{für } \varepsilon_n > \mu \\ \langle \Psi_n^{(N_e-1)} | \psi_H(\mathbf{r}) | \Psi \rangle & \text{für } \varepsilon_n < \mu \end{cases} \quad , \quad (1.36)$$

kann man außerdem die Lehmann-Darstellung der Einteilchen-Greenschen Funktion folgendermaßen schreiben:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_n \frac{\phi_n^*(\mathbf{r}')\phi_n(\mathbf{r})}{\omega - \hbar^{-1}\varepsilon_n} \quad . \quad (1.37)$$

Einsetzen von (1.37) in (1.35) und ein wenig Algebra liefert die gesuchte Quasiteilchengleichung:

$$H_0(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) + \int d^3r' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \hbar^{-1}\varepsilon_n)\phi_n(\mathbf{r}') = \varepsilon_n\phi_n(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.38)$$

Die Gleichung (1.38) stellt eine wichtige Schnittstelle zwischen tatsächlichen Vielteilchenmethoden und effektiven Einteilchenverfahren dar. Sind in einem Vielteilchensystem Quasiteilchenzustände zu identifizieren, was in den meisten Festkörpern nach Landau [27,28] der Fall ist, so bietet (1.38) die formal korrekte Beschreibungsebene. Alle Anstrengung hat sich sodann auf eine saubere, notgedrungen genäherte Darstellung der nichtlokalen energieabhängigen Selbstenergie $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ zu konzentrieren.

Die Möglichkeiten zur Behandlung beliebiger realer Materialien allein mit der Methode der Greenschen Funktionen sind, aufgrund der Komplexität der störungstheoretischen Verfahren, stark eingeschränkt. Die existierenden Verfahren stellen meist eine Kombination aus Greenschen Funktionen-Techniken und der im nächsten Abschnitt behandelten

Dichtefunktionaltheorie dar. Eine solches Verfahren ist durch die sogenannte *GW-Näherung* (GWA) [29,30] gegeben. Diese setzt direkt bei Gleichung (1.38) an und basiert auf der Tatsache, dass sich die Selbstenergie in Ordnungen der gescreenten Coulomb-Wechselwirkung entwickeln lässt. In der GWA wird nun gerade der Term erster Ordnung als Darstellung für die Selbstenergie verwendet. Demnach schreibt sich diese als

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') \quad (1.39)$$

$$\text{mit } W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int d^3r'' \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) V(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \quad . \quad (1.40)$$

Der Terminus "GW" stammt eben aus der Identifizierung $\Sigma = \mathbf{GW}$, wobei $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ die gescreente Coulomb-Wechselwirkung kennzeichnet. Die GWA ist erfolgreich in der Beschreibung von Quasiteilchenenergien in eher schwach korrelierten Systemen [31], da im stark korrelierten Fall die simple Näherung 1. Ordnung nicht mehr unbedingt gerechtfertigt ist. Übrigens ist die alleinige Berücksichtigung des "entscreenten" ersten Terms im Formalismus der Greenschen Funktion äquivalent zur HF-Näherung.

Einen relativ neuen Ansatz, welcher ebenfalls mit effektiven Einteilchentheorien kombiniert werden kann, beschreibt die sogenannte *Dynamische Mean-Field Theorie* (DMFT) [32]. Dort macht man sich die k -Unabhängigkeit der Selbstenergie im Fall unendlicher Dimensionen [33] zu Nutze und erreicht es, das Vielteilchenproblem auf ein Störstellenproblem abzubilden. Neben wiederum störungstheoretischen Verfahren bedient sich die DMFT auch anderer Techniken, um die Greensche Funktion für ein solches Störstellenproblem zu bestimmen, wie etwa Quanten-Monte-Carlo-Methoden [34].

1.2 Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Sowohl die Methode der Darstellung der Vielteilchenwellenfunktion als auch die der Greenschen Funktionen haben einen gravierenden Nachteil. Beide sind gerade bei der sinnvollen Anwendung auf reale Systeme extrem aufwändig. Aufgrund der stetig wachsenden Leistungsfähigkeit der Computer wird es zwar zunehmend heutzutage möglich, auch auf diesen physikalisch mehr oder weniger allgemeinen Beschreibungsebenen (CI, QMC, DMFT, etc.) zu arbeiten, jedoch war dies vor wenigen Jahrzehnten noch undenkbar. Aus diesem Grund wurde schon früh, begleitend zu den bereits vorgestellten Techniken, versucht, eine weitere Beschreibungsebene zu finden, welche es erlaubt, den komplexen Vielteilchencharakter in ausreichender Näherung und trotzdem einfacher Weise darzustellen.

Um dies erreichen zu können, ist eine neue, möglichst einfach zugängliche Größe zu identifizieren, welche ähnlich systembeschreibende Information wie die Vielteilchenwellenfunktion oder die Greenschen Funktionen trägt. Ein Blick auf Gleichung (1.2) zeigt, dass ein ausgewähltes System aus Kernen und Elektronen eindeutig durch die Zahl der Elektronen sowie die Position und Ladung der Kerne charakterisiert ist. Dabei definieren die beiden Kerngrößen das sogenannte *externe Potenzial* $V_{ext}(\mathbf{r})$. Weitere Details, wie die kinetische Energie oder die Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind unabhängig vom speziell betrachteten System. Eine physikalische Größe, welche diese drei Kennparameter beinhaltet, ist die elektronische Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$, denn (z.B. [35])

1. $\int d^3r n(\mathbf{r}) = N_e$, d.h. die integrierte Dichte gibt die Zahl der Elektronen wieder.
2. Die Funktion $n(\mathbf{r})$ hat aus Symmetriegründen und aufgrund der anziehenden Wirkung der Kerne lediglich Maxima an den Positionen \mathbf{R}_α der Atomkerne.
3. Wegen der Singularität des Coulomb-Potenzials $-Z_\alpha/r_\alpha^{(i)}$ der Kerne für das i -te Elektron weist der Gradient der Ladungsdichte an den exakten Kernpositionen eine Diskontinuität auf. Demzufolge formt $n(\mathbf{r})$ an diesen Stellen eine Spitze. Je größer Z_α , umso ausgeprägter ist diese Spitze. Somit gewinnt man auf der anderen Seite aus der Gestalt der Spitze die Kernladung, was sich in folgender Gleichung analytisch ausdrückt:

$$\lim_{r_\alpha^{(i)} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_\alpha \right] n(\mathbf{r}) = 0 \quad .$$

Schon früh wurde die Relevanz der elektronischen Ladungsdichte erkannt und Versuche unternommen, diese anstelle der Vielelektronenwellenfunktion als zentrale Größe zu etablieren. Die Motivation hierzu wird schon allein durch die Reduktion der Variablen klar. Ist die Vielelektronenwellenfunktion noch eine Funktion von $3N_e$ Variablen, so hängt $n(\mathbf{r})$ nurmehr von 3 Veränderlichen ab. Die ersten Schritte in diese Richtung gehen auf das Thomas-Fermi-Modell [36,37] und Slaters X_α -Methode [38] zurück.

Erst Hohenberg und Kohn [39] stellten jedoch die durch obige intuitive Argumente bereits nahegelegte Möglichkeit, die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ anstatt der Vielelektronenwellenfunktion $\Psi(\{\mathbf{x}_i\})$ als systemcharakterisierende Größe zu betrachten, auf eine fundierte mathematische Grundlage. Diese drückt sich in zwei Theoremen aus:

1. Das externe Potenzial $V_{ext}(\mathbf{r})$ ist (bis auf eine Konstante) eindeutig durch die Grundzustandsladungsdichte $n_0(\mathbf{r})$ festgelegt. Da $V_{ext}(\mathbf{r})$ wiederum den Hamilton-Operator

festlegt, wird auch die Vielelektronenwellenfunktion $\Psi(\{\mathbf{x}_i\})$ sowie die elektronische Grundzustandsenergie $E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ eindeutig durch $n_0(\mathbf{r})$ beschrieben.

2. Das Funktional $E^e(\{\mathbf{R}_\alpha\})[n]$ der elektronischen Energie ist dann und nur dann minimal und liefert die exakte Grundzustandsenergie $E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\})$, falls $n(\mathbf{r})$ gleich der Grundzustandsladungsdichte $n_0(\mathbf{r})$ ist:

$$E^e[n](\{\mathbf{R}_\alpha\}) \geq E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad . \quad (1.41)$$

Diese beiden Theoreme, deren Beweis von Levy [40] etwas allgemeiner ausgeführt wurde als in der Originalarbeit, sind der Grundstein der sogenannten *Dichtefunktionaltheorie (DFT)*. Das Energiefunktional $E^e(\{\mathbf{R}_\alpha\})[n]$ lässt sich schreiben als

$$E^e(\{\mathbf{R}_\alpha\})[n] = T[n] + E_{ee}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.42)$$

wobei die beiden ersten Terme systemunabhängig sind und zu einem universalen *Hohenberg-Kohn-Funktional* F_{HK} vereint werden:

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad . \quad (1.43)$$

In F_{HK} stecken somit die gesamten Vielteilcheneffekte, d.h. diesem Hohenberg-Kohn-Funktional gebührt die zentrale Aufmerksamkeit innerhalb der DFT.

Außer einem utopisch aufwändigen "trial and error"-Verfahren gibt es keine praktikable Möglichkeit der Bestimmung der Vielelektronenwellenfunktion zur Grundzustandsladungsdichte $n_0(\mathbf{r})$. Es sei daher betont, dass im Rahmen der realen Dichtefunktionaltheorie keine Vielteilchenwellenfunktion vorkommt. Desweiteren machen die Theoreme keine Aussage hinsichtlich des Spinfreiheitsgrades der Elektronen. Dies ist auch nicht vonnöten, da diese Freiheitsgrade im exakten Hohenberg-Kohn-Funktional implizit enthalten sind. Anzumerken ist auch noch, dass sich die rigide Beschränkung der Theoreme auf den Grundzustand ein wenig lockern lässt. So konnten Gunnarsson und Lundquist [41] zeigen, dass die Theoreme von Hohenberg und Kohn für jeden Zustand zu einer vorgegebenen Symmetrie gelten.

Die beiden genannten Theoreme stellen nun zwar die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ formal auf die gleiche Stufe wie die Vielelektronenwellenfunktion, liefern jedoch auf den ersten Blick keine rechentechnische Erleichterung, da nach wie vor unklar ist, wie $n(\mathbf{r})$ unabhängig von $\Psi(\{\mathbf{x}_i\})$ bestimmt werden soll. Kohn und Sham [42] erreichten es nun jedoch innerhalb der Dichtefunktionaltheorie, das Vielelektronenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem

abzubilden. Im Gegensatz zu der hierzu ähnlichen Verfahrensweise bei den bereits besprochenen Hartree- und Hartree-Fock-Methoden ist die Abbildung in diesem Fall aber formal exakt.

Ein nichtwechselwirkendes Fermionensystem besitzt als exakte Vielteilchenwellenfunktion eine Slater-Determinante (1.10). Daher ist es möglich, sich ein virtuelles nichtwechselwirkendes Fermionensystem zu generieren, welches einem Einteilchenpotenzial $V_S(\mathbf{r})$ unterliegt und eben durch eine Slater-Determinante repräsentiert werden kann. Im Kohn-Sham-Formalismus wird nun zwischen dem realen wechselwirkenden Elektronensystem und dem virtuellen nichtwechselwirkenden Fermionensystem eine Abbildung dadurch hergestellt, dass das tatsächliche Potenzial $V_{ext}(\mathbf{r})$ der Kerne sowie sämtliche Vielteilcheneffekte in ein effektives Potenzial $V_{eff}(\mathbf{r})$ transformiert werden [42]:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_S(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad , \quad (1.44)$$

$$\text{mit} \quad E_{xc}[n] = T - T_S + E_x + E_c \quad . \quad (1.45)$$

T : kinetische Energie des realen wechselwirkenden Elektronensystems

T_S : kinetische Energie des virtuellen wechselwirkungsfreien Fermionensystems

E_x : Austauschenergie

E_c : Korrelationsenergie .

Der Integralterm in (1.44) entspricht dem bekannten Hartree-Term. Wie sich an (1.45) erkennen lässt, enthält die *Austausch-Korrelationsenergie* E_{xc} nicht allein die bereits besprochenen Austausch- und Korrelationseffekte, sondern auch die Differenz der kinetischen Energie zwischen dem realen und dem virtuellen System⁴. Außerdem ist die Korrelationsenergie im Kohn-Sham-Formalismus nicht mehr äquivalent zur Definition (1.12). Generell beinhaltet E_{xc} einfach alle unbekanntenen Energiebeiträge aufgrund des Vielteilchencharakters, wozu etwa auch die in expliziten Rechnungen auftauchende self-interaction correction zu zählen ist.

Das Eigenwertproblem für das virtuelle System lautet demnach

$$\begin{aligned} & \left[\widehat{T}_S + \widehat{V}_S \right] |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \\ \Rightarrow & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i) + V_H(\mathbf{r}_i) + V_{xc}(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad , \quad (1.46) \end{aligned}$$

⁴Es kann gezeigt werden, dass $T_S \leq T$ gilt.

und die Ladungsdichte erhält man aus

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (1.47)$$

Die in den *Kohn-Sham(KS)-Gleichungen* (1.46) auftretenden Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ werden auch als *Kohn-Sham-Orbitale* bezeichnet. Wie bereits in (1.44) eingeführt, wird das Austausch-Korrelationspotenzial $V_{xc}(\mathbf{r})$ als Funktionalableitung von $E_{xc}[n]$ nach der Dichte $n(\mathbf{r})$ definiert. Essentiell ist jetzt die Tatsache, dass die über (1.46) und (1.47) bestimmte Ladungsdichte des virtuellen Systems infolge der exakten Abbildung identisch mit der des wahren wechselwirkenden Elektronensystems ist.

Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen bei gegebenem externen Potenzial $V_{ext}(\mathbf{r})$ erzielt man durch die Vorgabe einer Startladungsdichte $n_{start}(\mathbf{r})$ und anschließender Iteration der Gleichungen (1.44), (1.46) und (1.47) bis zum Erreichen der Selbstkonsistenz, d.h. der Reproduktion der Input-Ladungsdichte innerhalb einer vorgegebenen Toleranz. Die elektronische Grundzustandsenergie $E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ stellt sich als Summe folgender Terme dar:

$$E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E^e(\{\mathbf{R}_\alpha\})[n_0] = T_S[n_0] + E_H[n_0] + E_{xc}[n_0] \quad . \quad (1.48)$$

Da die kinetische Energie T_S auf direktem Weg schwer zu berechnen ist, wird diese meist durch Integration und Umformen von (1.46) bestimmt. Demzufolge ergibt sich für $E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ als finaler Ausdruck

$$E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \sum_i^{N_e} \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r n(\mathbf{r})V_{xc}(\mathbf{r}) + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad . \quad (1.49)$$

Bisher ist der vorgestellte Formalismus exakt. Bevor auf die notwendigen Näherungen in der Darstellung des Austausch-Korrelationsfunktionals eingegangen werden soll, folgen jetzt noch ein paar grundsätzliche Anmerkungen zum Kohn-Sham-Formalismus.

Das effektive Potenzial ist lokal, d.h. $V_{eff} = V_{eff}(\mathbf{r})$. Dies erscheint widersprüchlich, da bereits die HF-Näherung einen nichtlokalen Potenzialterm aufweist. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich dadurch auflösen, dass das Austausch-Korrelationsfunktional E_{xc} sehr wohl in sehr komplizierter Weise nichtlokal von der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ abhängen wird und trotzdem das exakte V_{xc} lokal dargestellt werden kann.

Desweiteren stellt sich die Frage, ob es prinzipiell immer möglich ist, die komplexe Grundzustandsladungsdichte eines Vielelektronensystems durch eine einzelne Slater-Determinante, wie durch die Kohn-Sham-Theorie nahegelegt, darzustellen. Obwohl natürlich der Kohn-Sham-Formalismus nicht einem Eindeterminantenansatz im HF-Sinn entspricht, ist in

Strenge doch nicht gesichert, dass sämtliche Vielteilcheneffekte durch die Aufteilung in einzelne Slater-Determinante und Austausch-Korrelationsfunktional zu formulieren sind. Quantenchemische Rechnungen erlauben diesbezüglich Tests, da es dort in der Tat gelingt, das Austausch-Korrelationsfunktional, z.B. mittels vorgeschalteter CI-Rechnungen, numerisch exakt wiederzugeben. Tatsächlich zeigen entsprechende Tests für das C_2 -Molekül [43], dass dessen Ladungsdichte nicht über den Kohn-Sham-Formalismus beschrieben werden kann. Solche Dichten werden generell auch *non-interacting ensemble- V_S representable* genannt. Für die Praxis ist dieser etwaige Problempunkt aktuell jedoch irrelevant, da das exakte Austausch-Korrelationsfunktional ehemals unzugänglich ist. Die subtilen Details, die bei einer solchen Fragestellung wichtig sind, können von den "erhältlichen" E_{xc} -Näherungen sowieso nicht aufgedeckt werden.

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang auch ein Vergleich der KS-Gleichungen mit der Quasiteilchengleichung (1.38) aus Kapitel 1.1.2. Zwei entscheidende Unterschiede sind festzustellen. Zum einen sind in (1.46) die Orbitale $\varphi_i(\mathbf{r})$ tatsächlich Einteilchenorbitale, und die Variation, welche auf die Kohn-Sham-Gleichungen führt, hat die *Erhaltung* der Teilchenzahl N_e als Nebenbedingung [42]. Im Gegensatz dazu sind die $\varphi_i(\mathbf{r})$ in (1.38) Quasiteilchenorbitale, deren Definition (1.36) über eine *Änderung* der Teilchenzahl N_e einhergeht⁵. Zum anderen wird die Selbstenergie $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ in DFT durch folgenden Ausdruck angenähert⁶:

$$\Sigma_{DFT}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')V_{xc}(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.50)$$

Somit ist die Selbstenergie in DFT lokal und energieunabhängig. Da die Eigenwerte ε_i in die KS-Gleichungen als Lagrange-Parameter eingehen [42], sind diese im Prinzip, genauso wie die KS-Orbitale, als pure mathematische Gebilde ohne wahren physikalischen Gehalt anzusehen. Während sich lediglich das Quadrat der $\varphi_i(\mathbf{r})$ zum exakten $n_0(\mathbf{r})$ aufsummiert, gibt es keinerlei physikalische Relation, welche die ε_i an die Dispersionsrelation der Quasiteilchen knüpft. Allein der höchste besetzte Eigenwert ε_N kann als das chemische Potenzial μ identifiziert werden [44].

Trotz dieser formalen Unbestimmtheiten sind die KS-Orbitale, bestimmt mit genähertem E_{xc} -Funktional, oftmals gute Näherungen für die Quasiteilchenwellenfunktionen [45], und auch die Dispersionsrelationen, gewonnen aus solchen DFT-Rechnungen, sind in vielen Fällen in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment.

⁵Siehe hierzu auch Kapitel 1.4.2.

⁶Die Hartree-Energie soll hier als bereits in $H_0(\mathbf{r})$ aufgenommen verstanden werden.

1.3 Austausch-Korrelationsfunktionale in der DFT

Innerhalb des im Prinzip exakten Kohn-Sham-Formalismus muss in expliziten Rechnungen das Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[n]$ genähert werden. Im Gegensatz zu den modernen Methoden zur Darstellung der Vielteilchenwellenfunktion ist es jedoch von vorneherein unklar, wie eine solche systematische Näherung in diesem Fall auszusehen hat. Physikalische und mathematische Intuition gehen einher mit schlichten "trial and error"-Verfahren. Einzig ein paar wenige Grenzbedingungen [46,47] schränken unphysikalischen Ideenreichtum ein. Manchmal sind aber auch gerade Funktionale, die besonders darauf abgestimmt sind, solche Bedingungen zu erfüllen, wenig zuverlässig.

Eine solche Grenzbedingung ist beispielsweise durch (1.17) gegeben. Allgemein ist der Formalismus des Austausch-Korrelationslochs ein wichtiges Hilfsmittel zur Konstruktion von Austausch-Korrelationsfunctionalen. So lässt sich hiermit beispielsweise die Problematik der Mitberücksichtigung der kinetischen Energiedifferenz $T-T_S$ in E_{xc} angehen. Dies geschieht anhand der sogenannten *adiabatic connection*, bei der mittels eines Kopplungsparameters λ ein Übergang zwischen nichtwechselwirkendem und wechselwirkendem System in folgendem Sinne hergestellt werden kann:

$$\mathcal{H}_\lambda = - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_i^{N_e} V_{ext}^\lambda(\mathbf{r}_i) + \frac{\lambda}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad , \quad (1.51)$$

wobei für jedes λ das externe Potenzial $V_{ext}^\lambda(\mathbf{r})$ so adjustiert wird, dass die Ladungsdichte immer der Ladungsdichte des voll wechselwirkenden Systems entspricht. Ohne großen Aufwand kann man nun damit herleiten (z.B. [35]), dass ganz allgemein

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{n(\mathbf{r}_1) \bar{h}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (1.52)$$

gilt, mit

$$\bar{h}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_0^\lambda d\lambda h_{xc}^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad . \quad (1.53)$$

Wichtig ist, dass die formalen Eigenschaften des Austausch-Korrelationslochs durch das Integral (1.53) erhalten werden [48]. Desweiteren hängt die Integraldarstellung (1.52) aufgrund der Isotropie der Coulomb-Wechselwirkung nicht explizit von winkelabhängigen Details ab, weshalb eine Näherung, welche die tatsächlichen Asphäritäten von h_{xc} nur unzureichend beschreibt, trotzdem in vielen Fällen ausreichend sein kann.

Wie schon erwähnt, enthält das exakte Austausch-Korrelationsfunktional den Spincharakter der Elektronen derart, dass in der DFT allein Funktionale der Gesamtladungsdichte $n(\mathbf{r})$ auftauchen⁷. In der Praxis erfordert jedoch in vielen Fällen die Verwendung eines genäherten Austausch-Korrelationsfunktionals, die funktionale Abhängigkeit zwischen den Ladungsdichten der beiden Spinsorten aufzuteilen, d.h. $E_{xc}[n] \Rightarrow E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$. Für den allgemeinsten Fall eines nichtkollinearen Spinsystems ist die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ im Kohn-Sham-Formalismus gar durch die Spindichtematrix $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ zu ersetzen (s. z.B. [49]).

Demzufolge wirken auf verschiedene Spinsorten auch verschiedene effektive Potenziale. In Anlehnung an eine analoge Methodik im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung spricht man im Falle der expliziten Aufnahme des Spincharakters in die dargelegte Theorie auch vom sogenannten *unrestricted-Kohn-Sham-Formalismus*. Dieser wurde erstmals für explizit spinpolarisierte Systeme von von Barth und Hedin [50] beschrieben. In dem in dieser Arbeit betrachteten kollinearen unrestricted-Formalismus⁸ spalten die Kohn-Sham-Gleichungen (1.46) in zwei gekoppelte Gleichungssysteme für spin-up- und spin-down-Elektronen auf. Die Gleichungen schreiben sich ohne äußeres magnetisches Feld als

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_S^{\uparrow}(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_i^{\uparrow}(\mathbf{r}_i) &= \varepsilon_i^{\uparrow} \varphi_i^{\uparrow}(\mathbf{r}_i) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_S^{\downarrow}(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_i^{\downarrow}(\mathbf{r}_i) &= \varepsilon_i^{\downarrow} \varphi_i^{\downarrow}(\mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (1.54)$$

mit

$$V_S^{\uparrow, \downarrow}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})]}{\delta n_{\uparrow, \downarrow}(\mathbf{r})} . \quad (1.55)$$

Demnach unterscheiden sich die beiden effektiven Potenziale für spin-up- und spin-down-Elektronen allein im Austausch-Korrelationspotenzial. Die Kopplung wird via der Relation für die Gesamtladungsdichte, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$, über das gemeinsame Hartree-Potenzial sowie die Auffüllung der Zustände bis zum einheitlichen chemischen Potenzial $\mu = \varepsilon_F$ vermittelt.

Wichtig ist, dass die formale Eindeutigkeit der spinabhängigen Potenziale, im Gegensatz zum bisherigen restricted-Fall, hier nicht mehr gegeben ist [50,51], d.h. es kann gezeigt werden, dass unterschiedliche spinabhängige Potenziale $V_S^{\uparrow, \downarrow}(\mathbf{r})$ zu identischen Grundzustandsspindichten möglich sind.⁹

⁷Dies gilt natürlich nur, solange keine explizit spinabhängigen Potenzialterme wirken.

⁸Im Weiteren soll unter *unrestricted* immer zugleich der kollineare Fall verstanden werden.

⁹Demzufolge (vgl. (1.55)) ist die wahre Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} tatsächlich ein nichtdifferenzierbares Funktional bezüglich der Spindichte.

1.3.1 Die Lokale (Spin)Dichtenäherung (L(S)DA)

Bereits Kohn und Sham [42] haben eine vergleichsweise simple Näherung für das Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[n]$ vorgeschlagen, welche trotz ihrer Einfachheit bis dato die erfolgreichste Näherung darstellt und immer noch den Ausgangspunkt für neue Funktionaldarstellungen bildet. Als Referenzsystem dient dabei das homogene Elektronengas. Die Approximation besteht darin, die tatsächliche Austausch-Korrelationsenergie als ein Raumintegral über jedem Ort \mathbf{r} zugeordneten Austausch-Korrelationsenergien eben des homogenen Elektronengases darzustellen:

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) \quad . \quad (1.56)$$

Dies ist die sogenannte *Lokale Dichtenäherung (LDA)*. Die unrestricted-Version ist entsprechend die *Lokale Spindichtenaherung (LSDA)*

$$E_{xc}^{LSDA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})) \quad , \quad (1.57)$$

mit $n(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r}) \quad .$

Im Folgenden soll der Allgemeinheit wegen die LSDA-Form besprochen werden. Die entsprechenden Formeln reduzieren sich im unpolarisierten Fall auf die LDA-Darstellung. Desweiteren sollen von jetzt ab, wenn nicht explizit anders beschrieben, unter dem Terminus 'LDA' beide Versionen verstanden werden. Zu bestimmen bleibt die Austausch-Korrelationsenergie pro Ladungseinheit ε_{xc}^{hom} des homogenen Elektronengases¹⁰, welche sich aufteilen lässt in

$$\varepsilon_{xc}(n_\uparrow, n_\downarrow) \rightarrow \varepsilon_{xc}(r_s, \xi) = \varepsilon_x(r_s, \xi) + \varepsilon_c(r_s, \xi) \quad (1.58)$$

$$r_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right)^{1/3} = \frac{me^2}{\hbar^2} \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right)^{1/3} \quad , \quad \xi(\mathbf{r}) = \frac{n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \quad . \quad (1.59)$$

Die Transformation der Dichten auf den Elektronengasparameter r_s , meist in Einheiten des Bohrschen Radius a_0 angegeben, und den Polarisationsfaktor ξ ist Konvention und hat keine tiefere Bedeutung. Mit dem homogenen Elektronengas als Bezugspunkt der LDA ist es nun möglich, einen exakten Ausdruck [52] für die Austauschgroe ε_x anzugeben:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x(r_s, \xi) &= \varepsilon_x^U(r_s) + f(\xi)[\varepsilon_x^P(r_s) - \varepsilon_x^U(r_s)] \\ &\equiv \varepsilon_x^U(r_s) + \Delta\varepsilon_x(r_s, \xi) \quad , \end{aligned} \quad (1.60)$$

¹⁰Der Superscript 'hom' wird im Weiteren weggelassen.

wobei U bzw. P für den komplett unpolarisierten bzw. komplett polarisierten Fall steht und

$$\varepsilon_x^U(r_s) = -\frac{3e^2}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0 r_s} = \frac{\varepsilon_x^P(r_s)}{2^{1/3}} \quad , \quad (1.61)$$

$$f(\xi) = \frac{[(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} - 2]}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (1.62)$$

sind. Die Spinfunktion $f(\xi)$ interpoliert also für den jeweiligen Polarisationsgrad des Elektronengases zwischen den beiden Extremalwerten ε_x^U und ε_x^P des Austausches.

Leider existiert im Falle der Korrelationsenergiedichte $\varepsilon_c(r_s, \xi)$ keine solch geschlossen angebbare Form. Allgemein schreibt man aber auch

$$\varepsilon_c(r_s, \xi) \equiv \varepsilon_c^U(r_s) + \Delta\varepsilon_c(r_s, \xi) \quad (1.63)$$

und versucht, nach einer geeigneten Identifizierung von $\varepsilon_c^U(r_s)$, einen analytischen Ausdruck für $\Delta\varepsilon_c(r_s, \xi)$ zu finden, der wiederum einen Satz von Parametern beinhaltet. Diese Parameter werden dann meist an die Daten aus den sehr genauen QMC-Rechnungen von Ceperly und Alder [53] für das homogene Elektronengas angepasst.

Historisch verlief die Darstellung für $\Delta\varepsilon_c(r_s, \xi)$ in drei Stufen. In der grundlegenden Arbeit von von Barth und Hedin [50] wurde die Form (1.60) für die Austauschenergiedichte übernommen. Das bekannte Funktional von Perdew und Zunger [54] fußt auf dieser Darstellung. Vosko, Wilk und Nusair (VWN) [55] gaben eine verbesserte Form mit einer fundierteren Erfassung der Spinabhängigkeit an. Perdew und Wang [56] verpassten dieser Darstellung eine effizientere und sauberere analytische Gestalt. Diese letzte Form wird, zusammen mit dem exakten Austauschanteil, momentan allgemein als die endgültige analytische Gestaltung der LDA anerkannt. Es sei aber bemerkt, dass die errechneten Unterschiede bei Verwendung verschiedener Darstellungen und Parametrisierungen in den meisten Fällen trotzallem marginal sind.

Erwartungsgemäß liefert die LDA speziell für Systeme, welche eine langsam variierende Elektronendichte aufweisen und somit dem Idealfall des homogenen Elektronengases am nächsten kommen, besonders gute Resultate. Ein Beispiel hierfür ist etwa das einfache Metal Natrium. Überraschenderweise arbeitet die LDA jedoch auch in vielen anderen Systemen, die von besagtem Referenzsystem eigentlich weit entfernt sind, oftmals sehr gut. Beispielsweise werden die Eigenschaften einer Vielzahl von Molekülen in LDA sauber wiedergegeben. Ursache dieses Erfolgs der LDA scheint die Tatsache zu sein, dass eine ganze Reihe wichtiger Anforderungen an das exakte Austausch-Korrelationsloch von dem durch die LDA beschriebenen $h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ erfüllt werden. Dazu gehören die Summenregel (1.17),

das Verhalten für $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$ sowie die Aussage, dass der Wert des reinen Austauschlochs stets negativ zu sein hat ($h_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \leq 0$).

Nichtsdestotrotz lassen sich klare Schwächen der LDA benennen. So werden bis auf wenige Ausnahmen die Bindungsenergien meist überschätzt und Bindungslängen entsprechend unterschätzt. Ursächlich für diese negative Eigenschaft ist das sphärischsymmetrische Austauschloch in LDA, welches immerzu am betreffenden Elektron zentriert ist [57]. Da das exakte Austauschloch im Atom stark vom Referenzelektron wegverschoben ist, führt diese konstante sphärische Zentrierung zu einer Fehlbeschreibung der in Wahrheit vorhandenen Variation des Austauschlochs zwischen den Positionen des Elektrons im Atom und im bindenden Zwischenbereich. Daraus resultiert eine überhöhte Austauschenergie und folglich ein mitunter beträchtliches *overbinding*.

Ein weiteres generelles Problem der LDA ist die offensichtliche Tendenz, Elektronen zu delokalisieren, erneut verständlich aufgrund des homogenen Elektronengases als Referenzsystem. Die Lokalisierung von Elektronen ist meist geknüpft an eine starke Korrelation der betreffenden Elektronen untereinander. Die Eigenschaften solcher stark korrelierten Systeme, repräsentiert unter anderem durch Übergangsmetalloxide und *f*-Elektronensysteme, sind, eben aufgrund des lokalen Charakters der LDA, in dieser Näherung meist kaum beschreibbar. In diesem Zusammenhang ist auch wichtig zu bemerken, dass die 2. und 3. Hundtsche Regel bei der Konstruktion der LDA nicht berücksichtigt werden.

1.3.2 Die Verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA)

Stellt man das Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[n]$ als eine Reihenentwicklung, bestehend aus Termen der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ und deren Ableitungen dar, so ist aus mathematischer Sicht eine Erweiterung der LDA naheliegend. Durch Aufnahme höherer Terme, der erste Term repräsentiert gerade $E_{xc}^{LDA}[n]$, was physikalisch dem Verlassen des homogenen Elektronengases als Referenzsystem entspricht, sollte sich die Qualität der genäherten Austausch-Korrelationsfunktionals erhöhen lassen. Unter der Annahme, dass für diese sogenannte *Gradientenentwicklungsnäherung* (GEA) wieder

$$E_{xc}^{GEA}[n] = E_x^{GEA}[n] + E_c^{GEA}[n] \quad (1.64)$$

gilt, schreibt sich speziell der Austauschanteil als

$$E_x^{GEA}[n] = A_x \int d^3r n^{4/3} + C_x \int d^3r \frac{|\nabla n|^2}{n^{4/3}} + \dots \quad , \quad A_x, C_x = \text{const.} \quad . \quad (1.65)$$

Durch Berücksichtigung der ersten beiden Terme in der Entwicklung (1.65) sollte es möglich sein, Systeme mit schwach variierender Dichte besser als in LDA beschreiben zu können. In expliziten Rechnungen zeigte sich aber, dass die GEA nicht unbedingt zu einer Verbesserung der Resultate führt, sondern im Gegenteil oftmals weitaus schlechtere Ergebnisse liefert als die einfachere LDA. Gunnarsson und Jones [58] konnten daraufhin zeigen, dass die GEA im Gegensatz zur LDA sowohl die Summenregel (1.17) als auch die Bedingung $h_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \leq 0$ verletzt. Daher drehte man hiernach quasi den Spieß herum und entwickelte im Sinne der GEA eine verbesserte Version der Gradientenentwicklung, indem die analytischen Ausdrücke gezielt so gewählt wurden, dass sie wichtige Grenzbedingungen erfüllen. Aus dieser mehr oder weniger "brute-force"-Methodik gingen die ersten Fassungen [59–61] der sogenannten *Verallgemeinerten Gradientenentwicklung* (GGA) hervor:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n, \nabla n) \quad . \quad (1.66)$$

In der GGA schreibt sich der Austauschterm allgemein als

$$E_x^{GGA}[n] = A_x \int d^3r n^{4/3} F^{GGA}(s) \quad \text{mit} \quad s = \frac{|\nabla n|}{n^{4/3}} \quad . \quad (1.67)$$

Die dimensionslose Größe $s(\mathbf{r})$ ist der *reduzierte Dichtegradient*.

Zwei analytisch unterschiedliche Realisierungen der maßgeblichen Funktion $F^{GGA}(s)$ bestehen. In der ersten Darstellung ist F außer eine Funktion von s auch eine explizite Funktion von $\sinh^{-1}s$. Ein prominentes Beispiel hierfür ist das PW91-Funktional [62]. Die zweite Realisierung schreibt F als alleinige rationale Funktion von s und findet beispielsweise beim bekannten PBE-Funktional [63] seine Anwendung. Für die unrestricted-Versionen kann man folgende allgemein gültige Relation heranziehen:

$$E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2} \{E_x[2n_\uparrow] + E_x[2n_\downarrow]\} \quad . \quad (1.68)$$

Der Korrelationsanteil $E_c^{GGA}[n]$ entzieht sich mehr noch als in der LDA einer sauberen physikalischen Formulierung. Deshalb soll auf eine weitere Diskussion hierzu an dieser Stelle verzichtet und auf Originalquellen [64,63] inklusive den dortigen Zitaten verwiesen werden. Dadurch, dass bei der GGA die Anbindung an ein spezielles Referenzsystem aufgegeben wurde, gibt es auch keine "exakten" Modellrechnungen, welche zum Vergleich herangezogen werden könnten. Aus diesem Grund existieren eine Vielzahl verschieden gestalteter GGAs, die dann oftmals untereinander auch mitunter deutliche Unterschiede in den damit produzierten Ergebnissen aufweisen. Speziell in der Festkörperphysik hat sich das ab-initio

generierte PBE-Funktional [63] als eine Art Standard herausgebildet. In der Quantenchemie gehört das BLYP-Funktional [61,64] zu den populärsten.

In GGA wird die Tatsache, dass das Austauschloch im inhomogenen Elektronengas off-center ist, qualitativ korrekt wiedergegeben. Desweiteren favorisieren die Gradientenkorrekturen sowohl Dichteinhomogenitäten (größeres s) als auch Dichtekontraktionen (kleineres r_s) [65]. Gegenüber der LDA führen diese Eigenschaften für viele Systeme zu einer verbesserten Beschreibung der Bindungsenergien und -längen. Gerade in festkörperphysikalischen Anwendungen ist die Situation jedoch etwas ambivalent. So verbessern sich in GGA diese Werte beispielsweise meist bei der Beschreibung von $3d$ -Elementen, verschlechtern sich aber wieder für $4d$ - und $5d$ -Elemente [66,67]. Weiter wird bei unrestricted-Rechnungen in GGA die Spinpolarisation oft zu sehr begünstigt, was eventuell am Mangel ausreichend vieler spinabhängiger Grenzbedingungen bei der GGA-Konstruktion liegen kann [68].

1.3.3 Aktuelle Entwicklungen

In Anlehnung an die Bibel beschrieb J.P. Perdew [69] im Jahr 2000 seine Vision vom Weg zum exakten Austausch-Korrelationsfunktional in Form von Jacobs Leiter (s. Abb. (1.3)). Ausgehend von der Hartree-Theorie, also kein Austausch und keine Korrelation, welche die Erde repräsentiert, arbeitet man sich Sprosse für Sprosse gen Himmel, zum exakten Austausch-Korrelationsfunktional, empor. Auf die im letzten Abschnitt vorgestellten GGAs folgen demnach die sogenannten *meta-GGAs* [70–73] welche zusätzlich den Laplace-Operator, angewandt auf die Ladungsdichte, und/oder die kinetische Energiedichte

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} |\nabla\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.69)$$

der besetzten Kohn-Sham-Orbitale berücksichtigen. Während die GGAs semilokal in dem Sinn sind, dass sie allein von der Ladungsdichte in einer infinitesimalen Umgebung um den Ort \mathbf{r} abhängen, besitzen die meta-GGAs zusätzlich eine solche, bisher noch implizite, Abhängigkeit von den *Orbitalen*. Es existieren nun bereits schon eine Reihe von verschiedenen meta-GGAs, deren Performance im Vergleich zur LDA und herkömmlichen GGAs mitunter auch recht vielversprechend ist [74].

Grundsätzlich scheint daher im nächsten Schritt die explizite Berücksichtigung der Orbitale, die wohlgermerkt auch wieder als Funktionen der Ladungsdichte ausgedrückt werden

können¹¹, unvermeidbar in der Entwicklung verbesserter Austausch-Korrelationsfunktionale [75]. Dies führt dann zur "4. Sprosse", die ihre Realisierung¹² beispielsweise in den sogenannten *Hybriden* (s. z.B. [35] und dortige Zitate) findet. Diese in der Quantenchemie bereits sehr erfolgreich eingesetzten, partiell nichtlokalen Funktionale mischen einen gewissen Teil an exakter Austauschenergie

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_{i,j} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_{is}^*(\mathbf{r})\varphi_{js}^*(\mathbf{r}')\varphi_{is}(\mathbf{r}')\varphi_{js}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} , \quad (1.70)$$

zu etablierten GGA-Funktionalen:

$$E_{xc}^{HYB} = a(E_x - E_x^{GGA}) + E_{xc}^{GGA} \quad \text{mit } a : \text{numerischer Faktor} . \quad (1.71)$$

In die gleiche Klasse gehören die Methoden der sogenannten *Optimierten Effektiven Potenziale (OEP)* [76,77], die ebenfalls explizit orbitalabhängig sind und in einem etwas allgemeineren Formalismus ebenfalls die Berücksichtigung von exaktem Austausch erlauben. Die explizite orbitale Abhängigkeit weisen auch Verfahren auf, welche auf der sogenannten *self-interaction correction (SIC)* [54] beruhen und die direkt auf der Lösung des bereits

¹¹Jedes orbitale Funktional ist ein (implizites) Funktional der Ladungsdichte, vorausgesetzt die Orbitale stammen von einem lokalen Potenzial.

¹²Meist jedoch noch ohne direkte Mitnahme der "3. Sprosse", also der kinetischen Energiedichte.

HIMMEL (chemische Genauigkeit)		
+ expliziter Abhängigkeit von unbesetzten Orbitalen	Rang 5	komplett nichtlokal
+ expliziter Abhängigkeit von besetzten Orbitalen	Rang 4	Hybride, SIC, OEP
+ expliziter Abhängigkeit von der kinetische Energiedichte	Rang 3	meta-GGAs
+ expliziter Abhängigkeit vom Gradienten der Dichte	Rang 2	GGAs
lokale Dichte	Rang 1	LDA
ERDE (Hartree-Theorie)		

Abbildung 1.3: *Perdew's Vision vom Weg zum exakten Austausch-Korrelationsfunktional.*

erwähnten Problems der verbleibenden Selbstwechselwirkung in vielen herkömmlichen E_{xc} -Funktionalen aufbauen.

Über das komplett nichtlokale Funktional, für das es heute noch keine Darstellung gibt, erreicht man dann den "Himmel". Dort sollte dann ein Austausch-Korrelationsfunktional zur Verfügung stehen, welches für jegliche Anwendung chemische Genauigkeit, d.h. einen absoluten Fehler in der Energetik von etwa 0.1 eV, liefert.

Neben dem durch Perdew beschriebenen Weg sind bei einer Darstellung des aktuellen Standes der Lösung des elektronischen Vielteilchenproblems auch die Kombinationen der DFT mit der Methode der Greenschen Funktionen zu nennen. So wurde beispielsweise eine sogenannte *Spektrale Dichtefunktionaltheorie* [78,79] entwickelt, bei der, in Analogie zum Hohenberg-Kohn-Schema, die gesamte freie Energie eines Systems als Funktional einer lokalen Greenschen Funktion dargestellt wird. Dort sind dann die künstlichen KS-Quasiteilchen durch reale, dynamische Quasiteilchen ersetzt, und es wird tatsächlich in einem Vielteilchenformalismus gearbeitet. Realistische genäherte Vielteilchenmethoden wie etwa der Zusammenschluss von LDA und DMFT zur sogenannten *LDA+DMFT* [80,81] lassen sich im Rahmen dieser Theorie darstellen.

1.4 Lokale und itinerante Zustände

Ein Extrakt aus den letzten Abschnitten liegt in der Erkenntnis, dass offensichtlich für zwei Grenzfälle das Problem der Bestimmung der Elektronenstruktur, wenigstens numerisch mit der heute zur Verfügung stehenden Rechenleistung, exakt gelöst werden kann. Den einen Grenzfall findet man in der Quantenchemie, repräsentiert durch Atome und kleinere Moleküle mit moderater Elektronenzahl, und den anderen Grenzfall bildet das homogene Elektronengas. Große Schwierigkeiten in der Beschreibung machen aber beispielsweise nun gerade Festkörpersysteme, deren Elektronenstruktur weder durch stark lokalisierte Zustände, ähnlich dem quantenchemischen Beschreibungsbild, noch durch stark delokalisierte Zustände, eher durch das homogene Elektronengas wiedergegeben, charakterisiert werden kann. Die Einbindung orbitaler Freiheitsgrade in die E_{xc} -Funktionalen "beyond LDA/GGA" (meta-GGA, OEP, SIC, ...) trägt diesem Umstand Rechnung.

Die Physik itineranter und lokaler Zustände soll daher in den folgenden Abschnitten, gerade unter dem Gesichtspunkt einer möglichen DFT-Beschreibung, weiter vertiefend behandelt werden.

1.4.1 Die Stoner-Theorie

In zwei grundlegenden Arbeiten [82,83] gab Stoner, basierend auf einem Modell itineranter Elektronen, eine theoretische Begründung und ein Kriterium für das Auftauchen von Ferromagnetismus in Festkörpersystemen an (s. z.B. auch [84]). Dabei bewegen sich die delokalisierten Elektronen in folgendem Mean-Field:

$$H_{MF} = -I\xi \quad , \quad \xi = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \quad . \quad (1.72)$$

Die Größe I ist eine skalare Kopplungskonstante und wird meist schlicht *Stoner I* genannt. Die Gesamtenergie $E(\xi)$ des elektronischen Systems setzt sich sodann zusammen aus einem kinetischen Anteil und der Feldenergie. Ein analytischer Ausdruck für $E(\xi)$ ist im Rahmen eines einfachen s -Bandmodells schnell angebar:

$$E(\xi) = \frac{9}{20} \frac{1}{D_F} [(1 + \xi)^{5/3} + (1 - \xi)^{5/3}] - \frac{I}{2} \xi^2 \quad , \quad (1.73)$$

wobei D_F die Zustandsdichte an der Fermi-Energie beschreibt. Ein solches System ist stabil gegenüber Ferromagnetismus, wenn $E(\xi)$ für $\xi > 0$ ebenfalls monoton anwächst und $E(0)$ demnach das globale Minimum bildet. Demgegenüber wird das unmagnetische System instabil, wenn $E(\xi)$ für endliches ξ abfällt. Aus einer einfachen Kurvendiskussion lässt sich daher folgendes *Stoner-Kriterium* für die Existenz von Ferromagnetismus ableiten:

$$D_F I > 1 \quad . \quad (1.74)$$

Anschaulich bedeutet dies, dass es bei einer gewissen Füllung der itineranten Zustände für das System energetisch günstiger ist, zusätzliche kinetische Energie in Feldenergie umzuwandeln und einen Symmetriebruch im Elektronensystem zu vollziehen.

Die einfache Relation (1.74) besitzt nicht nur im Rahmen des simplen vorgestellten Modells Gültigkeit, sondern ist durchaus auch auf reale Materialien anwendbar. So lässt sich (1.74) ebenfalls vermöge linear-response-Theorie in einer DFT-Betrachtung ableiten [84]. Mittels der von Janak [85] definierten Größe

$$\gamma(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{\delta(\varepsilon_F - \varepsilon_i) |\varphi_i(\mathbf{r})|^2}{D_F} \quad (1.75)$$

kann man dann folgende Berechnungsvorschrift für das Stoner I hinschreiben:

$$I = \int d^3r \gamma^2(\mathbf{r}) V_{xc}(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.76)$$

Somit stellt der Parameter I ein Austausch-Korrelationsintegral dar. Von Janak in diesem Sinne durchgeführte DFT-Rechnungen an 32 elementaren Metallen zeigten [85], dass innerhalb dieses Ensembles tatsächlich lediglich die auch in der Natur ferromagnetischen Metalle Fe, Co und Ni das Stoner-Kriterium (1.74) erfüllen. Dabei wurde entdeckt, dass das Stoner I nur wenig empfindlich hinsichtlich der vorliegenden Kristallstruktur ist und demnach genähert als atomarer Parameter aufgefasst werden kann. Natürlich stecken jetzt in (1.75) sämtliche Zustände, neben eindeutig itineranten s - auch oftmals lokale d -Zustände. Daher ist der Erfolg dieses doch recht simplen itineranten Stoner-Modells bemerkenswert.

Das Stoner I lässt sich in Anlehnung an (1.72) nach Gunnarsson [86] auch direkt über die Magnetisierung m_{at} pro Atom definieren. So gilt

$$I = -\frac{\varepsilon_F^\uparrow - \varepsilon_F^\downarrow}{m_{at}} \quad . \quad (1.77)$$

Dabei wird die Energieaufspaltung an der Fermi-Energie in erster Ordnung erneut allein durch die Aufspaltung des Austausch-Korrelationspotenzials $V_{xc}^\uparrow - V_{xc}^\downarrow$ festgelegt.

1.4.2 Systeme bei fraktionaler Elektronenzahl

In einer Arbeit von Perdew *et al.* [87] wurde gezeigt, in welcher Art und Weise der Charakter lokaler Elektronenzustände in das Austausch-Korrelationsfunktional eingeht. Mathematisch angegangen wurde dies in [87] anhand der Untersuchung des Verhaltens der Energie eines elektronischen Systems bei fraktionaler Anzahl der Elektronen. Durch die Definition geeigneter Orbitale wird die Korrespondenz dieses Sachverhalts und des Lokalisierungsverhaltens schnell deutlich. Ganzzahlige Besetzung eines Orbitals bedeutet stark lokalisiert, Teilbesetzung weist auf einen mehr itineranten Charakter hin.

Das Unvermögen der LDA, den Vielteilcheneffekt der Lokalisierung korrekt zu beschreiben, zeigt sich am Beispiel der Bestimmung des Grundzustandes eines Systems, bestehend aus zwei weit voneinander getrennten Atomen mit unterschiedlichem chemischen Potenzial. Aufgrund dieses Potenzialunterschieds wird in der LDA ein Elektronentransfer zwischen den Atomen energetisch begünstigt. Der LDA-Grundzustand für dieses System wird daher inkorrekt durch zwei Atome mit jeweils fraktionaler Besetzung beschrieben. Diese Unzulänglichkeit kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass die Grundzustandsenergie in LDA, bedingt durch die Form des Austausch-Korrelationsfunktionals, folgende Abhängigkeit von der Zahl der Elektronen N_e vermissen lässt:

$$E(N_e + x) = (1 - x)E_{N_e} + xE_{N_e+1} \quad , \quad \text{mit} \quad 0 < x < 1 \quad . \quad (1.78)$$

Die Gleichung (1.78) gilt für das exakte Austausch-Korrelationsfunktional [87]. Demnach weist die Ableitung $\partial E/\partial N$ Unstetigkeiten an den ganzzahligen Werten N_e auf. Für ein einzelnes Atom mit der Kernladung Z findet man [87]

$$\frac{\partial E}{\partial N} = \begin{cases} -I = -(E_{Z-1} - E_Z) & : (Z - 1 < N < Z) \\ -A = -(E_Z - E_{Z+1}) & : (Z < N < Z + 1) \end{cases} . \quad (1.79)$$

Die Größen I und A repräsentieren die erste Ionisierungsenergie und die elektronische Affinität des betrachteten Atoms.

Übertragen auf die DFT bedeutet dies, dass das durch die Funktionalableitung $\delta E[n]/\delta n(\mathbf{r})$ definierte Potenzial an der Stelle $N_e=Z$ einen Sprung der Größenordnung $I-A$ aufweist. Die in LDA¹³ gegebene Grundzustandsenergie ist ein stetig differenzierbares Funktional der Ladungsdichte und kann daher diesen offensichtlichen Korrelationseffekt in der Besetzung lokaler Zustände nicht wiedergeben.

Diese Unstetigkeit in $\partial E/\partial N$ ist nicht nur für die lokalisierten Zustände in Atomen oder Molekülen relevant, sondern auch vonnöten, um den lokalen Charakter von Festkörperzuständen korrekt zu beschreiben. So ist die Bandlücke im Quasiteilchensystem definiert als (s. [88] und dortige Zitate):

$$E_{gap} = \varepsilon_{N_e+1, N_e+1} - \varepsilon_{N_e, N_e} = \Delta_{xc} + \varepsilon_{N_e, N_e+1} - \varepsilon_{N_e, N_e}, \quad \text{mit } \varepsilon = \varepsilon_{\text{Teilchen, Zustand}} , \quad (1.80)$$

wobei $\Delta_{xc} = \varepsilon_{N_e+1, N_e+1} - \varepsilon_{N_e, N_e+1}$ ist und den Energieunterschied zwischen dem höchsten besetzten KS-Orbital im (N_e+1) -Elektronensystem und dem tiefsten unbesetzten KS-Orbital im N_e -Elektronensystem wiedergibt. Die Differenz der letzten beiden Terme in (1.80) beschreibt die Bandlücke im N_e -Elektronen-Kohn-Sham-System in LDA. Somit kann Δ_{xc} erneut mit dem Potenzialsprung (1.79) in Verbindung gebracht werden, welcher ursächlich alleinig vom Austausch-Korrelationspotenzial $V_{xc}(\mathbf{r})$ stammt [88]. Auch von anderen Autoren konnte gezeigt werden, dass diese Potenzialunstetigkeit mitunter einen großen Beitrag zu einer bestehenden Bandlücke leisten kann [89,90].

Manche Ansätze für das Austausch-Korrelationsfunktional der neueren Generation, wie etwa OEP, erfüllen bereits den Anspruch nach Unstetigkeit, wiederum eben bedingt durch deren explizite orbitale Abhängigkeit. In diesen neuartigen Funktionalen im OEP-Schema findet jene Abhängigkeit jedoch meist ohne konkrete physikalische Motivation ihren Einzug. Demgegenüber existieren in der Vielteilchenphysik vereinfachte Modellsysteme, an denen explizit das Problem der Lokalisierung elektronischer Zustände untersucht werden

¹³Diese Aussage gilt natürlich auch für GGA-Funktionalen.

kann. Die hier dargestellten Betrachtungen zum Problem des mitunter sowohl lokalen als auch delokalsten Charakters elektronischer Zustände in manchen Festkörpersystemen hat nun Bestrebungen motiviert, die Methoden der DFT mit den Verfahren zur Behandlung von Vielteilchenmodellssystemen zu kombinieren. Eine solche Kombination stellt $LDA+U$, die Verbindung der LDA mit dem aus dem Hubbard-Modell bekannten Hubbard U , dar. Aber auch die bereits erwähnte $LDA+DMFT$ -Methode fällt in diese Kategorie, da die dortige Abbildung auf ein Störstellenproblem auch als eine Problemstellung im Sinn des Anderson-Modells [91] aufgefasst werden kann.

1.4.3 Das Hubbard-Modell

Die Darstellung der auch in dieser Arbeit verwendeten $LDA+U$ -Methode erfordert einige grundlegende Bemerkungen zum sogenannten *Hubbard-Modell* [92,93]. Dieses Modell gründet auf einer starken Vereinfachung des elektronischen Vielteilchenproblems (1.5). Dabei war Hubbards erste Näherung, dass aufgrund der dominierenden Kern-Elektron-Wechselwirkung die Elektron-Elektron-WW lediglich für die Bänder in der Nähe der Fermi-Energie E_F relevant ist. Im Idealfall existiert nur ein einziges solches Band, während alle anderen Bänder energetisch weit von E_F entfernt sind. Als zweite Näherung übernahm Hubbard nur den maximalen Term der Elektron-Elektron-WW, die intraatomare Coulomb-Wechselwirkung, in sein Festkörpermodell. Bei nur einem Band schreibt sich dieser on-site Term, auch *Hubbard U* genannt, als

$$U = e^2 \iint d^3r d^3r' \frac{|\varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)|^2 |\varphi_\alpha(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\alpha)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} . \quad (1.81)$$

Wichtig hierbei ist, dass dieses Matrixelement mit der Wannier-Funktion φ_α am Ort \mathbf{R}_α gebildet wird. Das Einband-Hubbard-Modell hat dann in der Darstellung der 2. Quantisierung folgende Gestalt:

$$\hat{H}^{Hub} = \sum_{\alpha\beta s} t_{\alpha\beta} \hat{c}_{\alpha s}^\dagger \hat{c}_{\beta s} + \frac{1}{2} U \sum_{\alpha s} \hat{n}_{\alpha s} \hat{n}_{\alpha \bar{s}} \quad , \quad \text{mit} \quad \hat{n} = \hat{c}^\dagger \hat{c} . \quad (1.82)$$

Summiert wird außer über die Atomorte auch über den Spinindex s . Die Größe $t_{\alpha\beta}$ wird auch als *hopping-Parameter* bezeichnet und entspricht der Fouriertransformierten der Einzelteilchenenergien $\varepsilon_0(\mathbf{k})$ der nichtwechselwirkenden Elektronen im externen Potenzial:

$$t_{\alpha\beta} = \frac{1}{N_K} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)} . \quad (1.83)$$

Mit dem Hubbard-Modell wird eine *tight-binding-Beschreibung* des Festkörpers verfolgt, bei der die elektronischen Bloch-Funktionen nach Wannier-Funktionen φ_α entwickelt werden. Diese Wannier-Funktionen sind für sehr schmale Bänder nahezu identisch mit den atomaren Wellenfunktionen. In diesem Sinne sind $\hat{c}_{\alpha s}^\dagger$ und $\hat{c}_{\alpha s}$ als Erzeugungs- und Vernichtungsoperator für Elektronen in einem einzelnen Wannier-Orbital φ_α am Ort \mathbf{R}_α zu verstehen. Im Standard-Hubbard-Modell geht man von gut lokalisierten Wannier-Orbitalen aus, so dass weiter genähert werden kann:

$$t_{\alpha\beta} = \begin{cases} -t & , \text{ falls } |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta| \triangleq \text{NN-Abstand} \\ 0 & , \text{ andernfalls} \end{cases} . \quad (1.84)$$

Neben dem hopping-Parameter t und dem Hubbard U sind die Raumdimension d und die Kristallstruktur weitere Kennparameter des Modells¹⁴. Meist dient die Bandbreite W des betrachteten Bandes als Energieskala, weshalb die Wechselwirkungsstärke auch mit U/W gekennzeichnet wird.

Das Hubbard-Modell ist das wohl einfachste Modell eines korrelierten Elektronensystems. Während über den hopping-Parameter der itinerante Charakter eines solchen Systems beschrieben wird, gibt der Wechselwirkungsterm mittels des Hubbard U die Korrelation, welche dann auch zur Lokalisierung führen kann, wieder. Durch die Variation dieser beiden Anteile lässt sich prinzipiell der Übergang vom einfachen Metall über die Zwischenstufe des korrelierten Metalls zum Isolator verfolgen. Trotz der starken Näherungen ist es somit möglich, die prinzipiellen Eigenschaften eines Fermi-Systems auf einem qualitativem Niveau zu untersuchen. Für tiefere Betrachtungen zum Hubbard-Modell und dessen Varianten sei beispielsweise auf [94,95] und die dortigen Zitate verwiesen.

Für den Anschluss des Hubbard-Modells an DFT-Methoden zur Behandlung realer Materialien, zum Beispiel 3d-Übergangselemente und deren Verbindungen, ist es nur selten zu vermeiden, die Beschränkung auf ein einzelnes relevantes Band an der Fermi-Energie aufzuheben. Meist bleibt jedoch auch in Multiband-Systemen der Bandindex b in guter Näherung eine gute Quantenzahl, da Wechselwirkungsterme, welche nichtdiagonal im Bandindex sind, meist deutlich kleiner als entsprechende Diagonalterme sind. Im Gegensatz zum Einband-Hubbard-Modell weist der Multibandfall nun jedoch zwei elektronische Wechsel-

¹⁴Die Relation $t \geq 0$ ist Konvention im Standard-Hubbard-Modell. Ebenso gilt im Rahmen dieser Arbeit die Annahme $U \geq 0$.

wirkungsparameter auf:

$$U_{bb'} = e^2 \iint d^3r d^3r' \frac{|\varphi_{ab}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)|^2 |\varphi_{ab'}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\alpha)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.85)$$

$$J_{bb'} = e^2 \iint d^3r d^3r' \frac{\varphi_{ab}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \varphi_{ab'}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\alpha) \varphi_{ab}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\alpha) \varphi_{ab'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.86)$$

Der Austauschterm $J_{bb'} > 0$ trägt der ersten Hundschen Regel Rechnung. Der Hamilton-Operator des Multiband-Hubbard-Modells ergibt sich dann zu [95]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{mb}^{Hub} = & \sum_{\alpha\beta bb's} t_{\alpha\beta}^{bb'} \hat{c}_{\alpha bs}^\dagger \hat{c}_{\beta b's} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha bb's} U_{bb'} \hat{n}_{\alpha bs} \hat{n}_{\alpha b'\bar{s}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha bb's \\ b \neq b'}} (U_{bb'} - J_{bb'}) \hat{n}_{\alpha bs} \hat{n}_{\alpha b's} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha bb's \\ b \neq b'}} J_{bb'} \hat{c}_{\alpha bs}^\dagger \hat{c}_{\alpha b\bar{s}} \hat{c}_{\alpha b'\bar{s}}^\dagger \hat{c}_{\alpha b's} + \text{höhere Terme} \quad , \end{aligned} \quad (1.87)$$

oder geschrieben mit gemittelten Hubbard-Parametern [96]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{mb}^{Hub} = & \sum_{\alpha\beta bb's} t_{\alpha\beta}^{bb'} \hat{c}_{\alpha bs}^\dagger \hat{c}_{\beta b's} + \frac{U+J}{2} \sum_{\alpha bs} \hat{n}_{\alpha bs} \hat{n}_{\alpha b\bar{s}} + \frac{U}{2} \sum_{\substack{\alpha bb's \\ b \neq b'}} \hat{n}_{\alpha bs} \hat{n}_{\alpha b'\bar{s}} \\ & + \frac{U-J}{2} \sum_{\substack{\alpha bb's \\ b \neq b'}} \hat{n}_{\alpha bs} \hat{n}_{\alpha b's} - \frac{J}{2} \sum_{\substack{\alpha bb's \\ b \neq b'}} \hat{c}_{\alpha bs}^\dagger \hat{c}_{\alpha b\bar{s}} \hat{c}_{\alpha b'\bar{s}}^\dagger \hat{c}_{\alpha b's} + \text{höhere Terme} \quad . \end{aligned} \quad (1.88)$$

An (1.87) erkennt man, dass die Größe $J_{bb'}$ Interbandaustauschprozesse zweierlei Art beschreibt. Zum einen einen longitudinalen, Ising-artigen Austausch, der sich mittels des Besetzungszahloperators \hat{n} beschreiben lässt, sowie eine transversale spin-flip-Streuung, der letzte ausgeschriebene Term in (1.87) bzw. (1.88). In vielen Betrachtungen zum Multiband-Hubbard-Modell wird der spin-flip-Term vernachlässigt, was jedoch allgemein nicht unbedingt gerechtfertigt ist [97].

1.4.4 Einbindung lokaler Korrelationen in die LDA: LDA+U

Wie bereits erwähnt, ist die LDA nicht im Stande, physikalische Eigenschaften wie etwa die Bandstruktur, die Bandlücke oder das magnetisches Moment von stark korrelierten realen Systemen, z.B. NiO, korrekt wiederzugeben. Andererseits sind die Erfolge des Multiband-Hubbard-Modells, angewandt auf solche Systeme, allgemein anerkannt [95]. Daher schlugen Anisimov *et al.* [98] vor, die Wechselwirkungsparameter U und J in die LDA-Dichtefunktionalrechnungen explizit zu integrieren. Darauf gründet die sogenannte

*LDA+U-Methode*¹⁵.

Zwei spezifische Problempunkte der LDA motivieren diese Kombination. Nicht unbedingt der Mean-Field-Charakter der LDA, sondern deren unzureichende Beschreibung der Austauschspaltung in stark korrelierten Systemen führt zum ersten Punkt [98]. Nach (1.77) kann im Rahmen der Stoner-Theorie die Austauschspaltung über den Kopplungsparameter I verstanden werden. So ist es legitim, das Stoner I in diesem Zusammenhang auch als Elektronengas-Pendant zum Hundschen Austauschintegral J aus dem vorherigen Abschnitt, welches die lokale Aufspaltung bedingt, aufzufassen. Da das Stoner I in $3d$ -Übergangsverbindungen, wie bereits bemerkt, nahezu unabhängig von der Kristallstruktur ist, kann es genähert als charakteristische atomare Größe für das jeweilige $3d$ -Übergangselement aufgefasst werden. In stark korrelierten Systemen wird die Spinabhängigkeit nun aber nicht allein durch den Hundschen Austausch geregelt, sondern maßgeblich durch das Hubbard U , welches um eine Größenordnung höher als J liegt.

Der zweite Problempunkt der LDA betrifft deren schon angeführtes Unvermögen, den Potentialsprung (1.79) für lokale Zustände wiederzugeben. Eine Möglichkeit, der vorgeschriebenen Unstetigkeit im Potenzialverlauf Rechnung zu tragen, besteht im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus bei fester Elektronenzahl darin zu versuchen, an jedem Gitterplatz die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten KS-Orbital und dem niedrigsten unbesetzten KS-Orbital so zu regeln, dass diese mit der Differenz aus der erforderlichen Energie, am betreffenden Gitterplatz ein Elektron zu entfernen, und der Energie, eines hinzuzufügen, zusammenfällt [99].

Nach Herring [100] kann nun das Hubbard U auch für reale Systeme definiert werden. Zum Beispiel ist U im Fall von $3d$ -Übergangselementverbindungen festgelegt durch folgende Reaktion:



Dieser Transfer eines d -Elektrons von einem Atom zum nächsten ist verbunden mit einem Energieaufwand

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \\ &= \underbrace{[E(d^{n+1}) - E(d^n)]}_{\sim -A} - \underbrace{[E(d^n) - E(d^{n-1})]}_{\sim -I} \equiv U \quad . \end{aligned} \quad (1.90)$$

Demnach kann das Hubbard U in der Realität gerade mit dem Sprung im Potenzial bzw. der soeben angesprochenen Differenz der KS-Orbitalenergien identifiziert werden [101].

¹⁵In den ersten Arbeiten hierzu wurde tatsächlich die restricted-LDA verwendet. In neueren Arbeiten, auch hinsichtlich eines selbstkonsistenten Formalismus, wird aber immer die LSDA als Referenz gewählt.

Der grundlegende Ansatz für eine Kombination von LDA und Hubbard-Parameter erfolgt in Anlehnung an das Andersonsche Störstellenmodell [91]. Demnach wird das elektronische System gedanklich in ein itinerantes Subsystem, beschrieben durch s - und p -Elektronen, sowie ein lokalisiertes Subsystem, repräsentiert durch d - oder f -Elektronen¹⁶, aufgeteilt. Es wird angenommen, dass das itinerante Subsystem durch die LDA sinnvoll wiedergegeben wird. Die Coulomb-WW der lokalisierten d - oder f -Elektronen wird in LDA+U andererseits explizit durch einen Multiband-Hubbard-Wechselwirkungsterm $\mathcal{H}_{mb}^{Hub}(n_{mm'})$ beschrieben. Die Indizes m, m' sollen dabei jetzt die magnetischen Quantenzahlen zum Drehimpuls l beschreiben. Da weiterhin im Kohn-Sham-Formalismus gearbeitet wird, stellen $n_m, n_{m'}$ nun keine Operatorgrößen mehr dar, sondern bezeichnen den Erwartungswert der Besetzung in den Orbitalen m, m' . Ganz allgemein stellt sich die elektronische Energie in $LDA + U$ folgendermaßen dar:

$$E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_{LDA}[\{n_s\}] + E_U[\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}] - E_{dc}[\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}] \quad . \quad (1.91)$$

Dabei ist E_{LDA} die herkömmliche, generell spinpolarisierte elektronische Energie in LDA und E_U die Coulomb-Energie der d - oder f -Elektronen anhand der Hubbard-Beschreibung. Die Größe $\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}$ beschreibt in diesem Zusammenhang die orbitale Dichtematrix der lokalisierten Zustände¹⁷, die über folgende Projektion der KS-Orbitale definiert wird:

$$\nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} = \sum_i f_i^s \langle \varphi_i^s | \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha | \varphi_i^s \rangle \quad . \quad (1.92)$$

Die Größe f_i^s gibt die Besetzung des jeweiligen KS-Orbitales anhand der Fermi-Verteilung wieder. Der Darstellung des Projektionsoperators $\hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha$ geht eine analytische Definition des lokalen Subsystems voraus, d.h. es muss eine Darstellung für die lokalen Orbitale gefunden werden, auf die die Kristallwellenfunktion projiziert wird.

Eine zentrale Bedeutung kommt dem letzten Energieterm in (1.91) zu. Der Doppelzählungsterm E_{dc} korrigiert die aufgrund des Hartree- und Austausch-Korrelationsterms bereits in E_{LDA} mitgeführten Wechselwirkungsenergien der als lokalisiert beschriebenen Zustände.

Die analytische Darstellung von $E_U[\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}]$ muss sich zur Beschreibung realer Materialien am Multiband-Hubbard-Modell orientieren. In Anbetracht der Tatsache, dass das Hubbard-

¹⁶Im Weiteren soll oBdA angenommen werden, dass nur eine relevante Drehimpulssorte im lokalen Subsystem zugegen ist und zusätzlich die Hubbard-Parameter U und J nur jeweils einen Wert annehmen.

¹⁷Um Verwechslungen mit der Elektronendichte n zu vermeiden, werden im Weiteren die lokalen Besetzungsvariablen mit ν gekennzeichnet.

Modell in Mean-Field-Näherung bzw. im effektiven Einteilchenformalismus¹⁸ eine HF-Gestalt (s. z.B. [102]) annimmt, gaben Lichtenstein *et al.* [103], unter besonderer Berücksichtigung der orbitalen Freiheitsgrade folgende, sogenannte *rotationsinvariante Form* für E_U an:

$$E_U[\nu^{\alpha s}] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\{m\}ss'} (U_{m_1 m_3 m_2 m_4} - \delta_{ss'} U_{m_1 m_3 m_4 m_2}) \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} \nu_{m_3 m_4}^{\alpha s'} \quad . \quad (1.93)$$

Im Falle einer diagonalen orbitalen Dichtematrix, d.h. $\nu_{mm'}^{\alpha s} = \delta_{mm'} \nu_m^{\alpha s}$, kann man einfach zeigen (s. Anhang A.1), dass (1.93) in den Mean-Field Ausdruck des Wechselwirkungsanteils des Multiband-Hubbard-Modells (1.87) ohne spin-flip-Term, dessen Eingliederung in einen Einteilchenformalismus nicht direkt möglich ist, übergeht [104]. Die rotationsinvariante Darstellung (1.93) erlaubt eine Beschreibung unabhängig von der Wahl des (lokalen) Koordinatensystems, wodurch etwa auch die Behandlung orbitalordnender Systeme möglich wird.

Die Wechselwirkungen in (1.93) stellen verallgemeinerte Coulomb-Matrixelemente dar, von denen das erste den Hartree-, das zweite, erneut nur wirksam bei gleichem Spin, den Austauschterm im Hartree-Fock-Bild widerspiegelt. Zu bemerken ist, dass mit dieser Form von E^U die self-interaction correction für die als lokalisiert betrachteten Zustände, wiederum äquivalent zu Hartree-Fock, exakt ist, wie sich leicht ($m_1=m_2=m_3=m_4$ und $s=s'$) verifizieren lässt. Die in (1.93) auftauchenden Coulomb-WWn lassen sich unter der Annahme einer ortsunabhängigen Dielektrizitätszahl ϵ vermöge einer Multipolentwicklung durch eine Linearkombination von effektiven Slater-Integralen F_L [105] ausdrücken:

$$U_{m_1 m_3 m_2 m_4} = \langle m_1 m_3 | V_{ee}^{loc} | m_2 m_4 \rangle \quad (1.94)$$

$$= \iint d^3 r d^3 r' \varphi_{m_1}^*(\mathbf{r}) \varphi_{m_3}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{m_2}(\mathbf{r}) \varphi_{m_4}(\mathbf{r}') \quad (1.95)$$

$$= \sum_L a_L(m_1, m_2, m_3, m_4) F_L \quad , \quad (1.96)$$

$$\text{mit} \quad F_L = \frac{1}{\epsilon} \iint d^3 r d^3 r' r^2 r'^2 \varrho_l^2(r) \varrho_l^2(r') \frac{r_{L,<}}{r_{L+1,>}} \quad . \quad (1.97)$$

Die Funktion $\varrho_l(r)$ beschreibt den Radialteil der Wannier-Funktion zum Drehimpuls l , die a_L lassen sich aus den Gaunt-Koeffizienten [106] bestimmen, und ϵ ist die Dielektrizitätszahl, welche das Screening, also die Abschirmung der Coulomb-Abstoßung zwischen den lokalisierten Elektronen infolge der itineranten Elektronen, wiedergibt. Speziell in d -Systemen ($l=2$), die Gegenstand dieser Arbeit sind, tragen lediglich F_0 , F_2 und F_4 zu den

¹⁸Diese beiden Begriffe werden oftmals gleichgesetzt, obwohl die DFT als effektive Einteilchentheorie formal exakt ist und nur die explizite LDA Mean-Field-Charakter besitzt.

Coulomb-Matrixelementen bei.

Aus dieser Multipolentwicklung lassen sich zwei wichtige Summenregeln ableiten [107]. Die erste lautet

$$F_0 = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m_1 m_3} U_{m_1 m_3 m_1 m_3} \equiv U \quad . \quad (1.98)$$

Ein gemittelter Hubbard-Parameter U wird also mit dem effektiven Slater-Integral F_0 identifiziert [101]. Asphärische Anteile in der lokalen Coulomb-WW, verursacht etwa durch entsprechende Screening-Effekte, werden somit nicht berücksichtigt. Mit der gleichen sphärischen Näherung kann eine gemittelte Hundische Kopplung J mittels der aus der Atomspektroskopie bekannten Relation

$$J = \frac{1}{14}(F_2 + F_4) \quad \text{für } l=2 \quad , \quad (1.99)$$

$$J = \frac{1}{6435}(286F_2 + 195F_4 + 250F_6) \quad \text{für } l=3 \quad , \quad (1.100)$$

ausgedrückt werden. Diese Identifizierungen erlauben nun die Herleitung der zweiten Summenregel:

$$\sum_{m_1 m_3} (U_{m_1 m_3 m_1 m_3} - U_{m_1 m_3 m_3 m_1}) = 2l(2l+1)(U - J) \quad (1.101)$$

$$\Leftrightarrow J = U - \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1 m_3} (U_{m_1 m_3 m_1 m_3} - U_{m_1 m_3 m_3 m_1}) \quad (1.102)$$

In expliziten Rechnungen dienen meist U und J als Input-Parameter. In d -Systemen ist für eine exakte Abbildung dieser Parameter auf die drei relevanten Slater-Integrale eine weitere Relation erforderlich. Diese kann aus der Arbeit von de Groot *et al.* [108] extrahiert werden. Demnach bewegt sich das Verhältnis F_4/F_2 für Übergangsmetalloxide zwischen 0.62 und 0.63. Für die meisten LDA+U-Rechnungen an d -Systemen, oft auch solche ohne oxidischen Charakter, wird $F_4/F_2 = 0.625$ gesetzt.

Durch Minimierung von (1.91) hinsichtlich der Kohn-Sham-Orbitale φ_i^{s*} [54] unter Beachtung der Normierung der Einteilchenwellenfunktionen erhält man die neuen unrestricted-Kohn-Sham-Gleichungen, erweitert durch ein zusätzliches explizit orbitalabhängiges, nicht-

lokales Potenzial V_U^s :

$$\begin{aligned}
& \frac{\delta}{\delta\varphi_i^{s*}} \left(E[\{n_s\}, \boldsymbol{\nu}^{\alpha s}] - \sum_{js} \varepsilon_j^s f_j^s \langle \varphi_j^s | \varphi_j^s \rangle \right) = 0 \\
\Leftrightarrow & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{LDA}^s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^s(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha m_1 m_2} \frac{\delta[E_U - E_{dc}]}{\delta\nu_{m_1 m_2}^{\alpha s}} \frac{\delta\nu_{m_1 m_2}^{\alpha s}}{\delta\varphi_i^{s*}} = \varepsilon_i^s \varphi_i^s(\mathbf{r}) \\
\Leftrightarrow & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{LDA}^s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^s(\mathbf{r}) \\
& + \sum_{\alpha m_1 m_2} V_{m_1 m_2}^{\alpha s}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) \int d^3 r' P_{m_1 m_2}^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_i^s(\mathbf{r}') = \varepsilon_i^s \varphi_i^s(\mathbf{r}) \\
\Leftrightarrow & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{LDA}^s(\mathbf{r}) + V_U^s(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) \right] \varphi_i^s(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^s \varphi_i^s(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.103)
\end{aligned}$$

Der Projektionsoperator in Ortsdarstellung, $P_{m_1 m_2}^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, projiziert die Kristallwellenfunktionen in den Unterraum der als lokal betrachteten Zustände. Die besetzungsabhängige Kopplungsmatrix $V_{m_1 m_2}^{\alpha s}$ hat folgende analytische Gestalt:

$$V_{m_1 m_2}^{\alpha s}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) = \sum_{m_3 m_4 s'} (U_{m_1 m_3 m_2 m_4} - \delta_{ss'} U_{m_1 m_3 m_4 m_2}) \nu_{m_3 m_4}^{\alpha s'} - V_{dc}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) \quad . \quad (1.104)$$

Zu bestimmen sind die noch ausstehenden Doppelzählungsterme E_{dc} bzw. V_{dc} . Da nun aber die LDA-Energie von der Gesamtladungsdichte $n(\mathbf{r})$ abhängt und der Hubbard-Term von den orbitalen Besetzungen $\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}$, scheint es unmöglich, einen wohldefinierten Doppelzählungsterm auszumachen. Eine saubere Darstellung dieses entscheidenden Bindeglieds zwischen LDA- und Hubbard-Beschreibung ist Gegenstand aktueller theoretischer Anstrengungen. Im Folgenden sollen die in expliziten Rechnungen verwendeten Grenzfälle für E_{dc} kurz diskutiert werden.

1.4.4.1 Around Mean Field (AMF)

Die erste Darstellung von E_{dc} , welche in der Originalarbeit [98] gegeben wurde, beruht darauf, die LDA-Energie der im Weiteren als lokalisiert betrachteten Zustände als homogene Hartree-Fock- oder Mean-Field-Wiedergabe mit gleicher Besetzung sämtlicher m -aufgelöster l -Orbitale aufzufassen. Diese sogenannte *around mean field (AMF)-Version* von LDA+U schreibt sich für den Spezialfall einer diagonalen orbitalen Dichtematrix in diesem

Sinne als [107]

$$E_0^{e,AMF}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_{LDA}[\{n_s\}] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha m_1 m_2 s} U_{m_1 m_2} (\nu_{m_1}^{\alpha s} - \nu_{av}^{\alpha s}) (\nu_{m_2}^{\alpha \bar{s}} - \nu_{av}^{\alpha \bar{s}}) \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha m_1 m_2 s \\ m_1 \neq m_2}} (U_{m_1 m_2} - J_{m_1 m_2}) (\nu_{m_1}^{\alpha s} - \nu_{av}^{\alpha s}) (\nu_{m_2}^{\alpha \bar{s}} - \nu_{av}^{\alpha \bar{s}}) \quad , \quad (1.105)$$

mit $\nu_{av}^{\alpha s} = \frac{1}{2l+1} \sum_m \nu_m^{\alpha s}$ als die m -unabhängige, einheitliche Besetzung. Dass dieser Darstellung tatsächlich ein Mean-Field Verständnis der LDA zugrundeliegt, kann man anhand der Identität

$$\nu_{m_1}^\uparrow \nu_{m_2}^\downarrow = \underbrace{\nu_{m_1}^\uparrow \langle \nu^\downarrow \rangle + \nu_{m_2}^\downarrow \langle \nu^\uparrow \rangle - \langle \nu^\uparrow \rangle \langle \nu^\downarrow \rangle}_{\triangleq \text{Mean-Field}} + (\nu_{m_1}^\uparrow - \langle \nu^\uparrow \rangle) (\nu_{m_2}^\downarrow - \langle \nu^\downarrow \rangle) \quad (1.106)$$

nachvollziehen. Aus (1.105) kann man mittels (1.98) und (1.101) folgende analytische Gestalt für E_{dc}^{AMF} ableiten [107]:

$$E_{dc}^{AMF}[\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}] = \sum_\alpha \left\{ U \nu^{\alpha \uparrow} \nu^{\alpha \downarrow} + \frac{1}{2} [(\nu^{\alpha \uparrow})^2 + (\nu^{\alpha \downarrow})^2] \frac{2l}{2l+1} (U - J) \right\} \\ = \frac{1}{2} \sum_\alpha U (\nu^\alpha)^2 - \frac{1}{2l+1} \sum_{\alpha s} \left(\frac{1}{2} U + lJ \right) (\nu^{\alpha s})^2 \quad , \quad (1.107)$$

wobei $\nu^{\alpha s} = \sum_m \nu_{mm}^{\alpha s}$ ist. Aus dieser Darstellung lässt sich folgende Gleichung für das explizit orbitalabhängige Potenzial (1.104) gewinnen:

$$V_{m_1 m_2}^{\alpha s, AMF}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) = \sum_{m_3 m_4 s'} (U_{m_1 m_3 m_2 m_4} - \delta_{ss'} U_{m_1 m_3 m_4 m_2}) \nu_{m_3 m_4}^{\alpha s'} \\ - \delta_{m_1 m_2} U \nu^\alpha + \delta_{m_1 m_2} \frac{1}{2l+1} (U + 2lJ) \nu^{\alpha s} \quad , \quad (1.108)$$

mit $\nu^\alpha = \sum_s \nu^{\alpha s}$. An (1.105) sieht man sofort, dass im Fall identischer Gleichbesetzung der l -Orbitale in LDA+U in AMF-Darstellung und reiner LDA, auch die Energien identisch wären. Dasselbe lässt sich schnell auch für das Potenzial (1.108) zeigen.

Obwohl argumentiert wird [104], dass das Hartree-Fock-Analogon zur LDA identische Besetzung der m -aufgelösten l -Orbitale aufweisen sollte, ist diese Annahme aufgrund der in der LDA berücksichtigten Kristallfeldaufspaltung und der daraus resultierenden Variation in dieser Besetzung problematisch. Im Allgemeinfall gibt es auch in LDA keine Gleichbesetzung der Orbitale. Der Grenzfall einheitlicher Besetzung als LDA-Referenz wird jedoch komplett unzureichend für stark korrelierte Systeme, da auch oder gerade bei realer Gleichbesetzung oftmals ein Aufspaltung in Hubbard-Bänder auftritt, wie beispielsweise bei dem 4f-Element Gadolinium [109].

1.4.4.2 Fully Localized Limit (FLL)

Die AMF-Darstellung ist für manche stark korrelierte Systeme nicht adäquat und gibt zudem den erforderliche Potenzialsprung (1.79) in der Physik lokaler Zustände nicht wieder. Aus der Beobachtung heraus, dass die *Gesamtenergie* in LDA meist sehr wohl gut beschrieben wird, die Einteilchenenergien jedoch in den relevanten Fällen schlecht reproduziert werden, wurde eine andere Variante zur Beschreibung von E_{dc} entwickelt [104,107, 99]. Anstatt sich daher wie in der AMF-Version auf den Charakter der orbitalen Besetzungen zu konzentrieren, rückt die sogenannte *fully localized limit (FLL)-Darstellung*, eben im Sinne von [87], den Energieunterschied zwischen einem abgeschlossenen, atomähnlichen System und dem wahren offenen System des Gitteratoms¹⁹ ins Zentrum des Interesses.

Die Energie der auch im Weiteren als lokal betrachteten Zustände schreibt sich im virtuellen, atomähnlichen System, ausgedrückt durch die gemittelten Hubbard-Parameter²⁰, als

$$E_l^{\alpha,atom} = \frac{1}{2}U \sum_{\alpha} \nu^{\alpha}(\nu^{\alpha} - 1) - \frac{1}{2}J \sum_{\alpha s} \nu^{\alpha s}(\nu^{\alpha s} - 1) \quad . \quad (1.109)$$

Für die Wiedergabe der durch (1.109) beschriebenen Gesamtenergie im sogenannten *atomic limit* sollte die LDA gut geeignet sein. Erst das Rechnen bei variierender Teilchenzahl liefert in LDA den qualitativ falschen *Verlauf* der Gesamtenergie und resultiert in einer Fehlbeschreibung der Orbitalenergien. Daher wird in der FLL-Darstellung lediglich die Kopplung des ehemals abgeschlossenen Systems an die itinerante Umgebung im Kristall als der Teil angesehen, der einer Hubbard-Modellierung bedarf. Demzufolge wird in FLL die atomähnliche Grenzenergie²¹ (1.109) als Doppelzählungsterm identifiziert, d.h.

$$E_{dc}^{FLL}[\nu^{\alpha s}] = E_l^{\alpha,atom} \equiv \frac{1}{N_{\alpha}} E_l^{loc}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \quad , \quad (1.110)$$

Dadurch erhält man folgende Gestalt für (1.104):

$$V_{m_1 m_2}^{\alpha s, FLL}(\nu^{\alpha s}) = \sum_{m_3 m_4 s'} (U_{m_1 m_3 m_2 m_4} - \delta_{ss'} U_{m_1 m_3 m_4 m_2}) \nu_{m_3 m_4}^{\alpha s'} - \delta_{m_1 m_2} U \left(\nu^{\alpha} - \frac{1}{2} \right) + \delta_{m_1 m_2} J \left(\nu^{\alpha s} - \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (1.111)$$

¹⁹Offen, da im Teilchenaustausch mit der unmittelbaren Kristallumgebung.

²⁰Dies ist eine Näherung, da im Prinzip die Hubbard-Parameter orbitalabhängig sind (vgl. (1.86)).

²¹Nochmal klar gesagt, dies soll tatsächlich nicht die Energie im *freien* Atom sein, da ja auch U und J hier bereits gescreente Größen sind.

Durch Vergleich von (1.111) mit (1.108) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der AMF- und der FLL-Darstellung:

$$V_{m_1 m_2}^{\alpha s, FLL}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) = V_{m_1 m_2}^{\alpha s, AMF}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) - \delta_{m_1 m_2} (U - J) \left(\nu_{av}^{\alpha s} - \frac{1}{2} \right) . \quad (1.112)$$

Demnach erfährt jeder m -Zustand in der FLL-Darstellung zusätzlich zur AMF-Modifikation eine von der mittleren Besetzung $\nu_{av}^{\alpha s}$ abhängige Potenzialverschiebung. Da nach Janak [110] die Ableitung der Gesamtenergie in DFT nach der orbitalen Besetzung identisch mit dem Eigenwert des entsprechenden Orbitales ist, d.h. $\partial E[n]/\partial \nu_i = \varepsilon_i$, wird im Extremfall kompletter Nichtbesetzung demzufolge die orbitale Energie um $\frac{1}{2}(U-J)$ erhöht. Komplette besetzte Zustände werden um den selben Betrag energetisch abgesenkt. Die Differenz $U-J$ ist die analoge Größe zu der aus den atomaren Betrachtungen gewonnenen Größe $I-A$. Damit ist Bedingung (1.79) in der FLL-Darstellung erfüllt.

Dadurch, dass bei ganzzahliger Besetzung eine maximale Potenzialverschiebung durch (1.112) gegeben ist, weist die FLL-Darstellung einen gegenüber der AMF-Darstellung verstärkten Trend zur ganzzahligen Besetzung und damit auch zur Lokalisierung auf [99].

Die beiden geläufigen LDA+U-Darstellungen, AMF und FLL, repräsentieren, geregelt durch der Gestalt des Doppelzählungsterms, zwei unterschiedliche Annahmen in der Behandlung des lokalen Subsystems. In AMF verschwindet der Energie- und Potenzialunterschied zur reinen LDA im Fall einer einheitlichen Besetzung der als lokal betrachteten Zustände. Im Gegensatz dazu verschwindet in FLL zwar der Energieunterschied für $\nu_m^{\alpha s} = 0$ oder 1, der Potenzialunterschied ist dann jedoch maximal. Demzufolge leistet FLL gerade für bekanntermaßen stark korrelierte Systeme, wie etwa Übergangsmetalloxide oder 4f-Elektronensysteme [109], gute Dienste.

Zum Abschluss noch einmal zusammengefasst die relevanten Formeln zur AMF-Darstellung

$$E_0^{e, AMF}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_{LDA}[\{n_s\}] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\{m\}ss'} (U_{m_1 m_3 m_2 m_4} - \delta_{ss'} U_{m_1 m_3 m_4 m_2}) \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} \nu_{m_3 m_4}^{\alpha s'} - \sum_{\alpha} \left\{ U \nu^{\alpha s} \nu^{\alpha \bar{s}} + \frac{l}{2l+1} (U - J) \sum_s (\nu^{\alpha s})^2 \right\} \quad (1.113)$$

$$V_{m_1 m_2}^{\alpha s, AMF}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) = \sum_{m_3 m_4 s'} (U_{m_1 m_3 m_2 m_4} - \delta_{ss'} U_{m_1 m_3 m_4 m_2}) \nu_{m_3 m_4}^{\alpha s'} - \delta_{m_1 m_2} U \nu^{\alpha} + \delta_{m_1 m_2} \frac{1}{2l+1} (U + 2lJ) \nu^{\alpha s} , \quad (1.114)$$

und zur FLL-Darstellung der LDA+U-Methode:

$$E_0^{e,FLL}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_{LDA}[\{n_s\}] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\{m\}ss'} (U_{m_1m_3m_2m_4} - \delta_{ss'}U_{m_1m_3m_4m_2}) \nu_{m_1m_2}^{\alpha s} \nu_{m_3m_4}^{\alpha s'} - \frac{1}{2}U \sum_{\alpha} \nu^{\alpha} (\nu^{\alpha} - 1) + \frac{1}{2}J \sum_{\alpha s} \nu^{\alpha s} (\nu^{\alpha s} - 1) \quad (1.115)$$

$$V_{m_1m_2}^{\alpha s, FLL}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) = \sum_{m_3m_4s'} (U_{m_1m_3m_2m_4} - \delta_{ss'}U_{m_1m_3m_4m_2}) \nu_{m_3m_4}^{\alpha s'} - \delta_{m_1m_2}U \left(\nu^{\alpha} - \frac{1}{2} \right) + \delta_{m_1m_2}J \left(\nu^{\alpha s} - \frac{1}{2} \right) . \quad (1.116)$$

Von Petukhov *et al.* [111] wurde eine dritte LDA+U-Variante vorgeschlagen. Wie sich zeigen lässt, führt die AMF(FLL)-Version immer zu negativen (positiven) Änderungen in der elektronischen Gesamtenergie, was jedoch nach den Autoren nicht im Sinn der allgemeinen DFT sei. Demnach sollten keine explizit neuen *expliziten* Beiträge zur Gesamtenergie hinzukommen. Um dies zu erreichen schlagen die Autoren einen Parameter α vor, der im Selbstkonsistenzzyklus der Rechnung so variiert wird, dass die expliziten Energiebeiträge durch die LDA+U-Formulierung identisch verschwinden.

1.4.4.3 Bestimmung der Hubbard-Parameter

Die Dichtefunktionaltheorie in LDA ist eine ab-initio Theorie, lediglich die Vorgabe der Kernpositionen \mathbf{R}_α und die Kernladungen Z_α ist erforderlich. Davon abgesehen werden keinerlei weiteren äußeren²² Parameter benötigt. Um diesen Anspruch an die Theorie aufrechtzuerhalten, ist eine ab-initio Bestimmung der in LDA+U auftauchenden Hubbard-Parameter U und J wünschenswert. Eine Möglichkeit, diese Größen theoretisch wohldefiniert zu berechnen, bietet das der LDA+U-Methode Pate stehende Anderson-Modell [91]. Der Hamilton-Operator dieses Modells schreibt sich in einfachster Form als

$$\hat{H}^{And} = \sum_{\mathbf{k}s} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{V}_{\mathbf{k}}^s + \sum_{ms} \varepsilon_m \hat{V}_m^s + \sum_{\mathbf{k}ms} (V_{\mathbf{k}m} \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}}^s + \text{h.c.}) + \frac{U}{2} \sum_{\substack{mm'ss' \\ (ms) \neq (m's')}} \hat{V}_m^s \hat{V}_{m'}^{s'} . \quad (1.117)$$

Dabei kennzeichnen die Indizes \mathbf{k} das itinerante und m das lokale Subsystem. Die ε_i repräsentieren die Eigenwerte der beiden Subsysteme, der Hubbard-Term die Wechselwirkung der lokalen Zustände untereinander. Die Kopplung der beiden Subsysteme ist durch die

²²Bei der expliziten Durchführung der DFT-Rechnungen treten allein Konvergenzparameter hinsichtlich der Darstellung von Ladungsdichte und Potenzial auf.

sogenannte *hopping matrix* $V_{\mathbf{k}m}$ realisiert. Von Gunnarsson *et al.* [112] und Gunnarsson [113] wurde nun ein Weg aufgezeigt, die Größe U zu bestimmen. Hierzu muss das lokale Subsystem von dem itineranten absepariert werden. Dies erreicht man durch Nullsetzen der hopping matrix, was (1.117) für das lokale Subsystem auf eine Hubbard-ähnliche Gestalt reduziert:

$$\widehat{H}_{lok}^{And} = \sum_{ms} \varepsilon_m \widehat{\nu}_m^s + \frac{U}{2} \sum_{\substack{mm'ss' \\ (ms) \neq (m's')}} \widehat{\nu}_m^s \widehat{\nu}_{m'}^{s'} \quad . \quad (1.118)$$

Durch Übergang von den Besetzungsoperatoren $\widehat{\nu}$ auf Besetzungszahlen $\nu = \sum_{ms} \langle \widehat{\nu}_m^s \rangle$ schreibt sich die elektronische Energie des lokalen Subsystems zum Drehimpuls l als

$$E(\nu) = \varepsilon_l \nu + \frac{U}{2} \nu(\nu - 1) + E(0) \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_l = E(1) - E(0) \quad (1.119)$$

$$\wedge \quad U = E(2) + E(0) - 2E(1) \quad . \quad (1.120)$$

In (1.120) erkennt man die Definition (1.90) wieder. Mit (1.119) und (1.120) ist somit eine Berechnungsvorschrift für ε_l und U gegeben. So gewinnt man aus LDA-Rechnungen mit unterbundenem hopping der l -Zustände vom betrachteten Atom am Gitterplatz \mathbf{R}_α die Größen $E(0)$, $E(1)$ und $E(2)$ und kann daraus auf ε und das hauptsächlich interessierende U folgern. Aufgrund des Problems der Fixierung von ν arbeitet man im Rahmen dieser sogenannten *constrained-LDA*²³ jedoch meist mit den Differentialen

$$\varepsilon_l = \left. \frac{\partial E}{\partial \nu} \right|_{V_{\mathbf{k}m}=0} \quad , \quad U = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \nu^2} \right|_{V_{\mathbf{k}m}=0} = \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu} \right|_{V_{\mathbf{k}m}=0} \quad . \quad (1.121)$$

In der Praxis wird die Besetzung ν der Orbitale durch Steuerung der entsprechenden Potentiale variiert und dann der Differenzenquotient zu (1.121) ermittelt. Eine direkte Berechnung der Hubbard-Parameter über die Slater-Integrale (1.97) innerhalb des Kohn-Sham-Formalismus ist nicht möglich, da die nötige Screening-Information nicht in den Einteilchenwellenfunktionen, sondern in der unbekanntenen Dielektrizitätszahl ϵ enthalten ist. In der constrained-LDA können jedoch beispielsweise die s - und p -Elektronen am Screening-Prozess aktiv teilnehmen [101]. Auch der Austauschparameter J lässt sich aus einer LDA-Rechnung gewinnen:

$$J = \left. \frac{\partial(\varepsilon_l^\uparrow - \varepsilon_l^\downarrow)}{\partial(\nu^\uparrow - \nu^\downarrow)} \right|_{V_{\mathbf{k}m}=0} \quad . \quad (1.122)$$

²³Für eine allgemeine Darstellung der Dichtefunktionaltheorie unter Nebenbedingungen sei auf [114] verwiesen.

Ungescreente U -Werte sind sehr groß ($\sim 15\text{--}20$ eV). Durch Screening-Prozesse kann U um mehr als 10 eV reduziert werden. Mit der constrained-LDA-Methode lassen sich realistische U -Werte für $4f$ - und $5f$ -Metalle sowie manche Übergangsmetalloxide erzielen. Speziell für manche $3d$ -Übergangsmetallelemente aber liegen die errechneten Werte deutlich zu hoch. Während man beispielsweise für Eisen aus Anpassungen an experimentelle Daten U -Werte von der Größenordnung 1-2 eV erwartet, liefert die constrained-LDA Werte im Bereich von 6 eV. Ein Problem in diesen Fällen liegt möglicherweise darin, dass vorhandenes dd -screening in der constrained-LDA aufgrund der rigorosen Einteilung in voll lokalisierte und voll itinerante Zustände unberücksichtigt bleibt. Reale Mischzustände sind mit diesem Verfahren bisher unzugänglich. Lediglich die getrennte Behandlung der Sub- d -Zustände unterschiedlicher Symmetrie ist in manchen speziellen Fällen möglich [115], was dann mitunter auch auf bessere U -Werte führt. Von Pickett *et al.* [116] wurde eine leicht modifizierte Methode vorgeschlagen, welche prinzipiell dd -screening beinhaltet. Dabei treten jedoch dann auch kinetische Beiträge zu U auf, deren Behandlung theoretisch nicht eindeutig klar ist.

Aufgrund der existierenden Unzulänglichkeiten der ab-initio Bestimmung der Hubbard-Parameter für manche Systeme werden in vielen Fällen diese Parameter daher auch als mehr oder weniger freie Parameter verwendet. Sie werden dann so justiert, dass ausgewählte Systemeigenschaften damit korrekt wiedergegeben werden (z.B. [117]). Mit einer solchen Parametrisierung können dann mitunter andere interessierende Eigenschaften zwar rechnerisch, aber nicht mehr ab initio ermittelt werden.

Abschließend lässt sich sagen, dass die LDA+ U -Methode in ihrer derzeitigen Form für ausgewählte Fragestellungen, welche über den Beschreibungsrahmen der LDA hinausgehen, gute Ergebnisse liefert. So kann die Art und Weise der expliziten Aufnahme des orbitalen Freiheitsgrades als für viele Belange ausreichend bezeichnet werden [118]. Gerade für ausgewiesene stark korrelierte Systeme mit bestehender Fernordnung im Spin und/oder eben den Orbitalen ist LDA+ U erfolgreich. Dort funktioniert zusätzlich meist auch die ab-initio Berechnung von U und J , weshalb für diese konkreten Systeme die LDA+ U -Methode als sinnvolle Erweiterung der LDA angesehen werden kann.

Dass dies jedoch nicht allgemein gilt, zeigen die deutlichen Schwächen von LDA+ U bei der Beschreibung des Übergangsbereichs zwischen starker und schwacher Korrelation. Obwohl dies auch mit der bisher unzureichenden Behandlung des Doppelzählungsterms zusammenhängt, ist dieses Problem der LDA+ U -Methode als *statische* Mean-Field-Theorie

inhärent. Die Beschreibung der Bildung lokaler Momente etwa, wie sie in paramagnetischen Systemen auftreten, erfordert eine *dynamische* Beschreibung. So ist auch das Lokalisierungsverhalten von Elektronen in bestimmten Quantenzuständen nicht einfach durch eine *Zahl*, wie in LDA+U, wiedergebar. Vielmehr muss dies durch eine *Funktion* geschehen²⁴. Eine in dieser Hinsicht natürliche Erweiterung stellt die bereits erwähnte LDA+DMFT-Methode dar, welche jedoch ihrerseits an anderen Stellen momentan noch physikalisch kritische Näherungen beinhaltet.

1.5 Das "mixed-basis"-Pseudopotenzialprogramm

In diesem Unterkapitel soll das in dieser Arbeit zur Untersuchung der elektronischen Struktur verwendete "mixed-basis"-Pseudopotenzialprogramm (MBPP) vorgestellt werden. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Erweiterungen gerichtet sein.

1.5.1 Grundlagen

1.5.1.1 All-electron- und Pseudopotenzial-Methoden

Zur Behandlung von Festkörperfragestellungen zu realen Systemen im Rahmen der parameterfreien Dichtefunktionaltheorie existieren eine ganze Reihe unterschiedlicher konkreter Darstellungen der hierfür zu lösenden Kohn-Sham-Gleichungen (1.46). Der Unterschied besteht im wesentlichen in der Behandlung der Rumpfelektronen, der Wahl der Basisfunktionen und der Beschreibung des effektiven Kristallpotenzials. Einen Überblick über den "Zoo" von DFT-Verfahren mit den entsprechenden Originalzitate bietet z.B. [119].

Werden für sämtliche beteiligten Elektronen, also sowohl Rumpf- als auch Valenzelektronen, die Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent gelöst, so spricht man von einer *all-electron*-Methode. In realen Rechnungen werden allgemein die jeweiligen Kohn-Sham-Orbitale der Valenzelektronen durch die Linearkombination eines hinsichtlich Anzahl und Gestalt geeignet gewählten Satzes von Basisfunktionen dargestellt²⁵. Da in den all-electron-Rechnungen der effektiv singuläre Anteil des Coulomb-Potenzials zugegen ist und die Wel-

²⁴In der Vielteilchentheorie wird diese oft auch als frequenzabhängige Hybridisierungsfunktion $\Delta(\omega)$ bezeichnet [81].

²⁵Die expliziten Rumpfstände werden in diesen Rechnungen normalerweise in sphärischer Näherung des Potenzials zwar selbstkonsistent, jedoch vereinfacht behandelt.

lenfunktionen der Valenzelektronen demzufolge in Kernnähe mitunter stark oszillieren, werden dort hohe Ansprüche an die Güte des gewählten Basissatzes gestellt. Aus diesem Grund sind all-electron-Methoden in der Regel entweder numerisch sehr aufwändig oder aber enthalten aufgrund des speziellen Basissatzes an anderen physikalisch relevanten Stellen, etwa der Potenzialdarstellung, signifikante Näherungen.

Zu den wichtigsten etablierten all-electron-Methoden zählen die *linear combination of atomic orbitals (LCAO)*-, die *linear muffin tin orbitals (LMTO)*- und die *linear augmented plane waves (LAPW)*-Methode, welche sich untereinander grundsätzlich eben in der Gestalt des Basissatzes unterscheiden. Die LCAO- und die LMTO-Methode verwenden einen sogenannten *Minimalbasissatz*, bei dem die Zahl der Basisfunktionen sich an den möglichen $\{nlm\}$ -Kombinationen der auftretenden Elektronen orientiert. Im Gegensatz dazu verwendet die LAPW-Methode neben speziellen Funktionen zur Beschreibung der Zustände kernnaher Elektronen zusätzlich ebene Wellen für den ausdrücklichen Zwischenbereich im kristallinen Festkörper.

Die Beschreibung des effektiven Kristallpotenzials ist eng verknüpft mit der Wahl des Basissatzes, da beide zusammen maßgeblich die Komplexität der durch (1.46) bedingten Hamilton-Matrix des Eigenwertproblems festlegen. Um diese Komplexität in Grenzen zu halten oder überhaupt numerisch in den Griff zu bekommen, mussten in der Vergangenheit gerade bei hochentwickelten Basissätzen oftmals Abstriche in der Potenzialdarstellung gemacht werden. So arbeiteten früher etwa die LMTO- und LAPW-Methode meist mit einem Muffin-Tin-Potenzial. Immer noch sehr populär ist in diesem Zusammenhang die LMTO-ASA-Methode, bei der der gesamte Kristall durch, notgedrungen überlappende, Muffin-Tin-Kugeln beschrieben wird. Heutzutage existieren jedoch für nahezu alle all-electron-Methoden sogenannte *full potential (FP)*-Versionen, welche das volle asphärische Kristallpotenzial in der Rechnung heranziehen. Zwar sind diese FP-Verfahren mitunter, wie etwa im Fall der FP-LMTO-Methode, numerisch schwer zu handhaben, stellen jedoch, wie etwa in Form der FLAPW-Methode, die exaktesten DFT-Verfahren für Kristallrechnungen dar.

Im Gegensatz zu den all-electron-Methoden werden in den sogenannten *Pseudopotenzial*-Methoden lediglich die Valenzelektronen selbstkonsistent im Kohn-Sham-Zyklus beschrieben. Die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen werden bezüglich einer gewählten atomaren Referenzkonfiguration festgehalten (*frozen-core*-Näherung), da sich die Gestalt der Rumpfstände beim Einbau des Atoms in den Kristall nur wenig ändern. In einer weiteren sehr guten Näherung sind die Bindungseigenschaften eines Festkörpers, welche nahezu

ausschließlich durch die Valenzelektronen beschreiben werden, unabhängig von der Gestalt der Wellenfunktionen im Rumpfbereich. Viele relevante Fragestellungen bedürfen daher nicht der Kenntnis der wahren Gestalt der Valenzwellenfunktionen in diesem Bereich. Dies erlaubt es, das wahre Kristallpotenzial eben durch ein Pseudopotenzial zu ersetzen.

1.5.1.2 Pseudopotenzialtheorie

Die korrekte Wiedergabe der Festkörpereigenschaften erfordert es, dass ein Pseudopotenzial so gewählt ist, dass die Energieeigenwerte der Valenzzustände übereinstimmen und die Wellenfunktionen der Valenzelektronen außerhalb eines zu definierenden Rumpfbereichs ($r \leq r_c$) um ein gewähltes Atom unverändert bleiben. Eine in dieser Hinsicht zentrale Größe ist die sogenannte *logarithmische Ableitung* $L_l(\varepsilon)$, eine vom Energieeigenwert ε abhängige Funktion für jeden Drehimpuls l :

$$L_l(\varepsilon) = \frac{\varrho'_l(r_c; \varepsilon)}{\varrho_l(r_c; \varepsilon)} \quad , \quad (1.123)$$

wobei $\varrho_l(r)$ und $\varrho'_l(r)$ die Lösung der radialen atomaren Schrödinger-Gleichung und deren Ableitung beschreiben. Es lässt sich schnell zeigen, dass die oben geforderte Eigenschaft der unveränderten Beschreibung des Bereichs zwischen den Ionenrümpfen gleichbedeutend mit der Gleichheit der logarithmischen Ableitung für wahres Potenzial und Pseudopotenzial ist. Dies ist äquivalent zu der Aussage, dass die *Streueigenschaften* gewahrt bleiben.

Eine formale Begründung für die physikalische Existenz eines Pseudopotenzials lieferten Antoncik [120] und Phillips und Kleinman [121]. Ausgangspunkt für deren Ausführung ist die Entwicklung einer wahren Valenzwellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}^v$ nach ebenen Wellen $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ mit reziprokem Gittervektor \mathbf{G} und Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}n}^r$ der Rumpfstände²⁶. In Dirac-Schreibweise lautet diese:

$$|\psi_{\mathbf{k}}^v\rangle = \underbrace{\sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle}_{=\psi_{\mathbf{k}}^{v,PS}} + \sum_n c_n |\psi_{\mathbf{k}n}^r\rangle \quad , \quad (1.124)$$

Die erste Summe in (1.124) repräsentiert den glatten, langsam variierenden Anteil der Valenzwellenfunktion, daher auch gut darstellbar durch wenige ebene Wellen, der mit der gewünschten Pseudovalenzwellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}^{v,PS}$ identifiziert werden soll. Die zweite Summe gibt den meist stark oszillierenden Anteil der Valenzwellenfunktion in der Nähe des Kerns

²⁶Der Index \mathbf{k} symbolisiert, dass diese Wellenfunktionen dem Blochschen Theorem genügen.

wieder. Die aus dem Pauli-Prinzip folgende Orthogonalitätsbedingung zwischen Valenz- und Rumpfzuständen bedingt

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{k}n}^r | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle &\stackrel{(1.124)}{=} \langle \psi_{\mathbf{k}n}^r | \psi_{\mathbf{k}}^{v,PS} \rangle + c_n \stackrel{!}{=} 0 \quad \Leftrightarrow \quad c_n = -\langle \psi_{\mathbf{k}n}^r | \psi_{\mathbf{k}}^{v,PS} \rangle \\ \Rightarrow \quad | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle &= | \psi_{\mathbf{k}}^{v,PS} \rangle - \sum_n | \psi_{\mathbf{k}n}^r \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}n}^r | \psi_{\mathbf{k}}^{v,PS} \rangle \quad . \end{aligned} \quad (1.125)$$

Als tatsächlicher Valenzzustand genügt dieser natürlich der entsprechenden Schrödinger-Gleichung $\hat{H} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}^v | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle$. Setzt man (1.125) in diese Gleichung ein und verwendet, dass die Rumpfzustände $\psi_{\mathbf{k}}^r$ ebenso $\hat{H} | \psi_{\mathbf{k}}^r \rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}^r | \psi_{\mathbf{k}}^r \rangle$ erfüllen, so findet man folgende Gleichung für $\psi_{\mathbf{k}}^{v,PS}$:

$$\left[\hat{T} + \left\{ \hat{V} + \sum_n (\varepsilon_{\mathbf{k}}^v - \varepsilon_{\mathbf{k}n}^r) | \psi_{\mathbf{k}n}^r \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}n}^r | \right\} \right] | \psi_{\mathbf{k}}^{v,PS} \rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}^v | \psi_{\mathbf{k}}^{v,PS} \rangle \quad . \quad (1.126)$$

Der Ausdruck in den geschweiften Klammern stellt den Operator \hat{V}^{PS} des Pseudopotenzials dar. Dieses gibt sich als Summe aus wahren lokalen Kristallpotenzial V und einem nichtlokalen "Orthogonalisierungspotenzial" zu erkennen. Da die Valenzeigenenergien höher liegen als die Rumpfeigenenergien, ist letzteres immer positiv, wohingegen das tatsächliche Kristallpotenzial V nahe der Ionenrümpfe stark attraktiv und somit negativ ist. Die Hoffnung besteht, dass daher das resultierende Pseudopotenzial schwach ausfällt. Wichtig ist, zu erkennen, dass V^{PS} energieabhängig ist, weshalb allgemeine Eigenschaften der Schrödinger-Gleichung und deren Lösungen nicht generell auf die Pseudopotenzialbeschreibung übertragbar sind.

In modernen Pseudopotenzialverfahren bietet die Beschränkung auf die Forderung nach Gleichheit der logarithmischen Ableitung einige Freiheiten in der Konstruktion dieser Potenziale, hat aber zur Folge, dass meist für jeden Drehimpuls l ein eigenständiges Pseudopotenzial erzeugt werden muß. Ziel ist es dabei, möglichst glatte, knotenfreie Pseudowellenfunktionen für die Valenzelektronen zu erhalten und gleichzeitig die sogenannte *Übertragbarkeit* zu optimieren. Die Übertragbarkeit beschreibt die Möglichkeit, das generelle Problem der Energieabhängigkeit der Pseudopotenziale derart in den Griff zu bekommen, dass das für gewählte Referenzenergien einmal generierte Potenzial in einem möglichst großen Energiebereich gute Ergebnisse liefert. Die Glätte der Pseudowellenfunktionen erlaubt natürlich einen weitaus kleineren und einfacheren Basissatz als etwa im LAPW-Formalismus. Oft reichen, wie im gezeigten Beispiel, auch in realen Anwendungen simple ebene Wellen zur Darstellung aus. Hinsichtlich der DFT besonders interessant sind

natürlich ab-initio generierte Pseudopotenziale, von denen im Weiteren die Rede sein soll. Als im obigen Sinne erfolgreich haben sich die sogenannten *normerhaltenden Pseudopotenziale* [122] erwiesen. Die Normerhaltung stellt die Konstanz der Zahl der sich im Ionenrumpfbereich aufhaltenden Valenzelektronen sicher und hat zur Folge, dass aus der Energievariation lediglich eine Änderung in 2. Ordnung in den Streueigenschaften folgt. Die zusätzliche Normerhaltung ist immer noch nicht hinreichend für die Festlegung eines Pseudopotenzials, weshalb es weiterhin verschiedene Realisierungen innerhalb dieses Schema gibt. Detailbetrachtungen zur ab-initio Konstruktion von normerhaltenden Pseudopotenzialen finden sich in [123,124].

Eine neuere Variante stellen die sogenannten *ultrasoftes Pseudopotenziale (USPP)* [125] dar. Die dortige Aufhebung der Normerhaltung erlaubt noch glattere Pseudowellenfunktionen, was jedoch mit einem deutlich höheren Aufwand im zu handhabenden Formalismus bezahlt werden muß, da die fehlende Valenzladung im Rumpfbereich an anderer Stelle berücksichtigt werden muß.

Der erwähnte nichtlokale Charakter der Pseudopotenziale hat zur Folge, dass explizite Rechnungen quadratisch mit der Zahl der Basisfunktionen skalieren und damit für größere Systeme schnell zeitintensiv werden. So geht mitunter viel Zeitgewinn durch die frozen-core-Näherung und den einfacheren Basissatz wieder verloren. Aus diesem Grund wurden sogenannte *separable Pseudopotenziale* [126] entwickelt, welche es erlauben, die Rechnungen auf eine lineare Skalierung mit der Zahl der Basisfunktionen zurückzuführen.

1.5.2 Programmsteckbrief

Bevor auf die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Erweiterungen des in der Theoriegruppe von Prof. Fähnle entwickelten "mixed-basis"-Pseudopotenzialprogrammes eingegangen wird, soll das bestehende Programm kurz charakterisiert werden. Für eine umfassende und detaillierte Beschreibung dieses Programmes sei auf [124] verwiesen.

Das "mixed-basis"-Computerprogramm arbeitet mit normerhaltenden Pseudopotenzialen, welche mit einem dem eigentlichen Kristallprogramm ausgelagerten Atomprogramm ab initio erzeugt werden. Es werden im Rahmen der frozen-core-Näherung Potenziale unter Mitnahme sämtlicher asphärischen Anteile (FP-Methode) verwendet, bei denen zusätzlich die Rumpfelektronendichten durch sogenannte *partial-core*-Elektronendichten [127] ersetzt werden können. Letzteres dient einer besseren Behandlung des nichtlinearen Charakters des Austausch-Korrelationspotenzials. Bei der Generierung der Pseudopotenziale können desweiteren relativistische Effekte, welche für schwerere Atome wichtig sind, in der skalar-

relativistischen Näherung mitberücksichtigt werden.

Der Basissatz zur Darstellung der Pseudowellenfunktionen der Valenzelektronen in der Kristallrechnung besteht aus einer kombinierten Basis [128–130], daher "mixed-basis", aus ebenen Wellen und lokalisierten Funktionen:

$$|\psi_{\mathbf{k}b}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} \psi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}b} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle + \sum_{\alpha lm} \beta_{\alpha lm}^{\mathbf{k}b} |\phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}}\rangle \quad , \quad (1.127)$$

mit

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_c}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad , \quad (1.128)$$

$$\langle \mathbf{r} | \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{T} + \mathbf{R}_\alpha)} \phi_{\alpha lm}(\mathbf{r} - \mathbf{T} - \mathbf{R}_\alpha) \quad . \quad (1.129)$$

Die Größe Ω_c steht für das Volumen der Einheitszelle, die Indizes α, l und m bezeichnen die Atome in dieser Einheitszelle und die Drehimpulsquantenzahlen, \mathbf{T} kennzeichnet einen Translationsvektor des Bravais-Gitters. Die an den Atompositionen \mathbf{R}_α zentrierten lokalisierten Funktionen $\phi_{\alpha lm}$ haben folgende Gestalt:

$$\phi_{\alpha lm}(\mathbf{r}') = i^l f_{\alpha l}(r') K_m^l(\hat{\mathbf{r}}') \quad , \quad \mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{T} - \mathbf{R}_\alpha \quad . \quad (1.130)$$

Der Ausdruck $K_m^l(\hat{\mathbf{r}}')$ beschreibt die kubischen Kugelflächenfunktionen [124], welche im Gegensatz zu den sphärischen Kugelflächenfunktionen reell sind. Der Radialteil $f_{\alpha l}(r')$ der lokalisierten Funktionen wird bei einem festzulegenden Radius $r_{cut}^{\alpha, l}$ abgeschnitten, um Überlappung dieser Funktionen, wenn zentriert an benachbarten Atomen, zu vermeiden.

Ein reiner ebener Wellen-Basissatz ist in der Praxis auch bei der Beschreibung von Pseudowellenfunktionen in manchen Fällen ungeeignet. So entfällt für Valenzelektronen, welche keine Rumpfelektronen mit gleichem Drehimpulscharakter vorfinden, wie etwa die $3d$ -Übergangselemente, das "Orthogonalisierungspotenzial", und diese erfahren daher ein stark attraktives Potenzial. Die daraus folgenden Pseudowellenfunktionen mit oftmals hochgradig lokalem Anteil sind durch einfache ebene Wellen mitunter nur mit sehr hoher Abschneideenergie für diese Wellen sauber darzustellen. Aus diesem Grund kann die Hinzunahme einiger weniger lokalisierter Basisfunktionen den Rechenaufwand beträchtlich senken, wenn auch der mathematische Aufwand zur Darstellung des Eigenwertproblems

$$\sum_n H_{mn}^{\mathbf{k}} a_n^{\mathbf{k}b} = \varepsilon_{\mathbf{k}b} \sum_n S_{mn}^{\mathbf{k}} a_n^{\mathbf{k}b} \quad \text{mit} \quad |\psi_{\mathbf{k}b}\rangle = \sum_n a_n^{\mathbf{k}b} |n_{\mathbf{k}}\rangle \quad (1.131)$$

dadurch deutlich anwächst. So sind zum Aufstellen der Hamilton-Matrix $H_{mn}^{\mathbf{k}}$ für jeden \mathbf{k} -Punkt jeweils drei Typen von Matrixelementen,

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \dots | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \quad , \quad \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \dots | \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \rangle \quad \text{und} \quad \langle \phi_{\alpha' l' m'}^{\mathbf{k}} | \dots | \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \rangle \quad , \quad (1.132)$$

und für die Überlappmatrix $S_{mn}^{\mathbf{k}} = \langle m_{\mathbf{k}} | n_{\mathbf{k}} \rangle$ jeweils auch drei Elemente,

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \quad , \quad \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \rangle \quad \text{und} \quad \langle \phi_{\alpha' l' m'}^{\mathbf{k}} | \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \rangle \quad , \quad (1.133)$$

zu berechnen. Das Eigenwertproblem in der Form (1.131) wird im Programm für jeden vorgegebenen k -Punkt entweder mit Standardalgorithmen oder iterativen Diagonalisierungsverfahren gelöst.

Die "mixed-basis"-Pseudopotenzialmethode als k -Raum-Verfahren erfordert die Entwicklung zentraler Größen wie der Ladungsdichte und der verschiedenen Potenzialanteile nach reziproken Gittervektoren \mathbf{G} . Lediglich das Austausch-Korrelationspotenzial, zu dessen Darstellung zahlreiche LDA-Funktionale zur Verfügung stehen, wird im Ortsraum berechnet.

Wichtige Eingabedaten des Programmes sind neben der Vorgabe der Kristallstruktur auch zahlreiche Konvergenzparameter. Hierzu gehören unter anderem die Abschneideenergie der ebenen Wellen, Abklingkonstante und Reichweite der lokalisierten Funktionen, Fourier-Netz für die k -Raum-Entwicklung, k -Punkt-Netz zum Sampling der Brillouin-Zone und eventueller Verschmierungsparameter bei der Bestimmung der Fermi-Energie in Metallen mittels Gauß-Verschmierung.

Der in Kapitel 1.2 vereinfacht skizzierte Kohn-Sham-Zyklus erfordert in realen Implementierungen ein sogenanntes *Mixing* von Output- und Input-Ladungsdichte. Dies ist nötig, um die Konvergenz der Ladungsdichte zu beschleunigen bzw. oftmals überhaupt erst zu ermöglichen. Erneut bietet der Programmcode eine Vielzahl verschiedener Mixing-Verfahren zur Auswahl, unter denen sich das Broyden-Verfahren [131] als allgemein zuverlässig erweist.

Nach konvergiertem Selbstkonsistenzzyklus stehen eine ganze Reihe weiterer Routinen zur Auf- und Nachbereitung der gewonnenen Grundzustandsladungsdichte, des erzielten effektiven Potenzials sowie der resultierenden Eigenwerte und -vektoren zur Verfügung. Hierzu gehören unter anderem die Erzeugung von Elektronendichte-, Bandstruktur-, und Zustandsdichteplots oder auch die Rekonstruktion der all-electron-Wellenfunktionen aus den Pseudowellenfunktionen. Außerdem erlaubt das MBPP die Berechnung von Kräften auf die jeweiligen Atome, mit anschließender Verschiebung der Atompositionen entlang dieser Kräfte. Somit ist die wichtige Möglichkeit zur strukturellen Relaxation einer vorgestellten Kristallstruktur geringer Symmetrie gegeben.

1.5.3 Erweiterungen

Gegenstand dieser Arbeit sind zum Teil physikalische Fragestellungen, deren Beschreibung und Beantwortung einige Erweiterungen des bereits bestehenden MBPP erforderten. Die mit diesen Erweiterung verbundene explizite Programmierarbeit geschah in enger Kollaboration mit Dr. Bernd Meyer.

1.5.3.1 Spinpolarisation

Die Berücksichtigung des Spinfreiheitsgrades ist zur Gewinnung allgemeiner Aussagen zu vielen Materialsystemen unabdingbar. So existieren beispielsweise eine ganze Reihe technologisch wichtiger Systeme, welche die ferromagnetischen $3d$ -Elemente Eisen, Kobalt und Nickel enthalten. Die hier getätigte Implementierung einer unrestricted-Kohn-Sham-Formulierung wurde auf kollineare, d.h. ferro- bzw. antiferromagnetische Spinausrichtung beschränkt. Dies ist für reine Grundzustandsbetrachtungen geordneter Kristallstrukturen aufgrund der vorliegenden Symmetriebeschränkungen in den meisten Fällen ausreichend. Nichtkollineare Spinstrukturen, die durchaus auch in DFT behandelbar sind [132], werden, abgesehen von einigen Spezialfällen, im Volumen hauptsächlich in manchen stark ungeordneten Legierungen [133] oder bei endlicher Temperatur [49] wichtig.

Da der unrestricted-Fall nach (1.55) unterschiedliche Austausch-Korrelationspotenziale für spin-up- und spin-down-Elektronen bedingt, mussten bei der Implementierung grundsätzlich die LDA-Funktionale für den spinpolarisierten Fall modifiziert bzw. aufgenommen werden. Zudem musste natürlich im gesamten Programm die Aufteilung der Ladungsdichte in spin-up- und spin-down-Anteil sowie die Kopplung dieser beiden Anteile geregelt werden. Hinsichtlich der Gestalt der Matrixelemente oder des Selbstkonsistenzzykluses sind jedoch keine einschneidenden Veränderungen erforderlich. Die Diagonalisierung der Hamilton-Matrix muss lediglich nun für beide kollinearen Spinrichtungen separat durchgeführt werden.

1.5.3.2 GGA

In der Arbeit von Wang *et al.* [134] wurde gezeigt, dass für elementares Eisen in LDA die falsche Kristallstruktur im energetischen Grundzustand als stabil erkannt wird. Demnach favorisiert die LDA eine unmagnetische dichtgepackte (fcc oder hcp) Struktur gegenüber der wahren ferromagnetischen kubischraumzentrierten (bcc) Struktur. Diese Tatsache motivierte die Implementierung von GGA-Funktionalen, welche allgemein diese spezi-

elle Schwäche der LDA nicht zeigen, als zusätzliche Alternative in das bestehende MBPP. Der theoretische Hintergrund zu den GGA-Funktionalen wurde bereits in Kapitel 1.3.2 dargelegt. Eingebaut wurden das PW86-[60,135], das PW91- und das PBE-Funktional. Letzteres hat sich über die zurückliegenden Jahre zu eine Art Standard für Festkörperrechnungen in GGA entwickelt. Das Arbeiten mit GGA-Funktionalen erfordert die Berechnung von Gradient und Laplacescher Ableitung der Ladungsdichte. Diese Ableitungen können prinzipiell sowohl im Orts- als auch im k -Raum durchgeführt werden. In das Programm wurden beide Möglichkeiten implementiert. Allgemein sind GGA-Funktionale im unrestricted-Schema formuliert, können aber natürlich auch im Grenzfall verschwindender Spinpolarisation angewendet werden. Die explizite Implementierung der neuen Funktionale birgt weder neue Physik in sich, noch erfordert sie erwähnenswerte Programmier Techniken. Aus diesem Grund soll auf die Beschreibung diesbezüglich weitergehender Details an dieser Stelle verzichtet werden.

Erwähnt sei aber, dass nicht nur in das Kristallprogramm die besagten GGA-Funktionale aufgenommen wurden, sondern ebenso in das vorgeschaltete Atomprogramm, mit dem auch die Pseudopotenziale generiert werden. Obwohl es früher oft gängige Praxis war, LDA-Pseudopotenziale in GGA-Kristallrechnungen zu verwenden, ist grundsätzlich eine diesbezüglich kohärente Beschreibungsweise anzustreben [136].

1.5.3.3 LDA+U

Wie bereits bemerkt, macht es die LDA+U-Methode möglich, stark korrelierte Systeme ab initio zu beschreiben. Demzufolge erscheint der Einbau dieses Verfahrens in das MBPP für etwaige zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet oder auch als Vorstufe für eine allgemeinere Methode, wie etwa LDA+DMFT, eine natürliche Erweiterung eines gegenüber anderen Programmen weiterhin konkurrenzfähigen Codes. Außerdem weisen neuere Arbeiten von Mohn *et al.* [137] und Petukhov *et al.* [111] darauf hin, dass LDA+U-Rechnungen ebenso wie reine LDA-Rechnungen auch einen wichtigen Beitrag zur Diskussion des Problems der elektronischen Struktur von Verbindungen im interessanten Zwischenbereich von schwacher und starker Korrelation liefern können.

Die Implementierung der LDA+U-Methode erforderte im wesentlichen vier signifikante Neuerungen im bestehenden Programm:

1. Berechnung der orbitalen Dichtematrix $\nu^{\alpha s}$ und Aufsetzen der orbitalabhängigen Potenzialmatrix $V_{m_1 m_2}^{\alpha s}$.

2. Berechnung der zusätzlichen Matrixelemente $\langle m | \widehat{V}_U^s | n \rangle$ in der erweiterten Hamilton-Matrix.
3. Modifizierung des Ausdrucks für die Gesamtenergie.
4. Modifizierung der Kräfteberechnung.

Diese Punkte sollen im Folgenden einzeln besprochen werden.

zu 1. Definiert ist die orbitalen Dichtematrix $\nu^{\alpha s}$ über die Projektion der Kristallwellenfunktion auf das lokale d -Subsystem²⁷:

$$\nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} = \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}b} f_{\mathbf{k}b}^s \langle \psi_{\mathbf{k}b}^s | \widehat{P}_{m_1 m_2}^\alpha | \psi_{\mathbf{k}b}^s \rangle, \quad (1.134)$$

wobei $f_{\mathbf{k}b}^s$ die Besetzungszahlen anhand der Fermi-Verteilung und N_{kpt} die Zahl der betrachteten k -Punkte wiedergibt. Für den Projektionsoperator $\widehat{P}_{m_1 m_2}^\alpha$ wurde in Analogie zu anderen Implementierungen [109,138] in Ortsdarstellung ein semilokaler Ansatz gewählt:

$$P_{m_1 m_2}^\alpha(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \delta(r'' - r') \Theta \left(r_{cut}^{\alpha, U} - r' \right) K_{m_1}^d(\widehat{\mathbf{r}}') K_{m_2}^d(\widehat{\mathbf{r}}'') \quad , \quad (1.135)$$

$$\text{mit} \quad \Theta(r) = \begin{cases} 1 & : r \geq 0 \\ 0 & : r \leq 0 \end{cases} \quad \text{und} \quad \mathbf{r}' = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\alpha \quad , \quad \mathbf{r}'' = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_\alpha \quad .$$

Der Projektionsoperator in dieser Form ist somit auch ein reeller Operator. Die Projektion erfolgt auf das den d -Zuständen zukommende Raumgebiet, begrenzt durch einen in der Eingabe festzulegenden Abschneideradius $r_{cut}^{\alpha, U}$. Eine weitergehende Charakterisierung des lokalen Subsystems erscheint nicht erforderlich, da für LDA+U lediglich Regionen identifiziert werden müssen, in denen der atomare Charakter der Elektronenzustände näherungsweise überlebt hat. Letzteres wird jedoch durch die jeweilige physikalische Problemstellung festgelegt. Die Festlegung des Betrags von $r_{cut}^{\alpha, U}$ bleibt der physikalischen Anschauung des Anwenders vorbehalten.

Da die Drehimpulseigenfunktionen $K_m^l(\widehat{\mathbf{r}})$ eine vollständige Basis für den Winkelanteil bilden, lassen sich die Kristallwellenfunktionen nach den $K_m^l(\widehat{\mathbf{r}})$ bezüglich des Ortes \mathbf{R}_α entwickeln:

$$\psi_{\mathbf{k}b}^s(\mathbf{r}) = \sum_{lm} R_{alm}^{kbs}(r') K_m^l(\widehat{\mathbf{r}}') \quad , \quad \mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha \quad , \quad (1.136)$$

²⁷Da im MBPP keine Spin-Bahn-Kopplungseffekte berücksichtigt werden, macht eine Behandlung von f -Systemen wenig Sinn. Demzufolge wurde LDA+U explizit für d -Systeme implementiert.

mit

$$R_{\alpha lm}^{\mathbf{k}bs}(r') = i^l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_\alpha} \left[\frac{4\pi}{\Omega_c} \sum_{\mathbf{G}} \psi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}bs} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_\alpha} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r') K_m^l(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}}) + \beta_{\alpha lm}^{\mathbf{k}bs} f_{\alpha l}(r') \right] \quad (1.137)$$

als zugeordnete Radialfunktionen. Schreibt man nun (1.134) in Ortsdarstellung und verwendet (1.135) und (1.136), so lässt sich leicht zeigen, dass gilt:

$$\nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} = \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}b} f_{\mathbf{k}b}^s \int_0^{r_{cut}^{\alpha,U}} dr r^2 R_{\alpha dm_1}^{\mathbf{k}bs*}(r) R_{\alpha dm_2}^{\mathbf{k}bs}(r) \equiv \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}b} f_{\mathbf{k}b}^s \nu_{m_1 m_2}^{\alpha \mathbf{k}bs} \quad . \quad (1.138)$$

Da wegen der Ausnutzung der Kristallsymmetrie im Programm allein die Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}b}(\mathbf{r})$ zu den Stützstellen im irreduziblen Teil der 1. Brillouin-Zone bekannt sind, muss die orbitale Dichtematrix symmetrisiert werden. Demnach schreibt sich (1.138) als

$$\nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} = \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{IBZ}, b} f_{\mathbf{k}b}^s \frac{w_{\mathbf{k}}}{N_{sym}} \sum_{\mu=1}^{N_{sym}} \int_0^{r_{cut}^{\alpha,U}} dr r^2 R_{\alpha dm_1}^{(T_\mu \mathbf{k})bs*}(r) R_{\alpha dm_2}^{(T_\mu \mathbf{k})bs}(r) \quad . \quad (1.139)$$

Dabei ist N_{sym} die Anzahl der Gruppenoperationen der unterliegenden Raumgruppe, T_μ eine Punktsymmetrieoperation und $w_{\mathbf{k}}$ die Anzahl der zum Wellenvektor \mathbf{k} äquivalenten \mathbf{k} -Vektoren in der gesamten 1. Brillouin-Zone. Wie in [124] gezeigt wird, lassen sich die Entwicklungskoeffizienten $R_{\alpha dm_2}^{(T_\mu \mathbf{k})bs}(r)$ zum transformierten Wellenvektor $(T_\mu \mathbf{k})$ vermöge der Wigner-Matrizen $W_{m_1 m_2}^l$ schreiben als

$$R_{\alpha dm_1}^{(T_\mu \mathbf{k})bs}(r) = \sum_{m_2} W_{m_1 m_2}^l R_{\beta dm_2}^{\mathbf{k}bs}(r) \quad , \quad (1.140)$$

wobei $\mathbf{R}_\beta = T_\mu^{-1}(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{t}_\mu)$ das Urbild von Atom α eben unter der Symmetrieoperation $\{T_\mu | \mathbf{t}_\mu\}$ darstellt²⁸. Somit erhält man:

$$\nu_{m_1 m_2}^{\alpha (T_\mu \mathbf{k})bs} = \sum_{m_3 m_4} W_{m_1 m_3}^d W_{m_2 m_4}^d \int_0^{r_{cut}^{\alpha,U}} dr r^2 R_{\beta dm_3}^{(T_\mu \mathbf{k})bs*}(r) R_{\beta dm_4}^{(T_\mu \mathbf{k})bs}(r) \quad . \quad (1.141)$$

Bei der Symmetrisierung ist außerdem die aus der Zeitumkehrinvarianz der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung stammende Relation

$$\psi_{(-\mathbf{k})b}^s(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}b}^{s*}(\mathbf{r}) \quad (1.142)$$

explizit zu beachten. Da andere Größen wie die Ladungs- oder die Zustandsdichte lediglich vom Erwartungswert $|\psi_{\mathbf{k}b}^s(\mathbf{r})|^2$ der Wellenfunktion abhängen, folgt aus (1.142) sofort

²⁸ \mathbf{t}_μ ist die zugeordnete nichtprimitive Translation.

die Äquivalenz eines entsprechenden Beitrags durch \mathbf{k} und $-\mathbf{k}$ in der Summation über den Wellenvektor. Da jedoch in (1.138) bzw. (1.139) die Entwicklungskoeffizienten zu unterschiedlichem m unter dem Integral stehen, muss die Relation (1.142) explizit bei der Symmetrisierung verwendet werden.

Anhand (1.142) kann auch gezeigt werden, dass die orbitale Dichtematrix, berechnet mittels (1.135), reell ist. Schreibt man die konjugiertkomplexe Form von (1.136), so folgt aus der Zeitumkehrinvarianz:

$$\psi_{\mathbf{k}b}^{s*}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} R_{\alpha lm}^{\mathbf{k}bs*}(r') K_m^l(\widehat{\mathbf{r}}') = \psi_{(-\mathbf{k})b}^s(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad R_{\alpha lm}^{(-\mathbf{k})bs}(r') = R_{\alpha lm}^{\mathbf{k}bs*}(r') \quad . \quad (1.143)$$

Durch die gedankliche Aufspaltung des k -Raums in zwei Teilräume $\{\mathbf{k}_1\}$ und $\{\mathbf{k}_2\}$, mit $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1$, kann man (1.138) schreiben als:

$$\begin{aligned} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} &= \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}_1 b} f_{\mathbf{k}_1 b}^s \int_0^{r_{cut}^{\alpha, U}} dr r^2 \left[R_{\alpha dm_1}^{\mathbf{k}_1 bs*}(r) R_{\alpha dm_2}^{\mathbf{k}_1 bs}(r) + R_{\alpha dm_1}^{(-\mathbf{k}_1) bs*}(r) R_{\alpha dm_2}^{(-\mathbf{k}_1) bs}(r) \right] \\ &= \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}_1 b} f_{\mathbf{k}_1 b}^s \int_0^{r_{cut}^{\alpha, U}} dr r^2 \left[R_{\alpha dm_1}^{\mathbf{k}_1 bs*}(r) R_{\alpha dm_2}^{\mathbf{k}_1 bs}(r) + R_{\alpha dm_1}^{\mathbf{k}_1 bs}(r) R_{\alpha dm_2}^{\mathbf{k}_1 bs*}(r) \right] \\ &\Rightarrow \quad \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} = \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s*} \quad . \end{aligned} \quad (1.144)$$

Da im Kristallprogramm durchweg mit den Gitterkoordinaten gerechnet wird, spiegelt die so gewonnene orbitale Dichtematrix die Symmetrie des Gitters wider. Wird beispielsweise eine kubische Struktur auch in kubischen Koordinaten initialisiert, so hat die resultierende orbitale Dichtematrix Diagonalgestalt. Allgemein geben die Diagonalelemente die Besetzungen in den einzelnen d -Orbitalen wieder.

Zum Aufsetzen des orbitalen Potenzials werden dem Programm für jede Atomsorte die drei Eingabeparamter U , J und F_4/F_2 übergeben²⁹. Mittels den Relationen (1.98), (1.99) lassen sich diese Parameter auf die Slater-Integrale F_L abbilden und daraus dann die lokalen Coulomb-Matrixelemente anhand (1.96)

$$U_{m_1 m_3 m_2 m_4}^{\alpha} = \sum_L a_L(m_1, m_2, m_3, m_4) F_L^{\alpha} \quad (1.145)$$

²⁹Die Möglichkeit, diese Parameter in einer constrained-LDA ab initio zu bestimmen, wurde nicht implementiert.

berechnen. Aus der Multipolentwicklung der Coulomb-WW folgt folgende Abhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten a_L von den kubischen Kugelflächenfunktionen:

$$\begin{aligned} a_L(m_1, m_2, m_3, m_4) &= \frac{4\pi}{2L+1} \sum_{M=-L}^L \langle m_1 | K_M^L | m_2 \rangle \langle m_3 | K_M^L | m_4 \rangle \\ &= \frac{4\pi}{2L+1} \sum_{M=-L}^L C_{dm_1, dm_2}^{LM} C_{dm_3, dm_4}^{LM} \end{aligned} \quad (1.146)$$

mit den Gaunt-Koeffizienten:

$$C_{dm_i, dm_j}^{LM} = \int d^2\Omega K_{m_i}^d(\hat{\mathbf{r}}) K_M^L(\hat{\mathbf{r}}) K_{m_j}^d(\hat{\mathbf{r}}) \quad . \quad (1.147)$$

Zusammen mit der orbitalen Dichtematrix $\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}$ kann dann mit den so gewonnenen lokalen Coulomb-Matrixelementen $U_{m_1 m_3 m_2 m_4}^\alpha$ jeweils die aktuelle Potenzialmatrix (1.104) ermittelt werden:

$$\begin{aligned} V_{m_1 m_2}^{\alpha s}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) &= \sum_{m_3 m_4 s'} (U_{m_1 m_3 m_2 m_4}^\alpha - \delta_{ss'} U_{m_1 m_3 m_4 m_2}^\alpha) \nu_{m_3 m_4}^{\alpha s'} - V_{dc}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) \\ &\equiv \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) - V_{dc}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) \quad . \end{aligned} \quad (1.148)$$

Für den Doppelzählungsterm $V_{dc}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s})$ wurde sowohl die AMF- als auch die FLL-Version implementiert.

zu 2. Generell müssen, wie bereits erwähnt, aufgrund der gemischten Basis für jeden Term im Hamilton-Operator drei verschiedene Arten von Matrixelementen berechnet werden. Für das in den modifizierten Kohn-Sham-Gleichungen (1.103) zusätzlich auftauchende orbitale, nichtlokale Potenzial $V_U^s(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s})$ stellen sich diese folgendermaßen dar:

- $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \hat{V}_U^s | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle$:

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} \hat{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right\rangle = \\ e^{-i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}_\alpha} \sum_{\alpha m_1 m_2} V_{m_1 m_2}^{\alpha s}(\boldsymbol{\nu}^{\alpha s}) p_{\alpha m_1 m_2}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{aligned} \quad (1.149)$$

$$\text{mit} \quad p_{\alpha m_1 m_2}^{(2)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) = K_{m_1}^d(\hat{\mathbf{q}}') K_{m_2}^d(\hat{\mathbf{q}}) \frac{(4\pi)^2}{\Omega_c} \int_0^{r_{cut}^{\alpha, U}} dr r^2 j_2(q'r) j_2(qr) \quad . \quad (1.150)$$

- $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \widehat{V}_U^s | \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \rangle$:

$$\left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' \left| \sum_{\beta m_1 m_2} \widehat{V}_{m_1 m_2}^{\beta s} \widehat{P}_{m_1 m_2}^{\beta} \right| \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \right\rangle = \delta_{\beta\alpha} \delta_{ld} \delta_{m_2 m} e^{-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{R}_{\beta}} \sum_{\beta m_1} V_{m_1 m_2}^{\beta s}(\boldsymbol{\nu}^{\beta s}) p_{\beta m_1}^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \quad (1.151)$$

$$\text{mit } p_{\beta m}^{(1)}(\mathbf{q}) = K_m^d(\widehat{\mathbf{q}}) \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_c}} \int_0^{r_{cut}^{\beta,l}} dr r^2 j_2(qr) f_{\beta l}(r) \quad . \quad (1.152)$$

- $\langle \phi_{\alpha lm_2}^{\mathbf{k}} | \widehat{V}_U^s | \phi_{\beta lm_1}^{\mathbf{k}} \rangle$:

$$\left\langle \phi_{\alpha lm_2}^{\mathbf{k}} \left| \sum_{\gamma m_3 m_4} \widehat{V}_{m_3 m_4}^{\gamma s} \widehat{P}_{m_3 m_4}^{\gamma} \right| \phi_{\beta lm_1}^{\mathbf{k}} \right\rangle = \delta_{\beta\alpha} \delta_{ld} \delta_{m_1 m_4} \delta_{m_2 m_3} V_{m_3 m_4}^{\beta s}(\boldsymbol{\nu}^{\beta s}) \quad . \quad (1.153)$$

Das Radialintegral in (1.150) tritt neu im MBPP auf und musste daher implementiert werden. Im Gegensatz dazu wird das Radialintegral in (1.152) bereits für andere Zwecke im Programm benötigt [124]. Deshalb musste dieses nicht neu programmiert werden, sondern konnte in der bereits implementierten Form verwendet werden, sofern $r_{cut}^{\alpha,U} \geq r_{cut}^{\alpha,d}$ gilt, d.h. die radiale Ausdehnung der als lokalisiert betrachteten Zustände größer gleich der radialen Ausdehnung der lokalisierten Basisfunktionen ist. Letztere, physikalisch sinnvolle Bedingung wird daher im erweiterten Programm gefordert.

zu 3. Mit dem MBPP wird die Gesamtenergie eines gegebenen Kristalls bei fester Gitterkonfiguration berechnet. Der Ausdruck für die Gesamtenergie der Einheitszelle eines Kristalls in LDA³⁰ im Rahmen des MBPP lautet [124]:

$$E_{LDA}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = E_{Band} + E_{smear} - \Omega_c \sum_{\mathbf{G} \neq 0} [n^*(\mathbf{G})(V_H^{in}(\mathbf{G}) + V_{xc}^{in}(\mathbf{G}))] + E_{KK} + D + \frac{\Omega_c}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} n^*(\mathbf{G}) V_H(\mathbf{G}) + \Omega_c \sum_{\mathbf{G} \neq 0} [n_{pc}^*(\mathbf{G}) + n^*(\mathbf{G})] \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) \quad . \quad (1.154)$$

Mit

$$E_{Band} = \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}bs} f_{\mathbf{k}b}^s \varepsilon_{\mathbf{k}b}^s : \text{Bandenergie}$$

$$E_{smear} = \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}bs} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}b}^s} dx x \tilde{\delta}(x) : \text{Zusatzterm bei Verschmierungsmethoden} \quad ,$$

³⁰Der gleiche Ausdruck gilt natürlich auch für GGA-Rechnungen.

und

V_H^{in}, V_{xc}^{in} : Input-Potenzial für Hartree- und Austausch-Korrelationsanteil

E_{KK} : elektrostatische WW-Energie zwischen den Ionenrümpfen

D : Zusatzterm zur elektrostatischen WW-Energie wegen des asymptotischen Verhaltens des lokalen Anteils des Pseudopotenzials für $\mathbf{G} \rightarrow 0$

n_{pc} : Ladungsdichte des partial core .

In LDA+U müssen nun drei weitere Energieterme in (1.154) aufgenommen werden:

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} + E_U - E_{dc} - T_{S,U}^{corr} \quad (1.155)$$

Die ersten beiden sind die bereits explizit in (1.91) aufgeführten Terme $E_U[\nu^{\alpha s}]$ und $E_{dc}[\nu^{\alpha s}]$. Der WW-Term schreibt sich mit (1.148) als

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha m_1 m_2 s} \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} \quad , \quad (1.156)$$

und die Doppelzählungsterme lauten (vgl. (1.107) bzw. (1.109)):

$$E_{dc}^{AMF} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} U^{\alpha} (\nu^{\alpha})^2 - \frac{1}{2l+1} \sum_{\alpha s} \left(\frac{1}{2} U^{\alpha} + l J^{\alpha} \right) (\nu^{\alpha s})^2 \quad (1.157)$$

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} U^{\alpha} \nu^{\alpha} (\nu^{\alpha} - 1) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha s} J^{\alpha} \nu^{\alpha s} (\nu^{\alpha s} - 1) \quad . \quad (1.158)$$

Mit ein wenig Algebra erhält man damit folgende Ausdrücke für die Differenz der ersten beiden Terme:

$$E_U - E_{dc}^{AMF} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha m_1 m_2 s} V_{m_1 m_2}^{\alpha s} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} \quad (1.159)$$

$$E_U - E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha m_1 m_2 s} V_{m_1 m_2}^{\alpha s} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha} (U^{\alpha} - J^{\alpha}) \nu^{\alpha} \quad . \quad (1.160)$$

Der dritte erforderliche Term $T_{S,U}^{corr}$ ist implizit in der modifizierten kinetischen Energie enthalten und muss analog zu den Input-Termen in (1.154) explizit in der veränderten Darstellung der Gesamtenergie aufgeführt werden. Aufgrund der Ermittlung von $T_S[n]$ aus den umgeformten k -integrierten Kohn-Sham-Gleichungen (1.103) anhand

$$T_S[n] = E_{Band} - \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}bs} f_{\mathbf{k}b}^s \langle \psi_{\mathbf{k}b}^s | \hat{V}_{LDA}^s + \hat{V}_U^s | \psi_{\mathbf{k}b}^s \rangle \quad , \quad (1.161)$$

schreibt sich dieser Korrekturterm als

$$T_{S,U}^{corr} = \sum_{\alpha m_1 m_2 s} V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} \quad (1.162)$$

Zusammengefasst lautet somit die Gesamtenergie in der LDA+U-Methode:

$$\text{AMF :} \quad E_{LDA+U} = E_{LDA} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha m_1 m_2 s} V_{m_1 m_2}^{\alpha s} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} - \sum_{\alpha m_1 m_2 s} V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} \quad (1.163)$$

$$\begin{aligned} \text{FLL :} \quad E_{LDA+U} = E_{LDA} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha m_1 m_2 s} V_{m_1 m_2}^{\alpha s} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha} (U^{\alpha} - J^{\alpha}) \nu^{\alpha} \\ - \sum_{\alpha m_1 m_2 s} V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s} \quad . \end{aligned} \quad (1.164)$$

zu 4. Die Kraft auf ein Atom am Ort \mathbf{R}_{α} ist als negativer Gradient der Energiehyperfläche definiert:

$$\mathbf{F}_{\alpha} = -\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} E_0(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = -\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} E[n_0, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}] \quad . \quad (1.165)$$

Bei Vorliegen der *exakten* Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ entfällt bei dieser Gradientenbildung der Term, welcher durch die implizite Abhängigkeit der Elektronendichte von den Kernpositionen entsteht, und die Kraft reduziert sich nach dem sogenannten *Hellmann-Feynman-Theorem* [139,140] auf

$$\mathbf{F}_{\alpha} = \mathbf{F}_{\alpha}^{HF} = - \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \right|_{n_0} \quad . \quad (1.166)$$

Da in realen Elektronenstrukturcodes nur mit einer unvollständigen Basis gerechnet werden kann, weicht die damit bestimmte Grundzustandsladungsdichte jedoch geringfügig von dem wahren $n_0(\mathbf{r})$ ab. Die Kräfteberechnung mittels (1.166) ist in der Praxis dann nur noch bei der Verwendung von Basisfunktionen, welche nicht von den Atompositionen abhängen, beispielsweise ebene Wellen, möglich. In den anderen Fällen erfährt (1.166) eine sogenannte *incomplete basis set correction* [141,142]. Der dadurch entstehende Zusatzterm zur Hellmann-Feynman-Kraft wird auch *Pulay-Kraft* \mathbf{F}^P [143] genannt.

Da im MBPP neben den ebenen Wellen an den Atompositionen lokalisierte Basisfunktionen im Basissatz aufgenommen sind, schreibt sich demnach auch in diesem Fall die Kraft auf ein Atom als

$$\mathbf{F}_{\alpha} = \mathbf{F}_{\alpha}^{HF} + \mathbf{F}_{\alpha}^P = - \frac{\delta E[n_0]}{\delta \mathbf{R}_{\alpha}} \quad . \quad (1.167)$$

Unter Vernachlässigung von Termen, welche aufgrund einer unvollständigen Selbstkonsistenz entstehen, ergibt sich folgender Ausdruck für die Änderung der Gesamtenergie (1.154)

aufgrund der Variation $\delta\mathbf{R}_\alpha$ der Atompositionen [124]:

$$\begin{aligned} \delta E_{LDA}[n] = & \delta E_{KK} + \Omega_c \sum_{\mathbf{G} \neq 0} n^*(\mathbf{G}) \delta V_{loc}^{PS}(\mathbf{G}) \\ & + \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}b s} f_{\mathbf{k}b}^s \left[\sum_{mn} a_m^{\mathbf{k}b s*} a_n^{\mathbf{k}b s} \left(\delta \langle m | \hat{H} | n \rangle - \langle m | \delta \hat{V}_{loc} | n \rangle - \varepsilon_{\mathbf{k}b}^s \delta \langle m | n \rangle \right) \right] \\ & + \Omega_c \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \delta n_{pc}^*(\mathbf{G}) V_{xc}(\mathbf{G}) \quad , \end{aligned} \quad (1.168)$$

$$\text{mit} \quad V_{loc}(\mathbf{r}) = V_{loc}^{PS}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.169)$$

wobei \hat{V}^{loc} den Operator des lokalen effektiven Potentials und $\hat{V}^{PS,loc}$ den des lokalen Anteils des Pseudopotentials beschreibt, denn

$$\hat{V}^{PS} = \hat{V}_{loc}^{PS} + \hat{V}_{nl}^{PS} \quad . \quad (1.170)$$

Der lokale Anteil des Pseudopotentials ist für alle Drehimpulskomponenten l identisch. Der Potenzialunterschied zwischen diesen Komponenten wird durch den nichtlokalen Anteil \hat{V}_{nl}^{PS} geregelt [124]. Die $a_{n,m}^{\mathbf{k}b s}$ sind die Entwicklungskoeffizienten der ebenen Wellen bzw. lokalisierten Funktionen zur Darstellung der Kristallwellenfunktion.

In LDA+U müssen jetzt zusätzlich die in (1.155) aufgeführten weiteren Energierterme nach \mathbf{R}_α variiert werden. Diese Variation gestaltet sich, mit spezieller Berücksichtigung von Input- und Output-Größen hinsichtlich des Selbstkonsistenzzyklus, folgendermaßen für E_U :

$$\delta E_U = \sum_{\alpha m_1 m_2 s} \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} \delta \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} \quad . \quad (1.171)$$

Für die beiden anderen Ausdrücke gilt in AMF:

$$\delta E_{dc}^{AMF} = \sum_{\alpha} U^{\alpha} \nu^{\alpha, out} \delta \nu^{\alpha, out} - \frac{1}{2l+1} \sum_{\alpha s} (U^{\alpha} + 2lJ^{\alpha}) \nu^{\alpha s, out} \delta \nu^{\alpha s, out} \quad , \quad (1.172)$$

$$\begin{aligned} \delta T_{S,U}^{AMF, corr} = & \sum_{\alpha m_1 m_2 s} \left(\delta \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} + \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \delta \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} \right) \\ & - \sum_{\alpha} U^{\alpha} \left(\nu^{\alpha, in} \delta \nu^{\alpha, out} + \delta \nu^{\alpha, in} \nu^{\alpha, out} \right) \\ & + \frac{1}{2l+1} \sum_{\alpha s} (U^{\alpha} + 2lJ^{\alpha}) \left(\nu^{\alpha s, in} \delta \nu^{\alpha s, out} + \delta \nu^{\alpha s, in} \nu^{\alpha s, out} \right) \quad , \end{aligned} \quad (1.173)$$

und in FLL:

$$\delta E_{dc}^{FLL} = \sum_{\alpha} U^{\alpha} \left(\nu^{\alpha, out} - \frac{1}{2} \right) \delta \nu^{\alpha, out} - \sum_{\alpha s} J^{\alpha} \left(\nu^{\alpha s, out} - \frac{1}{2} \right) \nu^{\alpha s, out} \quad , \quad (1.174)$$

$$\begin{aligned} \delta T_{S,U}^{FLL, corr} &= \sum_{\alpha m_1 m_2 s} \left(\delta \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} + \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \delta \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} \right) \\ &\quad - \sum_{\alpha} U^{\alpha} \left[\left(\nu^{\alpha, in} - \frac{1}{2} \right) \delta \nu^{\alpha, out} + \delta \nu^{\alpha, in} \nu^{\alpha, out} \right] \\ &\quad + \sum_{\alpha s} J^{\alpha} \left[\left(\nu^{\alpha s, in} - \frac{1}{2} \right) \delta \nu^{\alpha s, out} + \delta \nu^{\alpha s, in} \nu^{\alpha s, out} \right] \quad . \end{aligned} \quad (1.175)$$

Bei der Variation δE_U muss zur Erlangung von (1.171) ein kleiner Trick angewandt werden. Aufgrund der Kettenregel treten bei der Variation von (1.156) die beiden Produkte $\delta \nu_{m_3 m_4}^{\alpha s'} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s}$ und $\nu_{m_3 m_4}^{\alpha s'} \delta \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s}$ auf. Durch erlaubten Index-Shift lassen sich diese beiden unterschiedlichen Terme zu einem einheitlichen Term zusammenfassen. Aus diesem Grund ist auch der Faktor $\frac{1}{2}$ in (1.171) verschwunden.

Diese einzelnen Variationen lassen sich zu einer gesamten Variation der zusätzlichen Energierme zusammenfassen. Diese lautet in AMF-Darstellung:

$$\begin{aligned} \delta(-T_{S,U}^{AMF, corr} + E_U - E_{dc}^{AMF}) &= \\ &- \sum_{\alpha m_1 m_2 s} \delta \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} + \sum_{\alpha} U^{\alpha} \delta \nu^{\alpha, in} \nu^{\alpha, out} - \frac{1}{2l+1} \sum_{\alpha s} (U^{\alpha} + 2l J^{\alpha}) \delta \nu^{\alpha s, in} \nu^{\alpha s, out} \\ &+ \sum_{\alpha m_1 m_2 s} \left(\tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} - \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \right) \delta \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} - \sum_{\alpha} U^{\alpha} (\nu^{\alpha, out} - \nu^{\alpha, in}) \delta \nu^{\alpha, out} \\ &+ \frac{1}{2l+1} \sum_{\alpha s} (U^{\alpha} + 2l J^{\alpha}) (\nu^{\alpha s, out} - \nu^{\alpha s, in}) \delta \nu^{\alpha s, out} \end{aligned} \quad (1.176)$$

und in FLL-Darstellung:

$$\begin{aligned} \delta(-T_{S,U}^{FLL, corr} + E_U - E_{dc}^{FLL}) &= \\ &- \sum_{\alpha m_1 m_2 s} \delta \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} + \sum_{\alpha} U^{\alpha} \delta \nu^{\alpha, in} \nu^{\alpha, out} - \sum_{\alpha s} J^{\alpha} \delta \nu^{\alpha s, in} \nu^{\alpha s, out} \\ &+ \sum_{\alpha m_1 m_2 s} \left(\tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} - \tilde{V}_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \right) \delta \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} \\ &- \sum_{\alpha} U^{\alpha} (\nu^{\alpha, out} - \nu^{\alpha, in}) \delta \nu^{\alpha, out} + \sum_{\alpha s} J^{\alpha} (\nu^{\alpha s, out} - \nu^{\alpha s, in}) \delta \nu^{\alpha s, out} \quad . \end{aligned} \quad (1.177)$$

In den jeweils letzten beiden Zeilen von (1.176) und (1.177) stehen durchweg Terme, welche in der Selbstkonsistenz verschwinden. Diese werden daher im Weiteren nicht berücksichtigt.

Unabhängig von der expliziten Form des Doppelzählungsterms lässt sich die zusätzliche Variation nun darstellen als:

$$\begin{aligned}
\delta(-T_{S,U}^{corr} + E_U - E_{dc}) &= - \sum_{\alpha m_1 m_2 s} \delta V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \nu_{m_1 m_2}^{\alpha s, out} \\
&= - \sum_{\mathbf{k}bs} f_{\mathbf{k}b}^s \left\langle \psi_{\mathbf{k}b}^s \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} \delta V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| \psi_{\mathbf{k}b}^s \right\rangle \\
&= - \sum_{\mathbf{k}bs} f_{\mathbf{k}b}^s \sum_{mn} a_m^{\mathbf{k}bs*} a_n^{\mathbf{k}bs} \left\langle m \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} \delta V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| n \right\rangle . \quad (1.178)
\end{aligned}$$

Da das durch LDA+U neu hinzukommende Potenzial \hat{V}_U^s außerdem natürlich im Hamilton-Operator steht, ergibt sich (vgl. (1.168)) folgender resultierender Zusatzterm zur Variation in LDA:

$$\begin{aligned}
\delta E_{LDA+U}^{corr} &= \sum_{\mathbf{k}bs} f_{\mathbf{k}b}^s \sum_{mn} a_m^{\mathbf{k}bs*} a_n^{\mathbf{k}bs} \left(\delta \left\langle m \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| n \right\rangle \right. \\
&\quad \left. - \left\langle m \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} \delta V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| n \right\rangle \right) . \quad (1.179)
\end{aligned}$$

Die durch (1.179) bedingten, neu zu berechnenden Matrixelemente lassen sich unter Zuhilfenahme der bereits in 2. angegebenen Ausdrücke schreiben als:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta}{\delta \mathbf{R}_\alpha} \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right\rangle &- \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} \frac{\delta}{\delta \mathbf{R}_\alpha} V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right\rangle \\
&= -i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \hat{V}_U^s | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle , \quad (1.180)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\delta}{\delta \mathbf{R}_\alpha} \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \right\rangle &- \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} \frac{\delta}{\delta \mathbf{R}_\alpha} V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \right\rangle \\
&= -i\mathbf{G}' \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \hat{V}_U^s | \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \rangle , \quad (1.181)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\delta}{\delta \mathbf{R}_\alpha} \left\langle \phi_{\alpha' l' m'}^{\mathbf{k}} \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \right\rangle &- \left\langle \phi_{\alpha' l' m'}^{\mathbf{k}} \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} \frac{\delta}{\delta \mathbf{R}_\alpha} V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| \phi_{\alpha lm}^{\mathbf{k}} \right\rangle \\
&= 0 . \quad (1.182)
\end{aligned}$$

Zum schluss sei der Vollständigkeit halber noch die neue Gesamtenergievariation im LDA+U-Schema angegeben:

$$\begin{aligned} \delta E_{LDA+U}^{tot}[n] = & \delta E_{KK} + \Omega_c \sum_{\mathbf{G} \neq 0} n^*(\mathbf{G}) \delta V^{PS,loc}(\mathbf{G}) + \Omega_c \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \delta n_{pc}^*(\mathbf{G}) V_{xc}(\mathbf{G}) \\ & + \frac{1}{N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}bs} f_{\mathbf{k}b}^s \left[\sum_{mn} a_m^{\mathbf{k}bs*} a_n^{\mathbf{k}bs} \left(\delta \langle m | \hat{H} | n \rangle - \langle m | \delta V^{loc} | n \rangle \right. \right. \\ & \left. \left. - \left\langle m \left| \sum_{\alpha m_1 m_2} \delta V_{m_1 m_2}^{\alpha s, in} \hat{P}_{m_1 m_2}^\alpha \right| n \right\rangle - \varepsilon_{\mathbf{k}b}^s \delta \langle m | n \rangle \right) \right] \quad (1.183) \end{aligned}$$

Diese Herleitung der Variation aus den angegebenen Energietermen ist, bis auf den angeführten kleinen Trick bei δE_U , "straightforward". Ein wichtiger Punkt dabei ist, dass sich die Ableitungen der orbitalen Dichtematrix $\nu^{\alpha s}$, welche numerisch nur sehr schwer zu formulieren sind, komplett wegheben.

Der veränderte Ablauf einer Selbstkonsistenzrechnung mit der LDA+U-Methode gestaltet sich nun wie folgt. Im Vorbereitungsteil des Programmes werden unter Verwendung der Input-Größen U^α , J^α und $(F_2/F_4)^\alpha$ die über die Dauer des Selbstkonsistenzzyklus konstanten lokalen Coulomb-Matrixelemente $U_{m_1 m_3 m_2 m_4}^\alpha$ berechnet und abgelegt. Ebenfalls im Vorbereitungsteil werden, genauso wie bereits bisher, das in (1.152) neu auftauchende Radialintegral und das Radialintegral in (1.150) auf einem vorgegebenen, nun jedoch zweidimensionalen \mathbf{q}, \mathbf{q}' -Netz berechnet und abgespeichert. Bei späterem Gebrauch werden allgemein alle vorher abgespeicherten Radialintegrale für die aktuellen $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ - bzw. $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ und $\mathbf{k} + \mathbf{G}'$ -Größen interpoliert. Schlussendlich muß im Vorbereitungsteil auch eine orbitale Dichtematrix $\nu^{\alpha s}$ und die daraus resultierende Potenzialmatrix $V_{m_1 m_2}^{\alpha s}$ für die erste Iteration initialisiert werden.

In der Selbstkonsistenzschleife wird nach jeder Iteration die neue orbitale Dichte- und Potenzialmatrix ermittelt. Die für die Beendigung des Selbstkonsistenzzyklus an das effektive LDA-Potenzial angelegten Konvergenzkriterien wurden auf das orbitale Potenzial V_U^s übertragen.

Nach Erreichen der Konvergenz stehen sämtliche bereits bisher verwendbaren Nachbereiteroutinen zur Verfügung. Da durch die LDA+U-Methode die Physik der d -Orbitale an Bedeutung gewinnt, wurde in diesem Zusammenhang die Berechnung der orbitalaufgelösten lokalen Zustandsdichte im neuen Programm etwas flexibler gestaltet. So ist es jetzt möglich, die symmetriebedingte energetische Aufspaltung der d -Orbitale untereinander, z.B. in t_{2g} - und e_g -Zustände im Kubischen, quasi automatisch festzustellen. Hierzu kann

die die Symmetrie des Kristallgitters widerspiegelnde orbitale Dichtematrix diagonalisiert und die orbitalaufgelöste lokale Zustandsdichte sogleich in der gewonnenen Diagonalebasis ermittelt werden.

Zur Illustration der Leistungsfähigkeit dieser LDA+U-Implementierung sind in Anhang A.2 Resultate von diesbezüglichen MBPP-Rechnungen zur NiO-Verbindung, der "Fruchtliege" für stark korrelierte Systeme, aufbereitet.

1.6 Cluster-Entwicklung (CE)

Die gesamten theoretischen Betrachtungen zur Physik eines gegebenen Festkörpers wurden bisher immer bei fester Zusammensetzung, d.h. fixen Konzentrationen der konstituierenden Elemente, angestellt. In der Materialphysik ist jedoch in vielen Fällen gerade die Variation der Eigenschaften eines Festkörpers bei Änderung der Zusammensetzung von Interesse. Um in diesem Sinne die Physik eines mehrkomponentigen Systems umfassend über einen beliebig weiten Konzentrationsbereich der beteiligten Elemente theoretisch erfassen zu können, sind die bisher vorgestellten Verfahren nicht adäquat. Hauptgrund hierfür ist, dass in Anbetracht der Komplexität einer solchen Aufgabenstellung die reinen elektronentheoretischen Methoden, selbst in geeigneter DFT-Formulierung, schlicht zu zeitintensiv sind. Benötigt wird ein Verfahren, welches es ermöglicht, physikalische Kenngrößen eines Materialsystems weitaus schneller zu bestimmen, ohne dabei die Genauigkeit der elektronentheoretischen Methoden merklich einzubüßen. Desweiteren soll der ab-initio Charakter der theoretischen Beschreibung erhalten bleiben.

Ein solches Verfahren stellt die Cluster-Entwicklung (CE), erstmals von Sanchez *et al.* [144] in Strenge formuliert, dar.

1.6.1 Grundlagen

Unter Vorgabe eines Grundgitters erlaubt es die Theorie der Cluster-Entwicklung, jede konfigurationsabhängige Größe des Systems als exakte Funktion der aktuellen Besetzung des Gitters darzustellen. Hierzu wird eine bestimmte Konfiguration auf dem Grundgitter durch einen N -dimensionalen Vektor $\boldsymbol{\sigma} = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$ beschrieben, wobei N die Anzahl der Gitterplätze wiedergibt. Als Variablen der Komponenten σ_p dieses Vektors werden allgemein in Anlehnung an das Ising-Modell Spinvariablen verwendet. Demnach nehmen die jeweils einem Gitterplatz p zugeordneten Größen σ_p in einem M -komponentigen System

folgende Werte an:

$$\begin{aligned} M \text{ gerade} & : \sigma_p = \pm m, \pm(m-1), \dots, \pm 1 & \text{mit } M = 2m \\ M \text{ ungerade} & : \sigma_p = \pm m, \pm(m-1), \dots, \pm 1, 0 & \text{mit } M = 2m + 1 \end{aligned} \quad (1.184)$$

Der M^N -dimensionale Raum \mathcal{V} der Konfigurationen auf dem gegebenen Grundgitter kann mit einer Abbildung f auf einen Funktionenraum \mathcal{F} abgebildet werden:

$$\begin{aligned} f : \mathcal{V} & \rightarrow \mathcal{F} \\ \sigma & \mapsto f(\sigma) \end{aligned} \quad (1.185)$$

In \mathcal{F} soll folgendes innere Produkt gelten:

$$\begin{aligned} \mathcal{F} \times \mathcal{F} & \rightarrow \mathbb{R} \\ f_1, f_2 & \mapsto \langle f_1, f_2 \rangle = \rho_N^0 \text{Tr}^{(N)} f_1 \cdot f_2 \end{aligned} \quad (1.186)$$

wobei $f_1(\sigma)$ und $f_2(\sigma)$ zwei Elemente aus \mathcal{F} seien, unter $\text{Tr}^{(N)}$ der Spuroperator über die M^N möglichen Konfigurationen zu verstehen ist und ρ_N^0 eine Normierungskonstante ist:

$$\text{Tr}^{(N)} = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \cdots \sum_{\sigma_N} \quad , \quad \rho_N^0 = M^{-N} \quad (1.187)$$

Es kann leicht gezeigt werden, dass (1.186) den Anforderungen an ein inneres Produkt genügt. Zur Darstellung der im Weiteren mit den konfigurationsabhängigen physikalischen Größen zu identifizierenden Funktionen $f(\sigma)$ muss in einem nächsten Schritt eine vollständige Basis in \mathcal{F} gefunden werden.

Für den Unterraum eines einzelnen Gitterplatzes p lässt sich eine solche Basis mathematisch am einfachsten aus dem Satz der linear unabhängigen Polynome $1, \sigma_p, \sigma_p^2, \dots, \sigma_p^{M-1}$ konstruieren. Diese Basis erlaubt es sodann, jede Funktion der Variablen σ_p am Platz p darzustellen. Mittels eines Schmidtschen Orthogonalisierungsverfahrens lässt sich daraus auch ein orthonormale Basis [144,145] bilden. Die Orthonormalität ist jedoch keine notwendige Bedingung für die Durchführung der CE. Bereits die einfachen linear unabhängigen Polynome³¹

$$\Theta_m(\sigma_p) = \sigma_p^m \quad \text{mit } m = 0, \dots, M-1 \quad , \quad (1.188)$$

genügen der notwendigen Vollständigkeitsrelation

$$\frac{1}{M} \sum_{m=0}^M \theta_m(\sigma_p) \theta_m(\sigma'_p) = \delta_{\sigma_p \sigma'_p} \quad (1.189)$$

³¹Für binäre Systeme ($M=2$) sind diese zuzüglich orthonormal.

Vermöge des direkten Produkts kann aus einer solchen lokalen Basis eine vollständige Basis B für das komplette Gitter konstruiert werden:

$$B = \left\{ \left(\begin{array}{c} 1 \\ \theta_1(\sigma_1) \\ \vdots \\ \theta_{M-1}(\sigma_1) \end{array} \right) \otimes \left(\begin{array}{c} 1 \\ \theta_1(\sigma_2) \\ \vdots \\ \theta_{M-1}(\sigma_2) \end{array} \right) \otimes \cdots \otimes \left(\begin{array}{c} 1 \\ \theta_1(\sigma_N) \\ \vdots \\ \theta_{M-1}(\sigma_N) \end{array} \right) \right\} . \quad (1.190)$$

Die einzelnen Basisfunktionen sind nun sogenannten *Clustern*, geometrischen Objekten auf dem betrachteten Grundgitter, zugeordnet und werden daher auch als *Cluster-Funktionen* bezeichnet. Ein bestimmter Cluster ist eindeutig durch die in ihm enthaltenen Gitterplätze definiert. Ein beliebiges Grundgitter beherbergt genau 2^N Cluster. Aus (1.188) und (1.190) folgt folgender Ausdruck für die Cluster-Funktionen $\phi_{\alpha m}$:

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha m}(\sigma_{p_1}, \sigma_{p_2}, \dots, \sigma_{p_{|\alpha|}}) &= \Theta_{m_1}(\sigma_{p_1}) \Theta_{m_2}(\sigma_{p_2}) \cdots \Theta_{m_{|\alpha|}}(\sigma_{p_{|\alpha|}}) \\ &= \sigma_{p_1}^{m_1} \sigma_{p_2}^{m_2} \cdots \sigma_{p_{|\alpha|}}^{m_{|\alpha|}} \end{aligned} \quad (1.191)$$

mit den Indizes $\alpha = \{p_1, p_2, \dots, p_{|\alpha|}\}$ und $m = \{m_1, m_2, \dots, m_{|\alpha|}\}$, wobei $|\alpha|$ die Zahl der Gitterplätze im Cluster α bezeichnet. Selbstverständlich bilden aufgrund der Konstruktionsvorschrift auch die Cluster-Funktionen im Cluster-Unterraum eine vollständige Basis [145]:

$$\rho_{\alpha}^0 \sum_m \phi_{\alpha m}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}) \phi_{\alpha m}(\boldsymbol{\sigma}'_{\alpha}) = \delta_{\boldsymbol{\sigma}_{\alpha} \boldsymbol{\sigma}'_{\alpha}} \quad , \quad \rho_{\alpha}^0 = M^{-|\alpha|} \quad . \quad (1.192)$$

Der bisher dargestellte Formalismus erlaubt es nun, die zentrale Aussage der Theorie der Cluster-Entwicklung wiederzugeben. Diese besagt, dass sich jegliche konfigurationsabhängige Größe eindeutig und formal exakt nach Cluster-Funktionen entwickeln lässt:

$$f(\boldsymbol{\sigma}) = f_0 + \sum_{\alpha} \sum_{m \setminus \{0\}} f_{\alpha m} \phi_{\alpha m}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}) \quad . \quad (1.193)$$

Dabei sind die $f_{\alpha m}$ *konfigurationsunabhängige* Entwicklungskoeffizienten, die jeder Cluster-Funktion eine feste Amplitude zuordnen. Der Koeffizient f_0 gehört zum *leeren* Cluster und fixiert den Aufpunkt der Entwicklung. Als von der Konfiguration abhängige und damit entwickelbare Größen können beispielsweise sämtliche Konfigurationsenergien (Gesamtenergie, Bildungsenergie, ...), das Volumen, oder etwa das magnetische Moment angesehen werden. Auf eine ausführlichere Diskussion der Eigenschaften und Bedeutung der Entwicklungskoeffizienten soll an dieser Stelle verzichtet werden. Vertiefendere Betrachtungen hierzu finden sich beispielsweise in [146,145]. Bemerkte sei jedoch, dass bei Verwendung

einer orthonormalen Basis die $f_{\alpha m}$ eindeutig als Differenzen gemittelter Kristallgrößen \bar{f} zu interpretieren sind. So gilt in diesem Fall speziell im Binären³² [146] für die f_{α} :

$$f_{\alpha} = 2^{-|\alpha|} \sum_{\sigma_{\alpha}} \underbrace{(\sigma_{p_1} \sigma_{p_2} \cdots \sigma_{p_{|\alpha|}})}_{=\phi_{\alpha}} \left[\underbrace{2^{|\alpha|-N} \sum_{\sigma_{N-\alpha}} f(\sigma_{\alpha}; \sigma_{N-\alpha})}_{=\bar{f}_{\sigma_{p_1} \sigma_{p_2} \cdots \sigma_{p_{|\alpha|}}} \right]. \quad (1.194)$$

Beim Arbeiten bei fester Konzentration kann etwa eine CE nach reinen Paaren durchaus ausreichend sein. Für eine aussagekräftige CE über einen weiten Konzentrationsbereich sind darüberhinaus jedoch höhere konfigurationsunabhängige Entwicklungskoeffizienten essenziell. Will man auch in diesem Fall lediglich mit Paar-Clustern arbeiten, so müssen diese auf jeden Fall konzentrationsabhängig bestimmt werden. Mehr zu dieser speziellen Thematik findet sich beispielsweise in [147,148].

Die Verknüpfung von (1.193) mit elektronentheoretischen ab-initio Methoden scheint naheliegend. Durch Bestimmung der $f_{\alpha m}$ aus ab-initio Rechnungen kann für eine betrachtete konfigurationsabhängige Größe eines zu untersuchenden mehrkomponentigen Systems eine Cluster-Entwicklung im Sinne von (1.193) aufgestellt werden. Ist die Güte dieser Cluster-Entwicklung hoch genug, so kann damit für beliebige Konfigurationen besagte Größe prinzipiell mit der den elektronentheoretischen Methoden eigenen Genauigkeit, doch weitaus effizienter als mit diesen, berechnet werden. Dies liegt darin begründet, dass mit der Formel (1.193) eine Separation von Wechselwirkung und Besetzung beschrieben wird. Damit wird es möglich, mit einmal bestimmten $f_{\alpha m}$ willkürliche Besetzungen auf einem gegebenen Grundgitter äußerst wirksam energetisch zu modellieren.

1.6.2 Ausführung

In der Praxis muss zum einen ein Verfahren zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $f_{\alpha m}$ formuliert und zum anderen geklärt werden, was unter der Güte einer Cluster-Entwicklung zu verstehen ist.

Im wesentlichen existieren drei Methoden zur ab-initio Berechnung der $f_{\alpha m}$. Die sogenannte *Direct Configurational Averaging (DCA)-Methode* [149,150] ist dabei am konsequentesten am Formalismus der Cluster-Entwicklung ausgerichtet. So können dort die Entwicklungskoeffizienten direkt aus einem Satz ab-initio gerechneter Referenzwerte der zu entwickelnden

³²Dort entfällt die Summe über m .

Größe herausprojiziert werden. Dies erfordert jedoch zum einen die Verwendung von orthonormalen Cluster-Funktionen und zum anderen die ab-initio Berechnung einer großen Zahl von zufällig ausgewählten Referenzkonfigurationen. Insbesondere letzteres macht die DCA zu einem vergleichsweise aufwändigen Verfahren, weshalb diese Methode lediglich für einfachere elektronentheoretische Ortsraumverfahren handhabbar ist.

Ein weiterer ab-initio Zugang ist über die *Coherent Potential Approximation (CPA)* [151] gegeben. In dieser Theorie wird die Translationsinvarianz in einem ungeordneten Festkörper anhand der Einführung von "gemittelten Atomen" mit selbstkonsistent bestimmbaren Potenzialen wiederhergestellt. Diese Effektive-Medien-Theorie erlaubt es in neueren Formulierungen, aus solchen selbstkonsistenten Potenzialen auch Cluster-Wechselwirkungen abzuleiten [152]. Nachteile sind aber der Mean-Field-Charakter der, meist single-site, CPA sowie deren Unvermögen, Gitterrelaxationen zu berücksichtigen.

Die heute wohl etablierteste Methode, die $f_{\alpha m}$ parameterfrei zu bestimmen, ist die sogenannte *Structure Inversion Method (SIM)* nach Connolly und Williams [153]. Diese wurde auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Dabei wird in einem ersten Schritt, prinzipiell konträr zu den auf CPA basierenden Verfahren, ein Satz von L_s hochsymmetrischen Referenzkonfigurationen $\{\sigma_{ref}\}$ ausgewählt und mit elektronentheoretischen ab-initio-Methoden die zu entwickelnde physikalische Größe f für die jeweilige Konfiguration ermittelt. Die Forderung nach hoher Symmetrie ist eine Folge des großen Aufwands der elektronentheoretischen Rechnungen für Strukturen geringerer Symmetrie oder großer Einheitszelle. Letztlich erhält man dann einen im Rahmen der Genauigkeit der verwendeten ab-initio-Methode (ai) exakten Wertesatz $\{f^{ai}(\sigma) | \sigma \in \{\sigma_{ref}\}\}$. Die Gleichung (1.193) erlaubt es nun andererseits, für jede Referenzkonfiguration eine Cluster-Entwicklung hinsichtlich f zu formulieren. Unter der Annahme, dass $\{f^{ai}(\sigma_{ref}^{(i)})\} = \{f(\sigma_{ref}^{(i)})\}$ gilt, resultiert folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}
 f^{ai}(\sigma_{ref}^{(1)}) &= f_0 + \sum_{\bar{\alpha}} \mu_{\bar{\alpha}} \sum_{m \setminus \{0\}} f_{\bar{\alpha}m} \eta_{\bar{\alpha}m}(\sigma_{ref, \bar{\alpha}}^{(1)}) \\
 f^{ai}(\sigma_{ref}^{(2)}) &= f_0 + \sum_{\bar{\alpha}} \mu_{\bar{\alpha}} \sum_{m \setminus \{0\}} f_{\bar{\alpha}m} \eta_{\bar{\alpha}m}(\sigma_{ref, \bar{\alpha}}^{(2)}) \\
 &\vdots \\
 f^{ai}(\sigma_{ref}^{(L_s)}) &= f_0 + \sum_{\bar{\alpha}} \mu_{\bar{\alpha}} \sum_{m \setminus \{0\}} f_{\bar{\alpha}m} \eta_{\bar{\alpha}m}(\sigma_{ref, \bar{\alpha}}^{(L_s)}) \quad ,
 \end{aligned} \tag{1.195}$$

wobei $\bar{\alpha}$ einen Repräsentanten von symmetrieäquivalenten Clustern α beschreibt, $\mu_{\bar{\alpha}}$ die Zahl der Cluster α pro Gitterpunkt bedeutet und die Funktionen $\eta_{\bar{\alpha}m}$ die bezüglich der

aktuellen Konfiguration über den gesamten Orbit eines Cluster-Typs gemittelten Cluster-Funktionen widerspiegeln³³. Eine Lösung dieses Gleichungssystem bedingt natürlich den Abbruch der Cluster-Entwicklung bei einer gewissen Anzahl $L_c \geq L_s$ von Clustern. Im Fall $L_c = L_s$ lassen sich die $f_{\bar{a}m}$ mittels Matrixinversion, im Fall $L_c > L_s$ durch Least-Mean-Square-Verfahren gewinnen.

Die Wahl von L_s und L_c , sowohl absolut als auch relativ zueinander bestimmt bereits einen Großteil der Güte der Cluster-Entwicklung. Zu wenig Referenzstrukturen und/oder mitgenommene Cluster schmälern die Aussagekraft der CE hinsichtlich nicht in (1.195) berücksichtigter Konfigurationen anschaulich klar ein. In der Praxis zeigt sich jedoch für viele Systeme, dass beispielsweise die Cluster-Entwicklung der Konfigurationsenergien vergleichsweise gut konvergiert und mit $L_c \approx 10-20$ oftmals bereits die veranschlagte Genauigkeit von ca. $5-10 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ für die als Input dienenden ab-initio-Daten unterboten wird. Für semiquantitative Betrachtungen ist in vielen Fällen auch schon $L_c < 10$ ausreichend.

Natürlich ist allein die Anzahl an Referenzkonfigurationen und Clustern nicht allentscheidend. Auch die Auswahl dieser beiden Säulen der SIM hat einen starken Einfluss auf die Güte der CE. So sollten etwa bereits an anderer Stelle nachgewiesene stabile Grundzustandskonfigurationen eines Systems im Referenzsatz wiederzufinden sein. Ebenso werden in der Merzahl der Systeme Cluster geringer Ausdehnung und Komplexität für die meisten Anwendungen eine dominierende Rolle spielen, da die meisten physikalischen Größen auf mehr oder weniger lokalen Wechselwirkungen gründen. Vertiefende Betrachtungen zur effizienten Auswahl von Konfigurationen und Clustern finden sich in [154,155] bzw. [156,146,157].

Ganz allgemein ist die Konvergenz der Cluster-Entwicklung stark von der zu entwickelnden physikalischen Größe und vom betrachteten System abhängig. So konvergiert zum Beispiel eine CE für die Bildungsenergie eines binären metallischen Systems, bei dem die beteiligten Elemente Atome vergleichbarer Größe besitzen, in vielen Fällen sehr gut. Andererseits weist generell die reine Verzerrungsenergie in Systemen mit deutlichem Größenunterschied der beteiligten Atome aufgrund der mitunter großen Reichweite der elastischen Wechselwirkung eine deutlich schlechtere Konvergenz auf. In der Praxis muss im speziellen Fall meist ein "trial and error"-Verfahren zur sukzessiven Verbesserung der angestellten Cluster-Entwicklung verfolgt werden. Ein analytisches Konvergenzkriterium existiert nicht.

³³Eingehendere Symmetriebetrachtungen zur Cluster-Entwicklung finden sich auch in [145] und den dortigen Zitaten.

Kapitel 2

Das Ni-Fe-Al System

Nachdem im letzten Kapitel sowohl die grundlegende Theorie als auch die speziell in dieser Arbeit verwendete Methodik zur Behandlung eines quantenmechanischen Vielteilchensystems vorgestellt wurde, soll in diesem Kapitel die konkrete Anwendung auf ein metallisches Festkörpersystem diskutiert werden. Die Wahl für eine solche ab-initio Beschreibung fiel auf das technologisch hochinteressante System Ni-Fe-Al. Neben der bereits in der Einleitung kurz erläuterten anwendungsbezogenen Wichtigkeit dieses ternären intermetallischen Systems bietet es ebenso vom Gesichtspunkt der theoretischen Grundlagenforschung aus eine reichhaltige Physik. Aufgrund der, wie in diesem Kapitel erkenntlich werden wird, stark unterschiedlichen elektronischen Struktur der binären Subsysteme Ni-Fe, Ni-Al und Fe-Al stellt dieses System eine geradezu ideale "Spielwiese" dar, um die Stärken aber auch die Schwächen der modernen ab-initio-Methoden in der Behandlung realer Materialien aufzuzeigen.

In diesem ersten Teil zum System Ni-Fe-Al sollen die getätigten Untersuchungen zum Wechselspiel zwischen Elektronen- und Gitterstruktur bei $T=0$ vorgestellt werden. Das dadurch bedingte Verhalten des ternären Systems bei endlichen Temperaturen wird dann Gegenstand des zweiten Teils dieser Arbeit sein. In den anstehenden Betrachtungen sollen zuerst die reinen Elemente, dann die binären Subsysteme und abschließend das tatsächlich ternäre System besprochen werden. Diese Reihenfolge soll es ermöglichen, den sehr komplexen Charakter eines mehrkomponentigen Materialsystems sukzessive nachzuvollziehen und zu überprüfen, inwieweit sich physikalische Eigenschaften des Gesamtsystems aus der Physik der Teilsysteme ableiten lassen.

2.1 Allgemeine Vorbemerkungen

2.1.1 Technisches

Sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zur Elektronenstruktur wurden mit dem MBPP erzielt. Auf etwaige vergleichende Resultate mit anderen elektronentheoretischen Methoden wird an entsprechender Stelle speziell hingewiesen. Im Folgenden werden die im Zuge der MBPP-Rechnungen verwendeten Einstellungen aufgeführt. Präsentierte Resultate ohne explizite Nennung solcher Einstellungen obliegen dieser Aufstellung.

Die normerhaltenden Pseudopotenziale für die Elemente Ni, Fe und Al wurden sämtlich nach dem Verfahren von Vanderbilt [158] in der relativistischen Variante erzeugt. Details hierzu sind im Anhang B zu finden. Im Großteil der Rechnungen wurde die GGA in der PBE-Darstellung für Austausch-Korrelationsenergie und -potenzial verwendet. Die getätigten LDA-Rechnungen wurden in den meisten Fällen mit dem E_{xc} -Funktional, stammend von der Perdew/Zunger-Parametrisierung der Ceperley/Alder-QMC-Daten (CAPZ), ausgeführt. Es wurde darauf geachtet, dass jeweils dasselbe E_{xc} -Funktional für Pseudopotenzialgenerierung und Kristallrechnung eingesetzt wurde. Wenn nicht explizit erwähnt, sind dargestellte elektronentheoretische Ergebnisse in GGA-PBE erzielt worden. Zur Erstellung von Elektronenstrukturplots wurde ohne weitere Erwähnung zudem die theoretische Gitterkonstante, eben in GGA-PBE, verwendet.

Speziell bei der Darstellung der (drehimpuls aufgelösten) Zustandsdichte wurde zum Zweck der Projektion in der Regel ein Kugelradius r_{DOS}^{α} für die Elemente äquivalent zum halben Nächste-Nachbarabstand gewählt.

Die Wahl der Konvergenzparameter erforderte einen Kompromiß zwischen Genauigkeit und Effizienz der Rechnungen. Da die Aufgabenstellung die Bearbeitung einer großen Anzahl von verschiedenen Strukturen nötig machte, konnte der Satz der Konvergenzparameter in Anbetracht des Zeitrahmens nicht immer auf den jeweiligen Einzelfall abgestimmt werden. Demzufolge wurde anhand der Behandlung des größten gemeinsamen Nenners im Ni-Fe-Al System, den Elementen, ein solcher Parametersatz ausreichend hoher Güte aufgestellt. Wenn nicht explizit anders erwähnt, hat dieser für die Kristallrechnungen folgende Gestalt:

- Lokalisierte Funktionen wurden für die $3d$ -Orbitale in Ni sowie die $3p$ - und $3d$ -Orbitale in Fe in den Basissatz aufgenommen. Details hierzu in Anhang B.
- Abschneideenergie $E_{cut,pw}$ für die ebenen Wellen ist 24 Ryd.

- Abschneideradius für die \mathbf{G} -Vektoren zur Fourier-Darstellung der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ war 30/a.u.
- Kubische Strukturen wurden mit einem k-Raum-Netz nach Chadi und Cohen [159] behandelt. Die entsprechenden Unterteilungen waren 20 für bcc- und 16 für fcc-Strukturen. Das k-Punkt-Sampling nichtkubischer Strukturen verlief mit einem hierzu äquivalenten Netz, wahlweise nach Moreno und Soler [160] oder Monkhorst und Pack [161].
- Die Bestimmung der Fermi-Energie geschah über eine Gauß-Verschmierung mit der Breite 0.05 eV. Zustandsdichten wurden vermöge der Tetraedermethode [124] ermittelt.

Die Variation in den k-Punkt-Netzen rührt her von der unterschiedlichen Größe der 1. Brillouin-Zone in den verschiedenen Kristallstrukturen. Damit physikalische Größen unterschiedlicher Strukturen verglichen werden können, muss eine Äquivalenz der entsprechenden Genauigkeit gewährleistet sein. Dies erfordert eine konstante Dichte des k-Punkt-Netzes. Die mit diesen Konvergenzparametern bestimmten Bildungsenergien waren in den getesteten Fällen auf $0.5 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ und die magnetischen Momente auf $0.05 \mu_B$ auskonvergiert. In den LDA+U-Rechnungen wurde von den drei Eingabeparametern U , J und F_4/F_2 lediglich das Hubbard U variiert. Zum einen sind, wie Erfahrungen zeigen [109,138], die meisten Resultate vergleichsweise unsensibel gegenüber physikalisch sinnvollen Variationen der verbleibenden Parameter. Desweiteren sind die LDA+U-Ergebnisse für die in dieser Arbeit behandelten Systeme grundsätzlich qualitativer Natur. Aus diesem Grund erschienen extrem zeitaufwändige Scans durch die jeweiligen Parameterräume nicht erforderlich. Die Werte für die anderen beiden Parameter waren $J=0.95$ eV und $F_4/F_2=0.625$ [109,108, 137]. Außerdem wurde in den LDA+U-Rechnungen durchweg das PW92-Funktional für die Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie eingesetzt.

2.1.2 Bildungsenergie

Mit dem MBPP werden Gesamtenergien berechnet. Im Vergleich zu den eigentlich bindungsrelevanten Anteilen machen die darin ebenso enthaltenen atomaren Energien den größten Beitrag zum entsprechenden Betrag aus. Aufgrund der erhöhten Korrelationen der Elektronen im Atom wird dieser Energiebetrag in LDA/GGA meist schlechter beschrieben als der interessierende Bindungsanteil. Hinzu kommt, dass die Gesamtenergien deutlich

schlechter konvergieren als die wichtigen Energiedifferenzen. Da der Energienullpunkt beliebig festgelegt werden kann, ist es daher sinnvoll, "Aufpunktsenergien" wie die atomare Energie aus der Energiebilanz auszuschließen.

Ein erster Schritt hierzu ist die Definition der sogenannten *Kohäsionsenergie* E_{coh} durch

$$E_{coh}(\boldsymbol{\sigma}) \equiv E_{tot}(\boldsymbol{\sigma}) - \sum_i^M c_i E_{i,atom} \quad , \quad (2.1)$$

wobei M die Anzahl der unterschiedlichen beteiligten Elemente i beschreibt und c_i die Konzentration derselben in der Struktur $\boldsymbol{\sigma}$ angibt. Während Gesamtenergien sich im Wertebereich mehrerer 100 Rydberg für Pseudopotenzial- bzw. mehrerer 1000 Rydberg für all-electron-Rechnungen bewegen, liegen Kohäsionsenergien gemeinhin bei einigen Elektronenvolt.

Da die Kohäsionsenergie als Referenzenergie die atomare Energie $E_{i,atom}$ besitzt, wird durch (2.1) zwar der Absolutbetrag der Energie reduziert, die angesprochenen Probleme hinsichtlich Genauigkeit und Konvergenz bleiben aber bestehen. Eine diesbezüglich speziell für Festkörpersysteme verbesserte Energiegröße ist die sogenannte *Bildungsenergie* E_{form} , definiert als

$$E_{form}(\boldsymbol{\sigma}) \equiv E_{tot}(\boldsymbol{\sigma}) - \sum_i^M c_i E_{tot}(\boldsymbol{\sigma}_i^{GS}) \quad . \quad (2.2)$$

Dabei kennzeichnet $\boldsymbol{\sigma}_i^{GS}$ die Konfiguration, in welcher sich das Element i in dessen Grundzustandskristallstruktur befindet. Die Bildungsenergie ist auf die Grundzustandsenergien der Elemente im Kristall normiert und konvergiert daher viel besser als die Gesamt- oder die Kohäsionsenergie. Aus diesem Grund ist sie auch diejenige Energiegröße, die sich am besten zum Vergleich mit experimentellen Werten eignet. Ebenso trägt die Bildungsenergie natürlich den wichtigen Bindungsanteilunterschied der einzelnen Gesamtenergien und ist daher innerhalb eines gegebenen Systems die *einzig* relevante Energie.

Eine negative (positive) Bildungsenergie einer gegebenen Kristallstruktur bedeutet, dass diese Konfiguration stabil (instabil) gegenüber einer Separation in eine Mischung aus den elementaren Grundzustandsstrukturen ist. Die Bildungsenergien letzterer sind per Definition null. Daraus folgt, dass die Bildungsenergie einer ausgesuchten Kristallkonfiguration notwendig kleiner null sein muß, um als mögliche Grundzustandsstruktur in Betracht zu kommen.

Im Folgenden werden daher lediglich Bildungsenergien angegeben und diskutiert.

2.2 Die Elemente

In den kommenden Abschnitten werden die physikalischen Eigenschaften und Charakteristiken der konstituierenden Elemente Ni, Fe und Al dargestellt. Die Diskussion bezieht sich lediglich auf den festen Zustand in dreidimensionaler Koordinierung, dem sogenannten *bulk*, dieser Metalle. Speziell chemische Eigenschaften sowie niedrigdimensionale Strukturen sollen hier, wie auch in den anderen Kapiteln, nicht betrachtet werden. Die Kenndaten der Elemente sind, wenn nicht anders angeführt, [52] entnommen.

2.2.1 Nickel (Ni)

Nickel ist ein weißes $3d$ -Übergangsmetall mit der Kernladungszahl 28 und der atomaren Grundzustandselektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^84s^2$. Unterhalb der Schmelztemperatur von $1453\text{ }^\circ\text{C}$ koordiniert Ni in einer fcc-Struktur mit der Gitterkonstanten $a=6.65\text{ a.u.}$. Aus letzterer lässt sich ein atomarer Radius von $r_A=2.35\text{ a.u.}$ ableiten¹. Das Metall ist ferromagnetisch (fm), es weist nach [85] ein Stoner I von 0.5 eV auf. Das magnetische Moment beträgt $0.61\ \mu_B$ pro Einheitszelle, und die Curie-Temperatur liegt bei $354\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.1.1 Kristallstruktur und Energetik

Zur Untersuchung der Energetik von Ni wurden vergleichende MBPP-Rechnungen in der bcc- und fcc-Struktur mit möglicher ferromagnetischer Ausrichtung der Spins sowohl in LDA als auch GGA angestellt. Die daraus gewonnenen Daten sind in Tab. (2.1) zusammen mit Ergebnissen anderer elektronentheoretischer DFT-Methoden aufgeführt. Das MBPP favorisiert in Übereinstimmung mit dem Experiment, genauso wie die anderen DFT-Methoden, unabhängig vom E_{xc} -Funktional die fcc- gegenüber der bcc-Struktur. Desweiteren ist die ferromagnetische Ordnung für beide Kristallstrukturen gegenüber der unmagnetischen (um) Konfiguration energetisch begünstigt. Frühere Rechnungen [167] zeigten, dass eine antiferromagnetische Ordnung bei $T=0$ in Ni energetisch instabil ist. Hinsichtlich der Energetik in LDA und GGA ist zu bemerken, dass in den MBPP-Rechnungen die Bildungsenergien der metastabilen Strukturen um bis zu $18\ \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ voneinander abweichen. Die Unterschiede in den Bildungsenergieunterschieden sind sogar noch größer. Zu bemerken ist noch, dass die Bildungsenergie von bcc-Ni mit dem MBPP deutlich höher liegt als bei Pasturel *et al.* [165]. Obwohl in letzterer Arbeit keine eindeutigen Angaben hinsichtlich der

¹Die Größe r_A soll hier als halber Nächster-Nachbarabstand auf dem stabilen Bravais-Gitter im Grundzustand definiert sein.

Method	Struktur	a [a.u.]	B [Mbar]	E_{form} [$\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$]	M [μ_B]	
MBPP-CAPZ	bcc	um	5.173	2.399	109.3	0.49
		fm	5.182	2.317	103.2	
	fcc	um	6.507	2.451	47.7	0.61
		fm	6.517	2.423	0.0	
MBPP-PBE	bcc	um	5.314	1.891	119.6	0.56
		fm	5.330	1.825	93.5	
	fcc	um	6.682	1.940	65.9	0.64
		fm	6.696	1.892	0.0	
USPP-CAPZ [162]	fcc	fm	6.482	2.550	-	0.59
USPP-PW91 [162]	fcc	fm	6.671	1.950	-	0.61
FLAPW-PW91 [163]	fcc	fm	6.650	2.000	-	0.60
LCAO-CAPZ [164]	fcc	fm	6.463	2.500	-	0.59
LCAO-PW86 [164]	fcc	fm	6.727	2.080	-	0.65
LMTO-ASA-vBH [165]	bcc	?	5.188	-	31.6	-
	fcc	?	6.520	-	0.0	-
Expt.	bcc	?	-	-	[166] 77.6	-
	fcc	fm	6.650	1.860	0.0	0.61

Tabelle 2.1: Strukturdaten von Ni. Die Abkürzung "vBH" bezeichnet ein älteres LDA-Austausch-Korrelationsfunktional nach von Barth und Hedin [50].

Behandlung des Spinfreiheitsgrades gemacht werden, gilt allgemein, dass die LMTO-ASA-Methode für Energiedifferenzen zwischen unterschiedlichen Grundgittern nicht besonders zuverlässig ist.

Ersichtlich ist, dass die LDA die fcc-Gitterkonstante erwartungsgemäß leicht unterschätzt, dafür aber das magnetische Moment korrekt wiedergibt. Umgekehrt beschreibt das GGA-Funktional die fcc-Gitterkonstante besser, überschätzt aber das magnetische Moment ein wenig. Die in etwa gleiche Tendenz lässt sich auch bei den vergleichenden DFT-Resultaten feststellen. Der Kompressionsmodul B wird allgemein überschätzt, jedoch liefern die GGA-Funktionale Resultate, die näher am experimentellen Wert liegen.

In der Summe scheint es, als ob in GGA-PBE die Bindungsverhältnisse in Ni etwas besser als in LDA beschrieben werden. Im Gegensatz dazu wird in LDA aber der Magnetismus

möglicherweise adäquater wiedergegeben. Mit Sicherheit kann jedoch gesagt werden, dass das neue spinpolarisierte MBPP korrekt funktioniert und Strukturdaten im Einklang mit anderen unrestricted-DFT-Verfahren liefert.

2.2.1.2 Elektronenstruktur

Informationen über die Elektronenstruktur eines Festkörpers lassen sich in erster Linie aus der Quasiteilchenbandstruktur² sowie der (dreimpuls aufgelösten) Zustandsdichte extrahieren. In Abb. (2.1) und Abb. (2.2) sind daher die beiden zugeordneten Diagramme für die fcc-Grundzustandsstruktur dargestellt.

Aufgrund der Nähe im Periodensystem, besitzt Ni zum Edelmetall Cu eine in erster Näherung verwandte Elektronenstruktur. So findet man für Ni eine ähnliche Fermi-Fläche, also nahe zur Kugelgestalt freier Elektronen, aber mit sogenannten *Necks* in $\langle 111 \rangle$ - L -Richtung. Wegen der nicht ganz aufgefüllten d -Schale weist Ni jedoch weitere Eigenheiten auf. Dabei besonders interessant sind die von den spin-down-Bändern in $\langle 010 \rangle$ - X -Richtung geformten sogenannten *Pockets*. In konventioneller DFT werden zwei verschiedene Pockets, X_2 und X_5 , als existent ausgewiesen. Experimentell werden jedoch lediglich die X_5 -Pockets gefunden. Die fälschlicherweise bestimmten X_2 -Pockets scheinen dafür verantwortlich zu sein, dass für Ni in DFT die leichte magnetische Achse falsch ermittelt wird [117]. Genauere Details zur Bandstruktur von Ni finden sich in [168] und den dortigen Zitaten.

Anhand von Abb. (2.2) kann man erkennen, dass Ni ein starker Ferromagnet ist, d.h. die spin-up- d -Zustände sind komplett aufgefüllt. Die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie beträgt für dieses Metall 3.3 pro eV.

Im zweiten Teilbild von oben ist in Abb. (2.2) allein die $3d$ -Zustandsdichte dargestellt. Zusätzlich ist die Zerlegung in die t_{2g} - und e_g -Zustände farblich gekennzeichnet. Diese beiden Klassen von Zuständen entsprechen Linearkombinationen der atomaren d -Orbitale, welche aufgrund der Symmetriereduktion im kubischen Kristallfeld resultieren. Dabei entsprechen die t_{2g} -Zustände der Hybridisierung der xy -, xz - und yz -Orbitale, die e_g -Zustände werden aus den verbleibenden (x^2-y^2) - und $(3z^2-r^2)$ aufgebaut. Die Ausrichtung dieser neuen Hybridorbitale ist derart, dass die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für t_{2g} in Nächste-Nachbarrichtung, also entlang der $[111]$ -Richtung in bcc-Kristallen und $[110]$ -Richtung in fcc-Kristallen, und für e_g in Übernächste-Nachbarrichtung, d.h. in $[100]$ -Richtung, liegt. Unterliegt ein Atom an einem Gitterplatz also kubischer Symmetrie, wie hier im Fall von fcc-Ni, so spalten die d -Zustände eindeutig in t_{2g} - und e_g -Zustände auf.

²In LDA/GGA genähert durch eine Einteilchenbandstruktur.

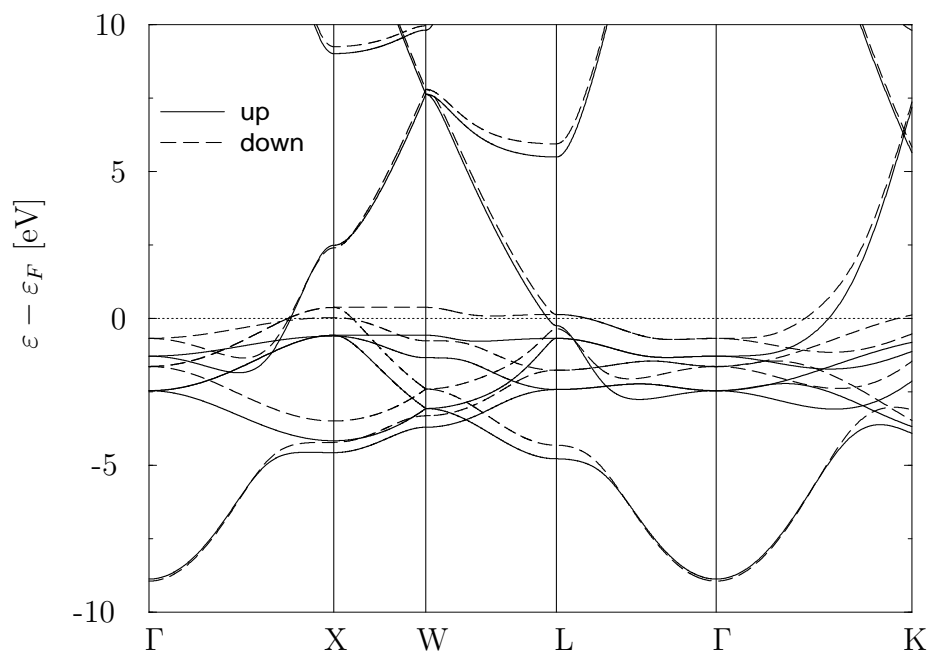
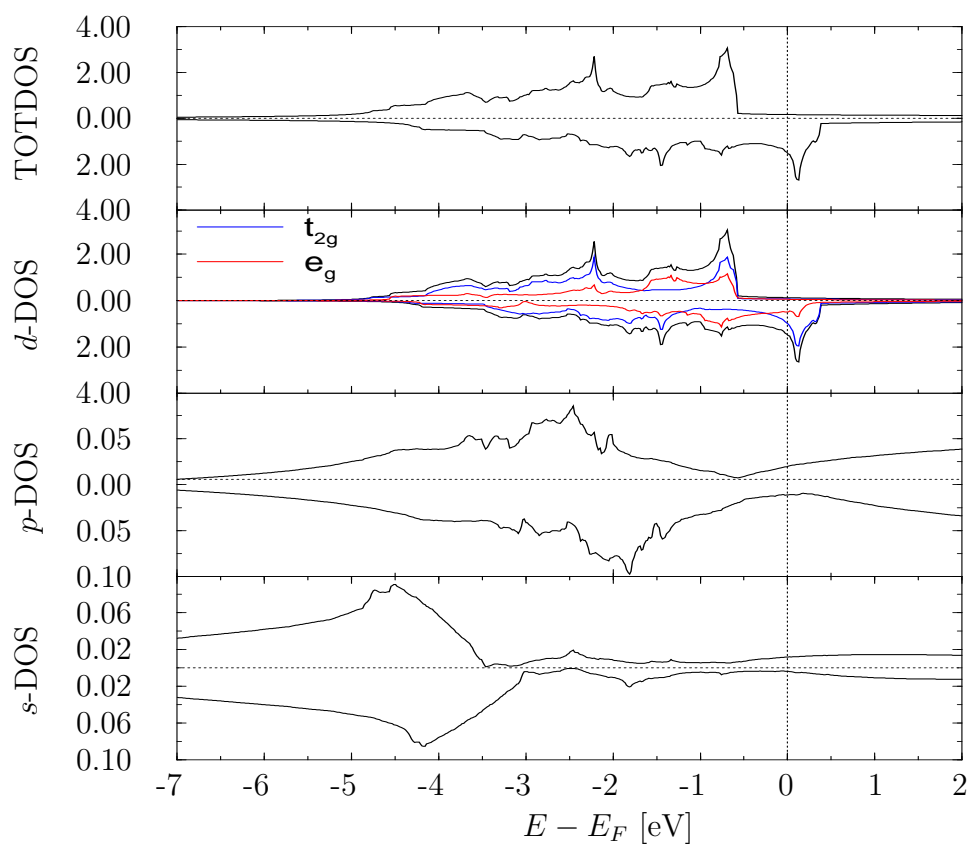


Abbildung 2.1: Bandstruktur von fcc-Ni.

Abbildung 2.2: Zustandsdichten von fcc-Ni. Einheit: $1/\text{eV}$.

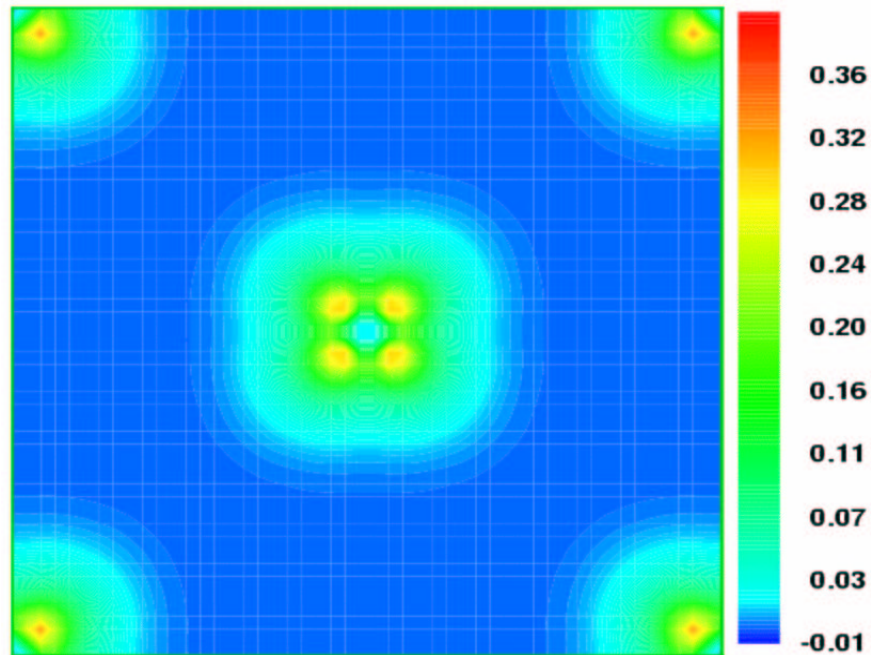


Abbildung 2.3: Differenz aus spin-up- und spin-down-Pseudovalenz-Elektronendichte in der (100)-Ebene in fcc-Ni. Die Atome sind in den Ecken sowie im Zentrum des Bildes platziert. Farbskala in Elektronen/(a.u.)³.

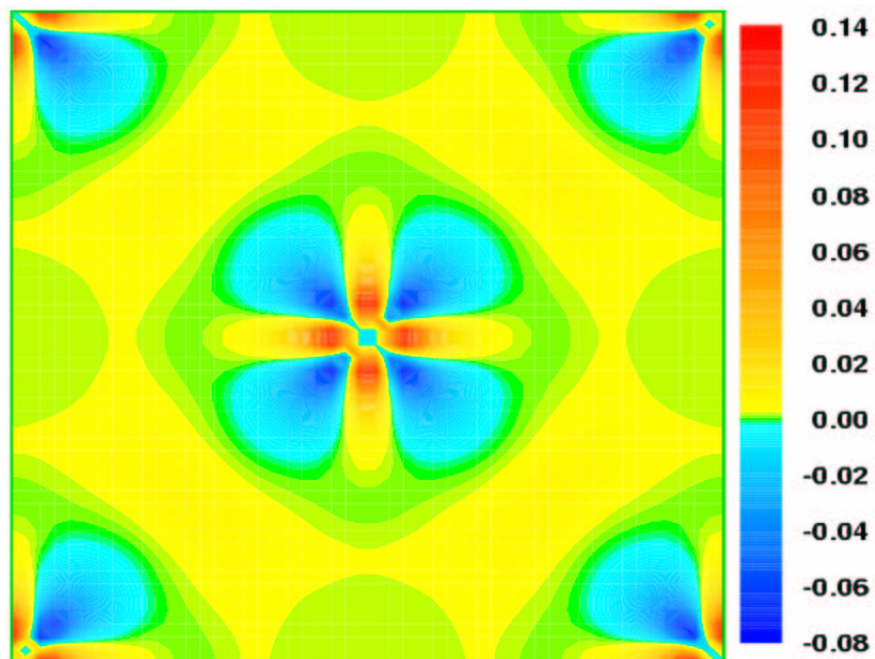


Abbildung 2.4: Bindungselektronendichte von fcc-Ni in der (100)-Ebene. Einheit wie oben.

Diese Eindeutigkeit der Aufspaltung ist aber nur dann vorzufinden, wenn die d -Zustände weiterhin ähnlich wie im freien Atom geartet sind, d.h. scharf getrennte Energieniveaus erhalten bleiben. Eine solche scharfe Trennung ist jedoch lediglich bei stark lokalisierten Zuständen im Kristall gegeben und daher beispielsweise eher selten bei Systemen mit metallischem Charakter. Sauber getrennte Energiebereiche mit zudem ausgeprägter Peak-Struktur in der drehimpuls aufgelösten Zustandsdichte sind daher Indizien für lokalisierte Zustände.

Eine solche Separation in t_{2g} - und e_g -Zustände scheint im Fall von fcc-Ni hinsichtlich der Identifizierung ausgeprägter lokaler energetischer Strukturen wenig erfolgreich. Schon die gesamte d -Zustandsdichte zeigt kaum ausgemachte Substrukturen, und demzufolge sind auch die Bänder der Subzustände breit. Einzelne signifikante Beiträge dieser Teilzustände in engen Energiebereichen sind nicht zu erkennen. Diese Tatsache weist auf einen dominierenden itineranten Charakter von fcc-Ni hin.

Die spin-down- t_{2g} -Bänder sind gegenüber den entsprechenden spin-up-Bändern um 0.55 Elektronen nominell stärker besetzt. Der gleiche Unterschied beträgt für die e_g -Bänder 0.15 Elektronen. Somit resultiert eine leicht überwiegende Spinpolarisation in den t_{2g} -Zuständen, was durch den Farbplot der spinpolarisierten Elektronendichte (Abb. (2.3)) ebenfalls nahegelegt wird. Aus Abb. (2.3) ist auch abzulesen, dass es in fcc-Ni, trotz des überwiegenden itineranten Charakters, durchaus gerechtfertigt ist, von einem lokalen magnetischen Moment zu sprechen, da die Majoritätsspindichte deutlich am Ni-Atom lokalisiert ist.

Anhand der Farbdarstellung der Bindungselektronendichte, d.h. der Differenz zwischen der Kristallvalenzelektronendichte und der Überlagerung von an den Atompositionen zentrierten, kugelsymmetrischen Valenzdichten der freien Atome, in Abb. (2.4), ist deutlich eine Elektronenumverteilung unter den d -Orbitalen auszumachen. Gegenüber den freien Atomen hat die Elektronendichte in unmittelbarer Kernnähe in den t_{2g} -Orbitalen ab- und in den e_g -Orbitalen zugenommen. Es sei jedoch bemerkt, dass es generell kritisch ist den kernnahen Bereich in diesem Sinne zu diskutieren, da dort ja Pseudovalenzdichten vorherrschen, die nicht mit der wahren Valenzdichte übereinstimmen. Trotzdem sollten auch hiermit jedenfalls grundlegende Tendenzen qualitativ abzulesen sein.

Weiter ist eine leichte Erhöhung der Elektronendichte im Kristallzwischenbereich auszumachen, womit sich offensichtlich die bindende Wirkung im Kristall bemerkbar macht. Bei genauem Hinsehen sind dabei Maxima in der NN-Richtung zu erkennen³.

³Diese Plots sind sehr sensitiv gegenüber der Farbcodierung. Durch leichte Variationen in dieser Co-

Trotz seiner itineranten Elektronen weist Ni unter den $3d$ -Übergangsmetallen das hinsichtlich einer effektiven Einteilchenbeschreibung ausgeprägteste anomale Verhalten auf. So wird in LDA die Breite des besetzten $3d$ -Bandes um 30 % überschätzt, die Austauschspaltung im Valenzband doppelt so hoch wie im Experiment wiedergegeben und eine Satellitenstruktur bei ca. 6 eV unterhalb der Fermi-Energie nicht gefunden (s. [31] und dortige Zitate).

2.2.2 Eisen (Fe)

Eisen ist ebenfalls ein $3d$ -Übergangsmetall und steht im Periodensystem mit der Kernladungszahl 26 zwei Positionen vor Ni. Die atomare Grundzustandselektronenkonfiguration lautet $[\text{Ar}]3d^64s^2$. Im Gegensatz zu Ni bildet das silbrig-weiße Fe bis zum Erreichen der Schmelztemperatur, welche bei 1535 °C liegt, drei Allotrope aus. So ist im Grundzustand eine bcc-Struktur, das sogenannte α -Fe, stabil, die dann bei 911 °C in eine fcc-Struktur (γ -Fe) übergeht. Bei 1392 °C bildet sich dann wieder eine bcc-Struktur, welche jetzt δ -Fe genannt wird, zurück. Die Gitterkonstante des für uns interessanten α -Fe beträgt $a=5.42$ a.u., was sich in einen atomaren Radius von $r_A=2.35$ a.u. übersetzt. Somit besitzen Fe und Ni nahezu das identische r_A .

Genau wie Ni ist auch Fe im Grundzustand ferromagnetisch, es besitzt nach [85] ein Stoner I von 0.46 eV, jedoch mit einem deutlich höheren magnetischen Moment von $2.22 \mu_B$ pro Einheitszelle. Die Curie-Temperatur ist mit 770 °C mehr als doppelt so hoch wie im Fall von Ni.

2.2.2.1 Kristallstruktur und Energetik

Die zu den Ni-Resultaten äquivalenten Resultate aus MBPP-Rechnungen für Fe sind in Tab. (2.2), wiederum zusammen mit Vergleichswerten, dargestellt. Etwas mehr Diskussionsbedarf besteht dabei hinsichtlich der stabilen Kristallstruktur im Grundzustand. Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, weisen die meisten LDA-Rechnungen die unmagnetische fcc-Fe Struktur als die im Vergleich zur wahren ferromagnetischen bcc-Fe Struktur energetisch günstigere aus⁴. Nicht so die neue MBPP-Version. Im Gegensatz zu einer älteren unrestricted-MBPP-Version [169] favorisiert das neue Programm tatsächlich die im Experiment stabile Struktur.

dierung lassen sich unterschiedliche Features dominant darstellen.

⁴Tatsächlich ist offenbar die unmagnetische hcp-Fe Struktur die in LDA gewonnene Grundzustandsstruktur

Method	Struktur		a [a.u.]	B [Mbar]	E_{form} [$\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$]	M [μ_B]
MBPP-CAPZ	bcc	um	5.145	3.207	380.5	2.13
		fm	5.373	2.359	0.0	
	fcc	um	6.437	3.396	35.5	0.45
		fm	6.558	-	65.7	
MBPP-PBE	bcc	um	5.256	2.666	596.2	2.27
		fm	5.411	1.595	0.0	
	fcc	um	6.572	2.790	286.2	2.65
		fm	6.930	1.643	125.6	
USPP-CAPZ [162]	bcc	fm	5.216	2.350	-	2.01
USPP-PW91 [162]	bcc	um	-	-	498.0	2.24
	bcc	fm	5.424	1.660	0.0	
FLAPW-VWN [134]	bcc	fm	5.216	2.660	-	2.08
FLAPW-PW91 [163]	bcc	fm	5.367	1.860	-	2.17
FLAPW-PBE [170]	bcc	fm	5.405	-	-	2.29
LCAO-CAPZ [164]	bcc	fm	5.253	2.640	-	2.08
LCAO-PW86 [164]	bcc	fm	5.442	1.740	-	2.20
Expt.	bcc	fm	5.424	1.680	0.0	2.22

Tabelle 2.2: Strukturdaten von Fe.

Dieser "Fehler" des neuen MBPP konnte darauf zurückgeführt werden, dass darin im Gegensatz zur alten Version die asphärischen Beiträge zum lokalen Potenzial berücksichtigt werden⁵ [124]. Daher muss dieses Resultat letztlich als kleine Unzulänglichkeit dieser Pseudopotenzialimplementierung hingenommen werden. Wie sich aber im Weiteren zeigen wird, bedeutet diese Inkonsistenz zu anderen elektronentheoretischen Codes keinen Nachteil hinsichtlich der allgemeinen oder auch speziellen Aussagekraft für andere Belange. In GGA-PBE wird im Einklang mit allen anderen Programmen die fm-bcc-Fe Struktur energetisch ausgesprochen deutlich als stabil identifiziert.

Die ferromagnetische fcc-Fe Struktur ist in LDA nur unzureichend zu beschreiben. Es existiert sowohl eine high-spin- als auch eine low-spin-Phase. Beide Phasen lassen sich nur

⁵Genauer, es wurden in den aktuellen Rechnungen bei der Drehimpulsentwicklung dieser Beiträge Terme bis zu $l=6$ mitgenommen.

schwer zu kleiner Gitterkonstante hin eigenständig stabilisieren. Vielmehr gehen die high-spin-, low-spin- und unmagnetische-Phase durch Reduzierung der Gitterkonstante nahezu stetig ineinander über. In gleicher Richtung sinkt auch die Bildungsenergie. In Tab. (2.2) wurde für fm-fcc-Fe in LDA daher die günstigste low-spin-Bildungsenergie kurz vor dem Zusammenbrechen des magnetischen Moments eingetragen. Die verschiedenen magnetischen Phasen von Fe sind, besonders in der fcc-Struktur, für ein tiefergehendes physikalisches Verständnis von Fe und Fe-Verbindungen wichtig und werden daher in Kapitel 2.2.2.3 noch eingehender behandelt.

Hinsichtlich der Energetik scheint weiter erwähnenswert, dass sich die Anregungsenergien der bezüglich Struktur und Magnetismus metastabilen Konfigurationen in LDA und GGA im Vergleich zu den entsprechenden Energien im Fall von Ni sehr stark unterscheiden.

Ansonsten gilt für die Beschreibung der Gitterkonstante und dem Kompressionsmodul die gleiche Aussagen wie für Ni. Beide werden in GGA-PBE gut bestimmt. Diesmal wird sogar das magnetische Moment etwas besser als in LDA beschreiben. Es ist nicht aufzulösen, ob grundsätzliche GGA-Eigenschaften, wie die Begünstigung offener Strukturen gegenüber dichtgepackten, für die bessere Beschreibung von Fe verantwortlich sind, oder ob hier durch GGA tatsächlich tiefere Physik für dieses Element erschlossen wird. Da GGA generell nicht als konsistente Verbesserung von LDA gewertet werden kann, scheint ersteres wahrscheinlicher.

2.2.2.2 Elektronenstruktur

Die Wiedergabe der Bandstruktur in LDA/GGA, also im Rahmen von Einteilchenanregungen, erweist sich im Fall von Fe als erfolgreicher als für Ni, was in verstärktem Maß einer tatsächlichen Vielteilchenbeschreibung bedarf.

Die Fermi-Fläche von Fe besitzt wie die von Ni pockets an verschiedenen Stellen im k -Raum. Die spin-up-Fermi-Fläche wird maßgeblich durch die d -Elektronen gebildet, wohingegen zur spin-down-Fermi-Fläche die s - und p -Elektronen in gleicher Größenordnung beitragen. Auf spezifischere Details der Fe-Bandstruktur (Abb. (2.1)) soll an dieser Stelle nicht eingegangen, sondern hierzu auf [171] und die dortigen Zitate verwiesen werden.

Im Unterschied zu fcc-Ni ist bcc-Fe ein schwacher Ferromagnet, da das spin-up- d -Band bei der Fermi-Energie noch nicht komplett aufgefüllt ist. Die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie liegt mit 3.4 pro eV geringfügig höher als bei Ni.

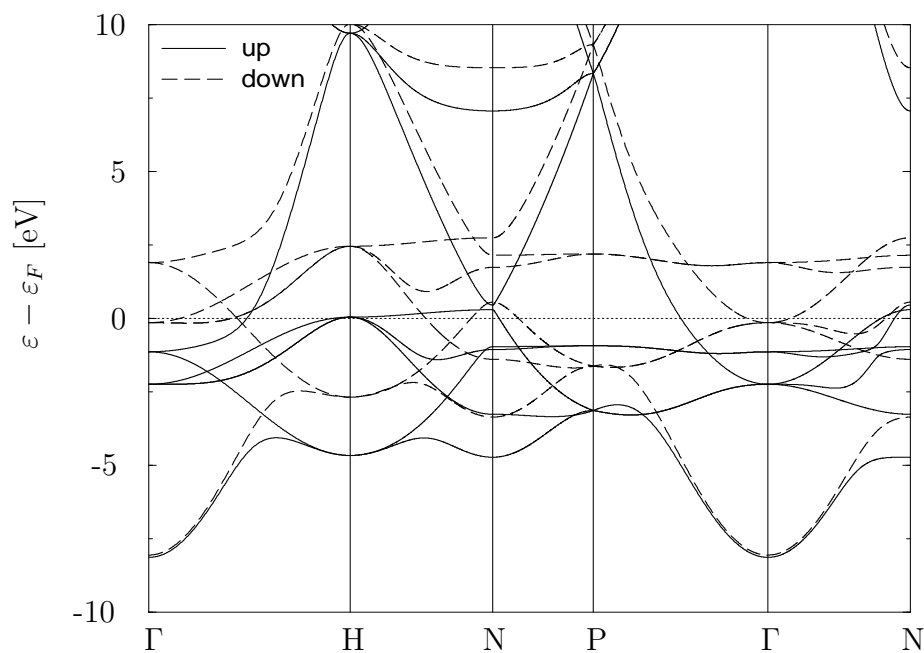
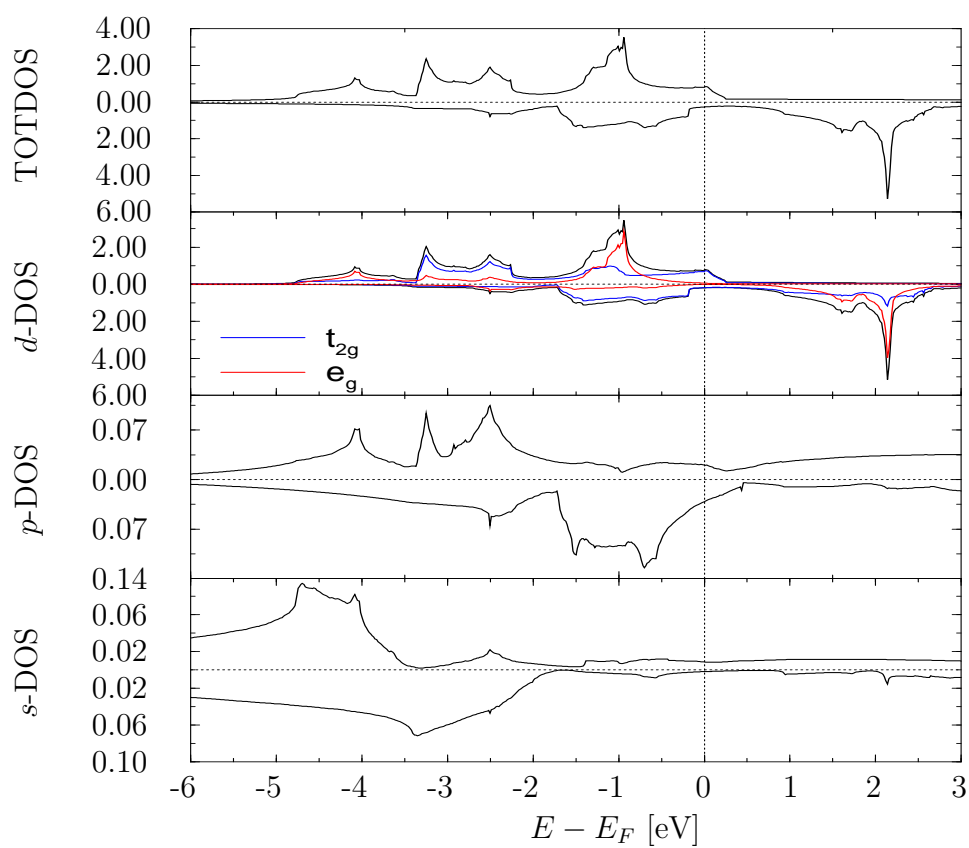


Abbildung 2.5: Bandstruktur von bcc-Fe.

Abbildung 2.6: Zustandsdichten von bcc-Fe. Einheit: $1/\text{eV}$.

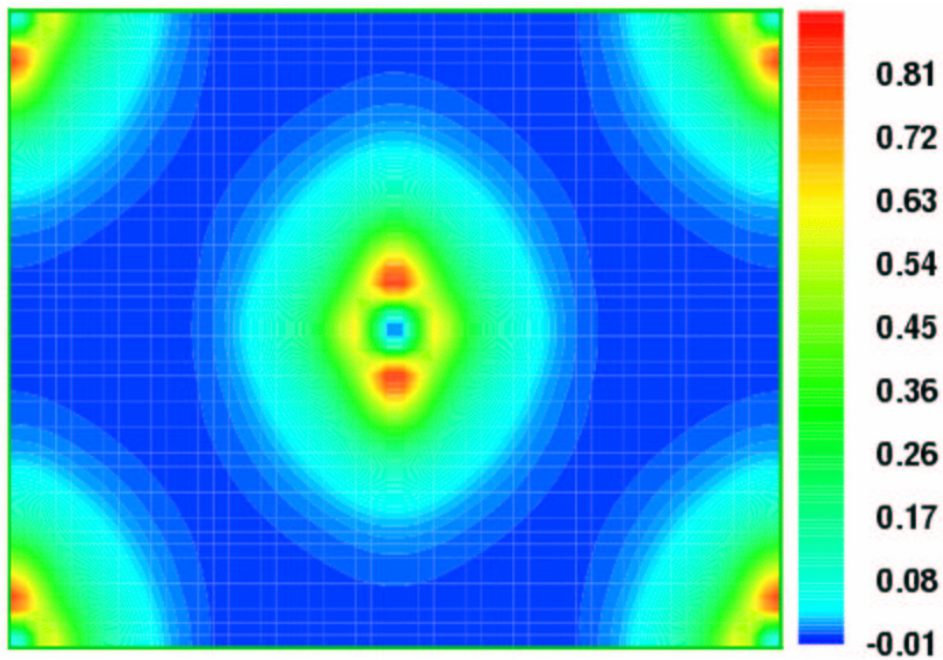


Abbildung 2.7: Differenz aus spin-up- und spin-down-Pseudovalenz-Elektronendichte in der (110)-Ebene in bcc-Fe. Die Atome sind in den Ecken sowie im Zentrum des Bildes platziert. x -Richtung: [110], y -Richtung: [001]. Farbskala in Elektronen/(a.u.)³.

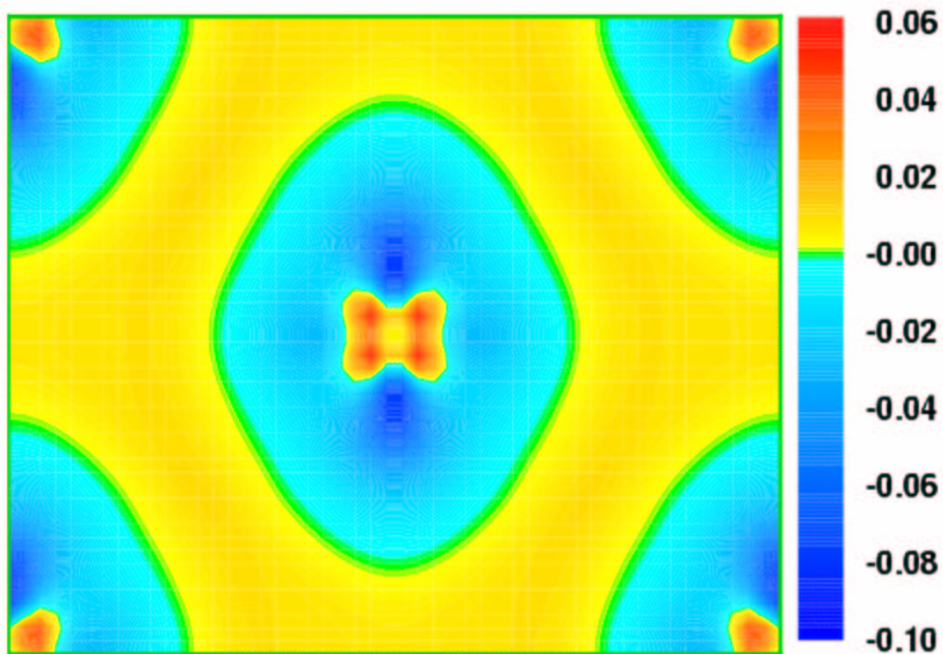


Abbildung 2.8: Bindungselektronendichte von bcc-Fe in der (110)-Ebene. Achsenrichtungen und Einheit wie oben.

Anhand der Lage der Peaks der Zustandsdichten zu den unterschiedlichen Drehimpulscharakteren kann man ablesen, dass es gerade zwischen den d - und p -Zuständen zu einer ausgeprägten Hybridisierung in bcc-Fe kommt. Dabei scheinen unterhalb -2 eV die beiden Spinkanäle einheitlich zu kombinieren und oberhalb -2 eV lediglich der spin-down-Kanal. Die Projektion der d -Zustände auf t_{2g} - und e_g -Orbitale verläuft für bcc-Fe offenbar eindeutiger als für fcc-Ni, was die stärkere Tendenz zur Erhaltung lokaler Zustände in bcc-Fe zum Ausdruck bringt. Eindeutig lassen sich Energiebereiche mit dominierendem t_{2g} - oder e_g -Charakter ausmachen. Während die t_{2g} -Zustandsdichte in mehreren ausgedehnten Energiebereichen starkes Gewicht hat, hat die e_g -Zustandsdichte im Vergleich dazu eher die Tendenz, bei vereinzelt Energiewerten Peaks auszubilden, was auf eine stärkere Lokalisierung dieser Zustände hinweisen könnte.

Ebenfalls zu erkennen ist eine stärkere energetische Separation der spin-up- und spin-down-Zustände in der Besetzung der e_g -Orbitale. Unterhalb der Fermi-Energie besitzen diese Orbitale nahezu ausschließlich spin-up-, oberhalb der Fermi-Energie dagegen fast komplett spin-down-Charakter. Anders die t_{2g} -Zustände, welche unterhalb der Fermi-Energie nahezu gleichverteilt in spin-up- und spin-down-Zustände aufspalten.

Genau wie bei Ni ist mittels Abb. (2.7) die klare Ausbildung eines lokalen magnetischen Moments zu verifizieren. Der Grad der Lokalität ist sogar noch weitaus stärker ausgeprägt, da eine hohe Majoritätsspindichte in den e_g -Orbitalen, wie bereits durch die Zustandsdichte nahegelegt, zu beobachten ist. Die Spinpolarisation in den t_{2g} -Zuständen beträgt hier 1.11 Elektronen, in den e_g -Zuständen sind es 1.29 Elektronen. Demnach ist in bcc-Fe, umgekehrt wie in fcc-Ni, die Spinpolarisation dominant in den e_g -Zuständen vorzufinden. Bei der grafischen Darstellung der Bindungselektronendichte in Abb. (2.8) wurde die gleiche Farbcodierung wie im entsprechenden Plot für fcc-Ni verwendet. Anders als dort sind in bcc-Fe die t_{2g} -Orbitale im Vergleich zu den freien Atomen in Kernnähe überbevölkert. Weiter tritt im Vergleich zu Abb. (2.4) der bindende Kristallzwischenbereich hier stärker hervor. Trotz des partiell lokalen Charakters in diesem System, ist die metallische Bindung offensichtlich.

2.2.2.3 Magnetische Phasen

Aufgrund seiner Positionierung im Periodensystem, Fe liegt gerade zwischen den antiferromagnetischen Elementen Cr und Mn sowie den ferromagnetischen Elementen Co und Ni, nimmt Fe eine exponierte Stellung unter den Elementen, welche spontane magnetische Ordnung ausbilden, ein. Ohne allzusehr ins Details zu gehen, soll daher an dieser Stelle

Ordnung	a [a.u.]	B [Mbar]	E_{form} [$\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$]	M_{tot} [$\frac{\mu_B}{\text{Atom}}$]	\bar{M}_{sub} [μ_B]
fm	5.412	1.595	0.0	2.27	2.27
fm-B15	5.420	1.650	48.5	2.09	2.41
fm-B7	5.408	1.661	112.1	1.59	2.26
afm-B11	5.429	1.629	179.4	0.00	2.35
fm-B62	5.401	1.626	184.0	1.14	2.20
afm-B32	5.386	1.751	200.2	0.00	2.12
fm-D0 ₃	5.407	1.583	222.9	0.94	2.20
fm-B61	5.410	1.591	228.7	1.00	2.22
fm-B52	5.393	1.649	238.5	0.51	2.11
fm-C11 _b	5.420	1.623	282.1	0.56	2.25
fm-B51	5.384	1.169	356.0	0.07	1.90
fm-B2	5.376	1.351	495.3	0.00	1.75
um	5.257	2.666	596.5		

Tabelle 2.3: Kollineare Fe-Spinstrukturen auf dem bcc-Gitter, geordnet nach wachsender Bildungsenergie.

den verschiedenen magnetischen Ordnungen in Fe ein Abschnitt gewidmet sein. Die hieraus zu gewinnenden Erkenntnisse sind wichtig für das Verständnis des Verhaltens von Fe in seinen Verbindungen.

Im Grundzustand liegt Fe in einer bcc-Struktur mit ferromagnetischer Ordnung vor. Zur Untersuchung des intra- und interatomaren Anteils des Magnetismus zur Energetik wurden nun verschiedene metastabile kollineare Spinstrukturen (s. Anhang C.1.1) auf dem bcc-Gitter mit dem MBPP gerechnet⁶. Die Resultate sind in Tab. (2.3) aufgelistet.

Die ungünstigste Bildungsenergie besitzt die unmagnetische Struktur mit knapp $600 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$. Dies spricht für die energetische Dominanz des intraatomaren Anteils der magnetischen Energie, der eben für den Aufbau des magnetischen Moments verantwortlich ist.

Die ferrimagnetischen Strukturen B15 und B7 entsprechen 16- bzw. 8-Atom-bcc-Superzellen, in denen lediglich der Spin des Zentralatoms geflippt wurde. Dass diese Strukturen mit der Änderung der Spinpolarisierungsrichtung auf weiterer Distanz im Kristallgitter die günstigsten Bildungsenergien innerhalb dieses Satzes aufweisen, passt in das Bild von Spinwellen

⁶Ähnliche Rechnungen wurden bereits von Peng und Jansen [172] durchgeführt.

als Tieftemperaturanregungen dieses Ferromagneten. Wie bereits bemerkt, macht es Sinn, in bcc-Fe von an den Gitterplätzen lokalisierten Spins zu sprechen, was in einem itineranten Elektronensystem nicht a priori anzunehmen ist. Tatsächliche Spinwellenrechnungen für Fe, wie sie mit dem MBPP nicht durchzuführen sind, wurden u.a. von Halilov *et al.* [173] und Grotheer [49] angestellt.

Bezeichnend ist, dass die einfach antiferromagnetische B2-Struktur, bei der die Nächsten-Nachbarspins antiparallel orientiert sind, die höchste Bildungsenergie nach der unmagnetischen Struktur besitzt.

Das betragsmäßig gemittelte atomare Moment \bar{M}_{sub} erfährt keine allzu starke Variation über den Strukturensatz und bleibt in der Nähe des ferromagnetischen Moments. Allerdings lässt sich als leichte Tendenz eine geringfügige Abnahme des gemittelten Moments mit wachsender Bildungsenergie ablesen. Dies unterstreicht den Energiegewinn, der durch die Ausbildung spontaner magnetischer Ordnung erzielt wird.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt angedeutet, sind die Austauschwechselwirkungen auf dem fcc-Gitter im Fall von Fe weitaus heikler und komplexer als auf dem stabilen bcc-Gitter. Zwar stellt die fcc-Koordinierung keinen stabilen Grundzustand dar, jedoch lässt sich fcc-Fe experimentell durchaus realisieren. So kann fcc-Fe in Form kleiner Cluster in einer Kupfer(Cu)-Matrix [174] oder auch als epitaktisch aufgewachsene dünne Schichten auf einem Cu(001)-Substrat [175] stabilisiert werden.

Schon früh wurde erkannt, dass der Invar-Effekt in $\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{65}$ [176], also die über große Temperaturbereiche ausbleibende thermische Expansion, ursächlich mit der Physik von fcc-Fe zusammenhängt und dabei speziell mit den magnetischen Freiheitsgraden [177,178] korreliert ist. Eine einwandfreie Erklärung des Invar-Effekts existiert dabei noch nicht. Die momentan anerkannte Theorie hierzu lautet, dass bei steigender Temperatur energetisch höher liegende Zustände, mit eben andersartigem magnetischen Charakter als dem im Grundzustand vorherrschenden, angeregt werden. Diese angeregten Zustände gehören jedoch zu einer geringeren Gitterkonstante, womit ein Konkurrenzprozess zur thermischen Expansion in diesem Material gegeben ist.

Die Existenz zweier unterschiedlicher ferromagnetischer Zustände, high-spin und low-spin, wurde daher schon früh für fcc-Fe postuliert. Fcc-Fe selbst ist ein Anti-Invar-Element, d.h. zeigt eine stark überhöhte thermische Expansion. Eine Vielzahl von Untersuchungen hat dann über die Jahre gezeigt, dass fcc-Fe an der Grenzlinie zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Ordnung liegt.

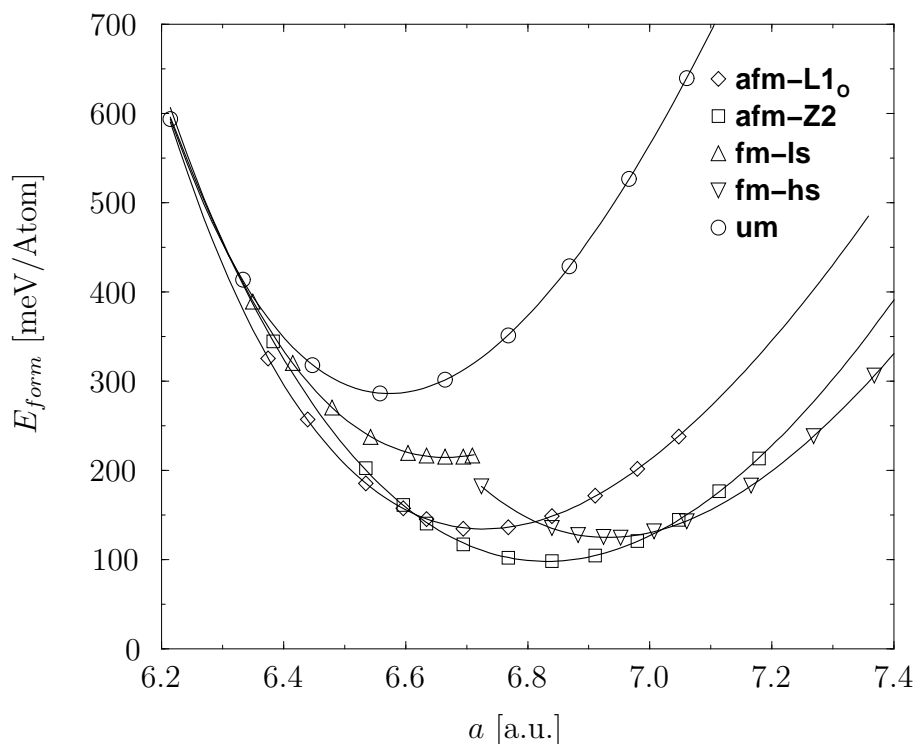


Abbildung 2.9: Bindungskurven der magnetischen Phasen von fcc-Fe.

Methode	Ordnung	a [a.u.]	B [Mbar]	c/a	E_{form} [$\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$]	M [μ_B]
MBPP-PBE	um	6.572	2.790	1.000	286.2	
	fm-ls	6.665	2.086	1.000	215.8	1.30
	fm-hs	6.932	1.643	1.000	125.6	2.65
	afm-L1 ₀	6.727	1.736	1.101	133.9	1.91
	afm-Z2	6.831	1.489	1.105	98.1	2.42
FLAPW-PW91 [179]	um	6.535	2.930	1.000	-	
	fm-ls	6.594	2.110	1.000	-	1.02
	fm-hs	6.873	1.710	1.000	-	2.57
	afm-L1 ₀	6.609	1.930	1.000	-	1.30
	afm-Z2	6.676	1.270	1.000	-	1.80

Tabelle 2.4: Strukturdaten der magnetischen Phasen von fcc-Fe.

Lange Zeit galt ein antiferromagnetischer Grundzustand, der bei einer Néel-Temperatur von 67 K entordnet, als gesicherte Erkenntnis. Von Tsunoda [174] und Tsunoda *et al.* [180] wurde jedoch im Experiment eine Spindichtewelle (SDW) mit dem Wellenvektor $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a}(0.1, 0, 1)$ als tatsächlicher Grundzustand identifiziert. Mit einer modifizierten ASW-Methode, einem zur LMTO-Methode stark verwandten Verfahren, konnten Knöpfle *et al.* [181] diesen Sachverhalt auf einem ab-initio Niveau bestätigen. Dabei konnten die Autoren zeigen, dass auch in fcc-Fe ein wohldefiniertes lokales magnetisches Moment existiert.

Um das komplexe magnetische Verhalten von fcc-Fe mit dem MBPP nachzuvollziehen, wurden Bindungskurven für verschiedene magnetische Ordnungen berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. (2.9) gezeigt, und die gewonnenen Strukturdaten sind in Tab. (2.4) aufgelistet.

Als erstes ist klar zu erkennen, dass sämtliche magnetische Ordnungen eine ungünstigere Bildungsenergie als fm-bcc-Fe besitzen, da dieses definitionsgemäß den Nullpunkt der Bildungsenergie beschreibt. Die unmagnetische Struktur weist, wie auf dem bcc-Gitter, die höchste Bildungsenergie auf, d.h. die Ausbildung magnetischer Ordnung ist auch auf dem fcc-Gitter in GGA-PBE immerzu begünstigt. Bei ferromagnetischer Ordnung sind tatsächlich auch in der Rechnung zwei Phasen, high-spin (hs) und low-spin (ls), existent. Beide Phasen lassen sich nicht für beliebig kleine bzw. beliebig große Gitterkonstante stabilisieren, sondern es findet ein Crossover bei ca. 6.7 a.u. statt. Die hs-Phase stabilisiert erwartungsgemäß bei größerer Gitterkonstante, da die hauptsächlich das magnetische Moment bildenden $3d$ -Elektronen dann anschaulich stärker lokalisiert sind.

Zusätzlich wurden auch zwei unterschiedliche antiferromagnetische Ordnungen berücksichtigt. Diese sind eine einfache afm-L1₀- und eine afm-Z2-Struktur⁷ (s. Anhang C). Erstere ist charakterisiert durch einzelne ferromagnetische Monolagen in [001]-Richtung, welche antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die afm-Z2-Struktur ist ebenfalls in [001]-Richtung antiferromagnetisch geordnet, jedoch treten dort ferromagnetische Doppelschichten auf. Demnach findet in beiden afm-Strukturen eine Symmetriereduktion vom kubischen ins tetragonale Kristallsystem statt. Diese Tatsache ist wichtig, da somit auch symmetriebedingte Kräfte auftreten können und das nun bestehende c/a -Verhältnis relaxiert werden kann. Diese Option wurde in den präsentierten Rechnungen genutzt.

Interessant ist, dass der Kompressionsmodul B äquivalent wie die Bildungsenergie der Strukturen absinkt. Je günstiger E_{form} ist, desto "elastischer" verhält sich offenbar das Elektronengas.

Das fcc-Gitter ist generell für antiferromagnetische reine Nächste-Nachbarwechselwirkung,

⁷In der Literatur werden diese beiden Strukturen oft auch mit "AFM-I" und "AFMD" bezeichnet.

im Gegensatz zum bcc-Gitter, frustriert. Die afm-Z2-Struktur weist, in zugegeben sehr einfacher Weise, ferromagnetische Nahordnung auf und gibt dem System daher die Möglichkeit, den für fcc-Fe offensichtlich real bestehenden Frustrationseffekten auszuweichen. Innerhalb des betrachteten Satzes von Strukturen besitzt diese magnetische Ordnung auch die geringste Bildungsenergie. Zwar kann der reale SDW-Grundzustand nicht modelliert werden, jedoch zeigt die Stabilität der afm-Z2-Struktur, dass konkurrierende fm-afm-WWn in fcc-Fe existieren. Diese könnten in der Realität dann letztlich zu einem nichtkollinearen Grundzustand führen. In diesem Zusammenhang wäre ein direkter rechnerischer Vergleich zwischen der afm-Z2- und der SDW-Struktur interessant, da, wie bereits erwähnt, es experimentell nicht möglich ist, "wahres" bulk-fcc-Fe darzustellen.

Die Konkurrenz der afm-Z2- und afm-L1₀-Struktur wurde in der Literatur auch mit der FLAPW-Methode [179] untersucht. Dort konnte der energetische Unterschied zwischen diesen Phasen, beide waren auch gegenüber den fm-Phasen favorisiert, im Rahmen der Genauigkeit nicht aufgelöst werden. Eine Relaxation des c/a -Verhältnisses fand in diesen Rechnungen jedoch nicht statt.

Detailliertere Betrachtungen zu fcc-Fe, auch unter dem Gesichtspunkt der diesbezüglichen Leistung der unterschiedlichen Austausch-Korrelationsfunktionale, sind auch in [182] und den dortigen Zitaten zu finden.

2.2.3 Aluminium (Al)

Anders als die Übergangselemente Ni und Fe gehört Al zu den sogenannten *simple metals*. Es besitzt die Kernladungszahl 13, die atomare Elektronenkonfiguration $[\text{Ne}]3s^23p^1$ und gehört chemisch zur Gruppe der Erdmetalle. Al ist ein silbriges Metall mit vergleichsweise geringer Dichte. Es kristallisiert in einer fcc-Struktur mit der Gitterkonstanten $a=7.65$ a.u. . Dies hat dann einen atomaren Radius von $r_A=2.70$ a.u. zur Folge. Bezogen auf ein kristallines Ni/Fe-Atom ist ein sich ebenfalls im Kristall befindendes Aluminiumatom demnach um 15% größer.

Al ist unmagnetisch. Es weist eine Schmelztemperatur von 660 °C auf.

2.2.3.1 Kristallstruktur und Energetik

Wie bei den beiden Übergangsmetallen wurden MBPP-Rechnungen angestellt, deren Resultate zusammen mit Vergleichswerten in Tab. (2.5) aufgeführt sind. Eindeutig wird dabei die in der Natur stabile fcc-Konfiguration als energetisch gegenüber der bcc-Konfiguration

Methode	Struktur	a [a.u.]	B [Mbar]	E_{form} $\left[\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}\right]$
MBPP-CAPZ	bcc	6.018	0.738	100.6
	fcc	7.519	0.825	0.0
MBPP-PBE	bcc	6.104	0.677	93.7
	fcc	7.626	0.755	0.0
FLAPW-HL [183]	bcc	-	-	62.6
	fcc	7.537	0.822	0.0
FLAPW-PBE [170]	bcc	6.123	-	-
FLMTO-vBH [154]	fcc	7.532	0.840	0.0
LMTO-ASA-vBH [165]	bcc	6.003	-	54.2
	fcc	7.522	-	0.0
Expt.	bcc [166]	-	-	104.4
	fcc	7.650	0.720	0.0

Tabelle 2.5: Strukturdaten von Al. Die Abkürzung "HL" bezeichnet ein älteres LDA-Austausch-Korrelationsfunktional nach Hedin und Lundquist.

favorisierte Struktur bestätigt. Ein im Vergleich zu Ni und Fe deutlich geringerer Kompressionsmodul B ist ein Indiz für die Flexibilität der Elektronenstruktur unter der Einwirkung äußeren Druckes.

Etwas bemerkenswert sind die deutlichen Unterschiede in der Bildungsenergie der bcc-Struktur zwischen den MBPP- und den FLAPW/LMTO-Ergebnissen. Während im ersten Fall der Wert bei rund $100 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ liegt, fällt er bei den beiden anderen Methoden nur gut halb so groß aus. Dies ist gerade bezüglich der FLAPW-Methode, LMTO-ASA ist für derartige strukturelle Differenzen, wie bereits erwähnt, ehemals nicht besonders zuverlässig, etwas überraschend. Nichtsdestotrotz stimmt der MBPP-Wert besser mit durchgeführten Fittings anhand experimenteller Meßdaten überein.

2.2.3.2 Elektronenstruktur

Innerhalb der Gruppe der Erdmetalle bestehen große Unterschiede bezüglich elektronischer und kristalliner Struktur zwischen den Elementen. Während Bor noch ein Halbleiter ist, ist die Elektronenstruktur von Al sehr der der einfachen Alkalimetalle ähnlich.

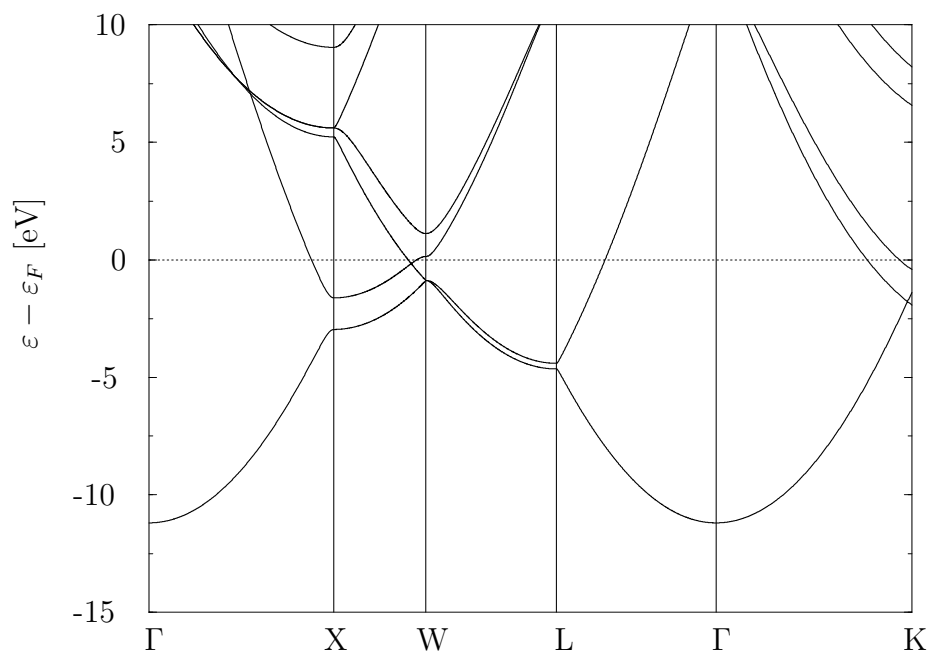
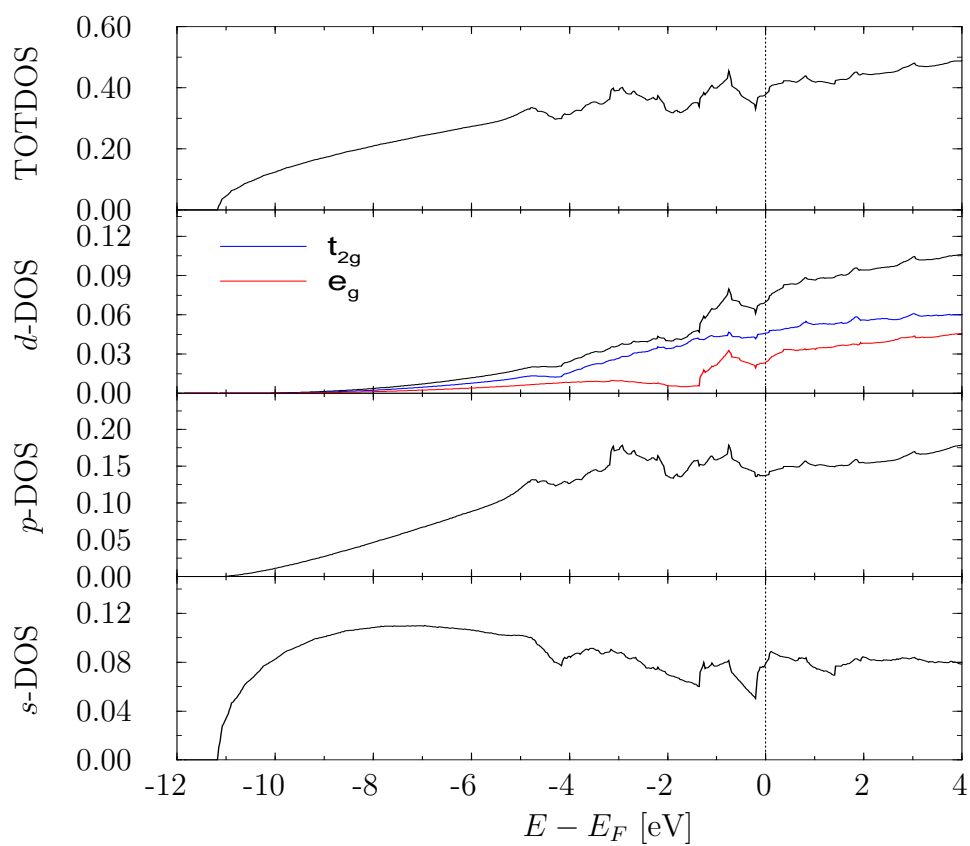


Abbildung 2.10: Bandstruktur von fcc-Al.

Abbildung 2.11: Zustandsdichten von fcc-Al. Einheit: $1/\text{eV}$.

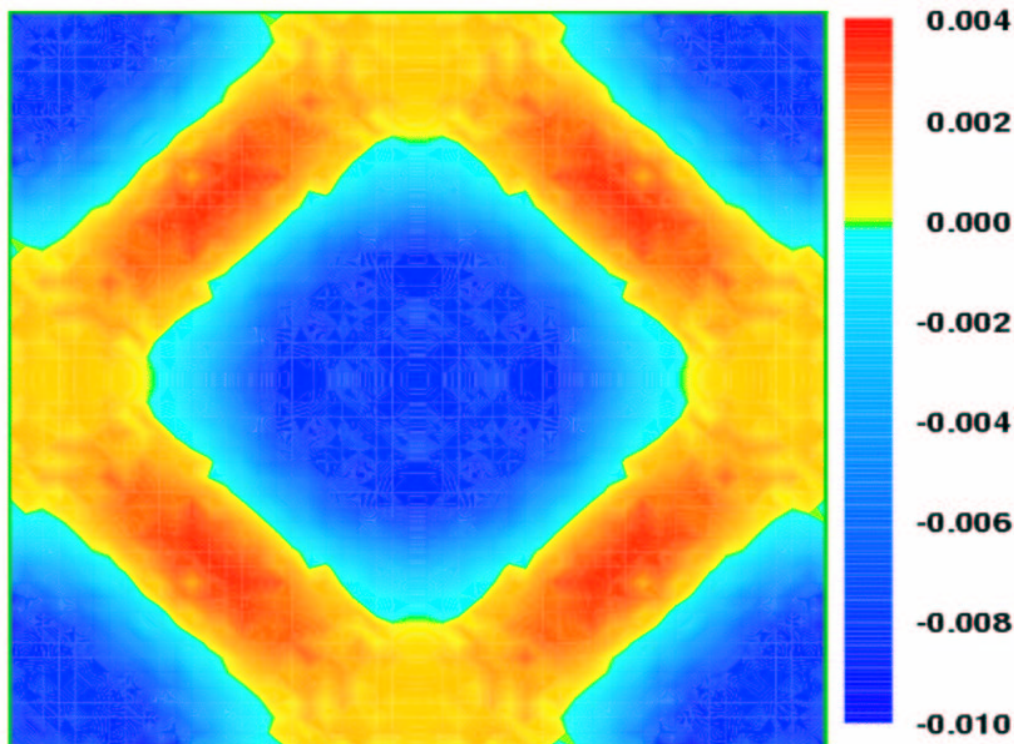


Abbildung 2.12: Bindungselektronendichte von fcc-Al in der (100)-Ebene. Die Atome sind in den Ecken sowie im Zentrum des Bildes platziert. Farbskala in Elektronen/(a.u.)³.

Sowohl die Bandstruktur Abb. (2.10) als auch der Verlauf der Zustandsdichte(n), Abb. (2.11), zeigen deutlich die Nähe der elektronischen Struktur zu der des freien Elektronengases. Klar ist beispielsweise der dominierende wurzelförmige Anstieg der Zustandsdichte, bestimmt durch die s -Elektronen, zu erkennen. Die im Atom unbesetzten d -Zustände sowie deren t_{2g} - und e_g -Projektion sind ursprünglich zwar allein der Vollständigkeit halber aufgeführt, treten aber anscheinend beim Einbau des Atoms in den Kristall doch auch merklich in Erscheinung. Aufgrund der niedrigen Valenz von Al ist die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie mit 0.38 pro eV natürlich deutlich kleiner als bei den $3d$ -Elementen Ni und Fe.

Die Darstellung der Bindungsladungsdichte in Abb. (2.12) unterstreicht ebenso das einfache Bild von den Ionenrümpfen im "Elektronensee". Weder in der kernnahen Region noch im Kristallzwischenbereich sind ausgemachte Substrukturen zu erkennen. In der Summe ist allein der deutliche Ladungsübertrag in den Kristallzwischenbereich, mit klar erkennbaren Maxima in Nächste-Nachbarrichtung, zu erkennen. Übrigens sollte man sich von dem

kräftigen Farbkontrast nicht täuschen lassen, der nominelle Betrag der Bindungselektronendichte liegt ungefähr eine Zehnerpotenz unterhalb der maximalen Überträge in den d -Orbitalen im Fall von Ni und Fe.

Ein direkter Vergleich der maximalen Bindungsladungselektronendichte in NN-Richtung für Ni, Fe und Al zeigt, dass bcc-Fe mit 0.009 vor fcc-Ni mit 0.006 und fcc-Al mit 0.003 Elektronen/(a.u.)³ liegt. Diese Hierarchie ist anhand der Unterschiede in den Schmelztemperaturen nachvollziehbar.

2.3 Cluster-Entwicklungen

Bevor auf die Ergebnisse für die binären Subsysteme und das ternäre Gesamtsystem eingegangen wird, soll in einem einleitenden Abschnitt die für Ni-Fe-Al getätigten CEs, welche neben den reinen MBPP-Rechnungen zur Untersuchung herangezogen wurden, vorgestellt werden.

2.3.1 Tetraeder-Näherung

Im Prinzip wurden mehrere CEs, unterschieden durch Anzahl der Komponenten, Grundgitter, maximale Cluster-Größe und entwickelte physikalische Größe, konstruiert. Eine erste, hinsichtlich der Cluster-Größe sinnvolle CE ist durch die sogenannte *Tetraeder-Näherung* [184,185,165] gegeben. Dabei werden sowohl auf dem bcc- als auch dem fcc-Gitter sämtliche Cluster bis einschließlich dem kleinsten zu bildenden Tetraeder⁸ in der Entwicklung mitgenommen. Das entspricht auf dem bcc-Gitter der Mitnahme von 5 Clustern mit maximal Übernächsten-Nachbarabstand, auf dem fcc-Gitter der Mitnahme von 4 Clustern mit maximal Nächste-Nachbarabstand (s. Abb. (2.13)).

Die allgemeine Gleichung der Cluster-Entwicklung lautet (s. (1.193)):

$$f(\boldsymbol{\sigma}) = f_0 + \sum_{\alpha} \sum_{m \setminus \{0\}} f_{\alpha m} \phi_{\alpha m}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}) \quad . \quad (2.3)$$

Im Binären nehmen die einzelnen m lediglich den Wert "1" an und die Summe $\sum_{m \setminus \{0\}}$ entfällt in diesem Fall, d.h. die CE besteht allein aus der Summation über die Cluster α . Im Ternären jedoch nehmen die m zur Wahrung der Vollständigkeit die Werte "1" und "2" an. Speziell in Tetraeder-Näherung führt dies, unter Berücksichtigung der Symmetrie des unterliegenden Gitters, im Ternären auf 21 bzw. 15 Entwicklungskoeffizienten $f_{\alpha m}^{tet}$ auf

⁸Auf dem bcc-Gitter ist dies in Wirklichkeit ein irregulärer Tetraeder.

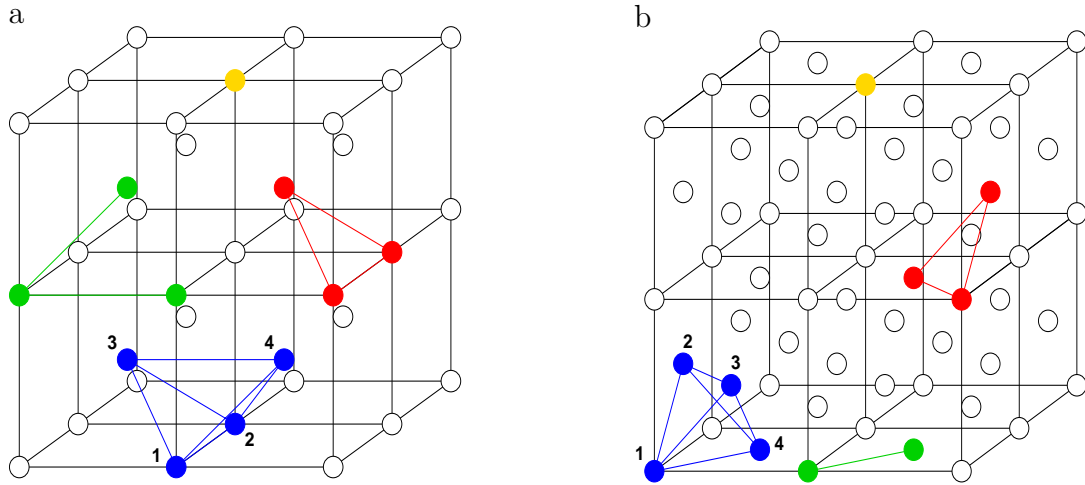


Abbildung 2.13: Cluster in Tetraeder-Näherung. (a) bcc-Gitter, (b) fcc-Gitter.

Element	Ni-Fe	Ni-Al	Fe-Al	Ni-Fe-Al
Ni	1	1	-	1
Fe	-1	-	1	-1
Al	-	-1	-1	0

Tabelle 2.6: Zuordnung zwischen den Elementen und den Spinbesetzungsvariablen σ_p für die cluster-entwickelten Systeme.

dem bcc- bzw. fcc-Gitter.

Im Fall der binären Systeme wurden als Basis für die Clusterfunktionen $\phi_{\alpha m}(\sigma_\alpha)$ die Polynome analog zu (1.188) gewählt. In der Behandlung des ternären Systems wurden ebenfalls diese dort nichtorthogonalen Polynome verwendet. Zum Vergleich wurde jedoch auch eine CE mit den orthogonalen Tschebyscheff-Polynomen [144] durchgeführt. Also

$$\text{binär :} \quad \Theta_0(\sigma_p) = 1, \quad \Theta_1(\sigma_p) = \sigma_p \quad , \quad (2.4)$$

$$\text{ternär :} \quad \Theta_0^{(1)}(\sigma_p) = 1, \quad \Theta_1^{(1)}(\sigma_p) = \sigma_p, \quad \Theta_2^{(1)}(\sigma_p) = \sigma_p^2 \quad (2.5)$$

$$\Theta_0^{(2)}(\sigma_p) = 1, \quad \Theta_1^{(2)}(\sigma_p) = \sqrt{\frac{3}{2}}\sigma_p, \quad \Theta_2^{(2)}(\sigma_p) = \sqrt{2} \left(1 - \frac{3}{2}\sigma_p^2\right) \quad . \quad (2.6)$$

Die beiden ternären Basen lassen sich durch

$$\begin{pmatrix} \Theta_0^{(2)}(\sigma_p) \\ \Theta_1^{(2)}(\sigma_p) \\ \Theta_2^{(2)}(\sigma_p) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & -\frac{3}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Theta_0^{(1)}(\sigma_p) \\ \Theta_1^{(1)}(\sigma_p) \\ \Theta_2^{(1)}(\sigma_p) \end{pmatrix} \quad \Leftrightarrow \quad \Theta^{(2)} = \underline{\mathbf{A}}\Theta^{(1)} \quad (2.7)$$

ineinander transformieren. Zur Verdeutlichung der Entwicklung sei an dieser Stelle als Beispiel die ternäre CE in der $\{\Theta_m^{(1)}\}$ -Basis in Tetraeder-Näherung ausgeschrieben:

$$\begin{aligned}
f^{bcc}(\boldsymbol{\sigma}) = & f_0 + f_{1,1}\overline{\sigma_1} + f_{1,2}\overline{\sigma_1^2} + \\
& +4 \left(f_{2,11}^{(1)}\overline{\sigma_1\sigma_3} + f_{2,12}^{(1)}\overline{\sigma_1\sigma_3^2} + f_{2,22}^{(1)}\overline{\sigma_1^2\sigma_3^2} \right) + 3 \left(f_{2,11}^{(2)}\overline{\sigma_1\sigma_2} + f_{2,12}^{(2)}\overline{\sigma_1\sigma_2^2} + f_{2,22}^{(2)}\overline{\sigma_1^2\sigma_2^2} \right) \\
& +12 \left(f_{3,111}\overline{\sigma_1\sigma_2\sigma_3} + f_{3,112}\overline{\sigma_1\sigma_2\sigma_3^2} + f_{3,121}\overline{\sigma_1\sigma_2^2\sigma_3} + f_{3,122}\overline{\sigma_1\sigma_2^2\sigma_3^2} \right. \\
& \quad \left. + f_{3,212}\overline{\sigma_1^2\sigma_2\sigma_3^2} + f_{3,222}\overline{\sigma_1^2\sigma_2^2\sigma_3^2} \right) \\
& +6 \left(f_{4,1111}\overline{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} + f_{4,1112}\overline{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4^2} + f_{4,1122}\overline{\sigma_1\sigma_2\sigma_3^2\sigma_4^2} + f_{4,2121}\overline{\sigma_1^2\sigma_2\sigma_3^2\sigma_4} \right. \\
& \quad \left. + f_{4,1222}\overline{\sigma_1\sigma_2^2\sigma_3^2\sigma_4^2} + f_{4,2222}\overline{\sigma_1^2\sigma_2^2\sigma_3^2\sigma_4^2} \right) \quad , \tag{2.8}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f^{fcc}(\boldsymbol{\sigma}) = & f_0 + f_{1,1}\overline{\sigma_1} + f_{1,2}\overline{\sigma_1^2} + 6 \left(f_{2,11}\overline{\sigma_1\sigma_2} + f_{2,12}\overline{\sigma_1\sigma_2^2} + f_{2,22}\overline{\sigma_1^2\sigma_2^2} \right) \\
& +8 \left(f_{3,111}\overline{\sigma_1\sigma_2\sigma_3} + f_{3,112}\overline{\sigma_1\sigma_2\sigma_3^2} + f_{3,122}\overline{\sigma_1\sigma_2^2\sigma_3^2} + f_{3,222}\overline{\sigma_1^2\sigma_2^2\sigma_3^2} \right) \\
& +2 \left(f_{4,1111}\overline{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} + f_{4,1112}\overline{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4^2} + f_{4,1122}\overline{\sigma_1\sigma_2\sigma_3^2\sigma_4^2} + f_{4,1222}\overline{\sigma_1\sigma_2^2\sigma_3^2\sigma_4^2} \right. \\
& \quad \left. + f_{4,2222}\overline{\sigma_1^2\sigma_2^2\sigma_3^2\sigma_4^2} \right) \quad . \tag{2.9}
\end{aligned}$$

Die numerischen Faktoren vor den Clustertermen geben die Multiplizitäten, also die Anzahl der Cluster pro Gitterpunkt, wieder. Der Querstrich über den Clusterfunktionen macht deutlich, dass es sich hierbei um gittergemittelte Größen handelt. Die Indizes an den Spinvariablen korrespondieren mit den nummerierten Gitterpunkten in Abb. (2.13). Das hochgestellte (n) gibt den Abstand der Paar-WW wieder. In einer binären Entwicklung reduzieren sich (2.8) und (2.9) auf eine Darstellung mit reinen $K_{\alpha''_1\dots\alpha''_n}$ -Clustertermen. Die Zuordnung für die diskreten Spinbesetzungsvariablen aus dem Definitionsbereich $D = \{-1, 0, 1\}$ ist in Tab. (2.6) dargestellt.

Die zentrale entwickelte physikalische Größe war die Bildungsenergie. Im Folgenden werden die Entwicklungskoeffizienten für die Bildungsenergie, die in diesem ausgezeichneten Fall auch als sogenannte *effective cluster interactions (ECI)* bezeichnet werden, mit $K_{\alpha m}$ betitelt. Die ab-initio Bestimmung dieser Koeffizienten geschah mittels der SIM durch Matrixinversion, d.h. die Anzahl der Referenzstrukturen entsprach der Anzahl der zu bestimmenden $K_{\alpha m}$ in Tetraeder-Näherung. Der Satz von Referenzstrukturen bestand aus den Strukturen, welche jeweils durch eine bestimmte Tetraeder-Konfiguration definiert sind. Im Weiteren werden diese Strukturen als *kanonische Strukturen* bezeichnet.

Dies sind auf dem bcc-Gitter die einfache bcc- oder A2-Struktur, die binären Strukturen

$D0_3$, $B32$ und $B2$, sowie die ternären Strukturen $L2_1$ und $F\bar{4}3m$. Auf dem fcc-Gitter sind die kanonischen Strukturen durch die simple fcc- oder A1-Struktur, die binären Strukturen $L1_2$ und $L1_0$, und die ternären Struktur mit der Symmetrie $P4/mmm$ gegeben. Alle geordneten Strukturen sind zusammen mit weiteren Strukturen, die in dieser Arbeit behandelt wurden, in Anhang C zu finden.

Die direkte Diskussion der Bildungsenergien dieser und anderer Strukturen erfolgt in den folgenden Kapiteln. Hier sollen speziell die gewonnenen CEs behandelt werden.

Bezüglich der Bildungsenergie wurden zwei verschiedene CEs konstruiert. So wurden in einer ersten die Energien der unmagnetischen Strukturen vermöge der SIM auf die $K_{\alpha m}^{\text{um}}$ abgebildet. Die zweite CE entsprach einer Abbildung der potentiell⁹ ferromagnetischen Bildungsenergien auf den Satz $\{K_{\alpha m}^{\text{fm}}\}$. Alle verwendeten Bildungsenergien gehören zu Strukturen bei deren jeweils mit dem MBPP bestimmter Gleichgewichtsgitterkonstante. Explizit zu minimierende Volumenfreiheitsgrade im Sinne eines sogenannten *globalen Volumenrelaxationsschema* (s. [145] und dortige Zitate) wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht in die CEs aufgenommen. In *sämtlichen* CEs wurden als Referenzzustände zur Berechnung der Bildungsenergien die im Hinblick auf Struktur und Magnetismus stabilen elementaren Grundzustände gewählt. Dies sind fm-fcc-Ni, fm-bcc-Fe und um-fcc-Al.

Die Mitnahme der mitunter wichtigen magnetischen Energie in Form der $K_{\alpha m}^{\text{fm}}$ beruht auf zwei grundsätzlichen physikalischen Näherungen:

- Die magnetische Energie wird generell durch eine potentielle ferromagnetische Ordnung gut beschrieben. Mögliche antiferromagnetische oder kompliziertere Ordnungen sind allgemein wenig favorisiert und werden, wenn sie doch auftreten, durch die in der CE berücksichtigten ferromagnetischen Energiebeiträge in ausreichender Näherung energetisch dargestellt.
- Die magnetischen Wechselwirkungen sind stark mit den elastochemischen Wechselwirkungen gekoppelt. Dies drückt sich in einer einheitlichen Cluster-Näherung mit den Besetzungsvariablen als alleinige Freiheitsgrade aus.

Wie sich diese Näherungen in der Beschreibung von Phänomenen bei $T \neq 0$ übersetzen, wird in Kapitel 3.4 erörtert werden.

Beide Näherungen sind sicherlich nicht über das gesamte Ni-Fe-Al-Phasengebiet gleich gut erfüllt. So wird beispielsweise nahe dem Fe/(Ni-Fe)-Gebiet, bereits angedeutet durch das

⁹Definitiv unmagnetischen Strukturen, z.B. fcc-Al, wurde auch in dieser CE die unmagnetische Bildungsenergie zugeordnet.

komplexe magnetische Ordnungsverhalten von fcc-Fe, eine reine fm-Beschreibung des Magnetismus nicht mehr voll befriedigend sein. Andererseits ist experimentell nachweisbar die vorherrschende magnetische Ordnung in Ni-Fe-Al von fm-Natur. So sind sämtliche stabile Strukturen bei stöchiometrischen Zusammensetzungen, welche magnetische Eigenschaften zeigen, ferromagnetisch geordnet. Auch sind die entsprechenden energetischen Unterschiede zwischen den magnetischen Ordnungen in Rechnungen in vielen Fällen klein [186,187]. Noch schwieriger ist es abzuschätzen, inwieweit die zweite Näherung der guten Kopplung zwischen den Wechselwirkungen erfüllt ist. Tiefere Einblicke in diesen Sachverhalt werden aber die im Weiteren präsentierten Resultate liefern.

Die beiden Näherungen sind schlichtweg auch hinsichtlich eines handhabbaren Aufwands der Modellierung vonnöten. Die Zahl der Freiheitsgrade in einem mehrkomponentigen, magnetischen System bedingt mehr oder weniger drastische Näherungen, um eine umfassende aber natürlich immer noch sinnvolle ab-initio Modellierung durchführen zu können.

2.3.1.1 Binäre Subsysteme

An den ermittelten Cluster-WW für die rein binären Systeme (s. Abb. (2.7)) sind bereits einige Grundtendenzen im Hinblick auf die Stärke der elastochemischen Ordnung und den Einfluss des Magnetismus abzulesen. Die zum leeren und Punkt-Cluster gehörenden Wechselwirkungen legen den energetischen Aufpunkt und das chemische Potenzial der Konstituenten fest. Jedoch sind diese Cluster-Amplituden bezüglich der Anordnung der Atome untereinander auf dem jeweiligen Gitter unerheblich.

Die Paar-WWn sind wichtige Kenngrößen im Binären. Die Zuordnung der Spinvariablen (Tab. (2.6) zusammen mit Gl. (2.4)) hat zur Folge, dass eine positive (negative) Paar-WW ordnendes (entmischendes) Verhalten beschreibt.

Deutlich sind starke, da positiv ordnende, Nächste-Nachbar-WWn im Ni-Al und Fe-Al System sowohl auf dem bcc- als auch dem fcc-Gitter zu erkennen. Die selben WWn sind im Ni-Fe System weniger stark ausgeprägt. Überhaupt scheint die generelle Ordnungsenergie im Ni-Fe System gering zu sein, wenn auch hinsichtlich der Grundgitter die dichtgepackte Konfiguration bevorzugt ist. Dies ist wiederum konträr zu den Aluminidsystemen, welche offensichtlich allgemein auf dem bcc-Gitter energetisch stärker binden.

Die binären Systeme lassen sich bezüglich der Wichtigkeit der magnetischen WW auf die Cluster-Amplituden nach diesen ersten Ergebnissen grob folgendermaßen gliedern. Im Ni-Al System zeigen unter den kanonischen Referenzstrukturen nurmehr $L1_2$ -Ni₃Al, fcc-Ni und bcc-Ni ein ferromagnetisches Moment. Daher treten auch lediglich marginale magnetische

Gitter	Cluster α	Ni-Fe		Ni-Al		Fe-Al	
		K_{α}^{um}	K_{α}^{fm}	K_{α}^{um}	K_{α}^{fm}	K_{α}^{um}	K_{α}^{fm}
bcc	Leer	411.2	20.5	-282.5	-284.1	35.5	-139.5
	Punkt	-226.3	24.3	-139.6	-146.2	185.2	-117.4
	NN-Paar	-11.0	-1.5	97.9	96.3	79.2	44.8
	NNN-Paar	-1.9	7.6	12.0	11.0	1.2	13.2
	Dreieck	-1.0	1.9	12.7	12.2	5.5	5.9
	Tetraeder	-0.6	1.6	-6.4	-6.7	-1.8	-5.4
fcc	Leer	261.2	-38.5	-361.2	-366.9	9.0	-175.3
	Punkt	-103.0	-95.5	-85.9	-105.5	211.4	-27.0
	NN-Paar	-14.0	17.6	70.5	66.4	26.6	41.6
	Dreieck	-0.9	4.1	14.9	13.2	-8.5	11.2
	Tetraeder	-0.6	-2.1	-14.4	-15.7	-12.7	-5.8

Tabelle 2.7: Binäre Cluster-Entwicklungen der Bildungsenergie in Tetraeder-Näherung. Entwicklungskoeffizienten K_{α} in $\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$.

Beiträge zu den K_{α}^{um} auf, so dass erwartet werden kann, dass der Einfluss des Magnetismus in diesem System generell nur in wenigen speziellen Fragestellungen wichtig sein wird. Im Gegensatz dazu ist die Berücksichtigung des Magnetismus im System Ni-Fe offensichtlich essentiell. Sämtliche kanonischen Referenzstrukturen besitzen in den Rechnungen ferromagnetische Grundzustände. Drastische qualitative Unterschiede in den Wechselwirkungen bestehen zwischen den um- und den fm-CEs sind die Folge. So wechselt zum Beispiel die NN-WW auf dem fcc-Gitter bei nahezu konstantem Betrag von entmischend im um-Fall zu ordnend im fm-Fall. Allgemein begünstigt der ferromagnetische Magnetismus die Ordnungstendenzen entscheidend im Ni-Fe System. Eine Vernachlässigung dieser Energiebeiträge würde zu einer kompletten Fehlbeschreibung führen.

Zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt offenbar das Fe-Al System. Zwar weisen bis auf reines Al und $\text{D0}_3\text{-FeAl}_3$ alle kanonischen Referenzstrukturen in der MBPP-Behandlung ein ferromagnetisches Moment auf, dieses fällt jedoch mitunter sehr klein aus. So sind in diesem System auch subtilere Änderungen in den Cluster-WWn auszumachen. Auf dem bcc-Gitter erfährt im fm-Fall die NN-WW eine deutliche Schwächung, aber die NNN-WW wird leicht gestärkt. Konträr dazu erhöht der Ferromagnetismus die NN-WW auf dem fcc-Gitter deutlich.

Eine Interpretation der höheren Dreiecks- und Tetraeder-WWn ist allgemein schwieriger, da die simplen Vorzeichenargumente nicht so eindeutig greifen. Klar zu erkennen ist jedoch, dass diese Wechselwirkungen in den meisten Fällen betragsmäßig geringer ausfallen als die Paar-WW. Zu beachten ist aber, dass gerade auch durch die Gewichtung mit den Multiplizitäten die Bedeutung dieser höheren Cluster-WWn nicht zu vernachlässigen ist. Die Konvergenz der CEs ist für das Ni-Fe System deutlich besser als für die Aluminiden. Hauptverantwortlich hierfür zeichnet wohl der Größenunterschied der Atome und das ähnliche Bindungsverhalten von Ni und Fe als Übergangselemente. Da Ni- und Fe-Atome fast gleich groß sind, unterscheiden sich die Volumina der Referenzstrukturen nur unerheblich. Diese Aussage gilt nicht für Ni-Al und Fe-Al, wo zudem eben die CE noch zwischen einem Übergangs- und einem Erdmetall "chemisch interpolieren" muß.

2.3.1.2 Ternäres System

Die Diskussion der Cluster-WWn für das ternäre System ist wesentlich komplexer. So ist auch grundsätzlich die Literatur zum Verhalten von Cluster-WWn in ternären Systemen, trotz deren technologischer Wichtigkeit, vergleichsweise spärlich. Einige ganz grundlegende Betrachtungen zu ternären Systemen finden sich in den Arbeiten von Kikuchi [188] und Kikuchi *et al.* [189] sowie in dem Übersichtsartikel von de Fontaine [190]. Der Zusammenhang zwischen diesen grundlegenden Argumenten und der ab-initio Cluster-Theorie wurde von Wolverton und de Fontaine [191] dargestellt. Explizit vollternäre¹⁰ Rechnungen im ab-initio-Cluster-Formalismus lieferten dann auch McCormack *et al.* [192] sowie Rubin und Finel [193].

Schon die konfigurationsunabhängigen, aufgespaltenen Paar-WWn lassen sich im Ternären nicht mehr hinsichtlich Betrag und Vorzeichen als ordnend/entmischend interpretieren. Hierzu ist eine Transformation auf spezifisch elementabhängige Paar-Wechselwirkungen W_{NiFe} , W_{NiAl} und W_{FeAl} erforderlich. So hat Meijering [3,4], analog zu den simplen Ordnungsabschätzungen im Binären, anhand dieser drei WWn eine Einteilung ternärer Systeme in 4 Kategorien, welche erneut in zwei Subkategorien aufspalten, vorgenommen (Tab. (2.8)). Diese Klassifizierung orientiert sich an der Thermodynamik fester ternärer Lösungen, also Systeme ohne Fernordnung, und erlaubt im Detail Aussagen über die Existenz und Anzahl kritischer Punkte und daraus resultierender Phasenseparation bei endlicher Temperatur [189]. Die Anwendbarkeit der Meijering-Kategorien sollte nicht auf reine Lösung-

¹⁰Oft werden lediglich binäre Schnitte in ternären Systemen betrachtet.

Kategorie	$W_{AB} \leq$	$W_{BC} \leq$	W_{AC}	Relationen	Verhalten
I A	+	+	+	$L < 0$	ordnend
I B	+	+	+	$L > 0$	
II A	-	+	+	$W_{AB} < W_{BC} - W_{AC}$	
II B	-	+	+	$W_{AB} > W_{BC} - W_{AC}$	
III A	-	-	+	$W_{AB} < W_{BC} - W_{AC}$	entmischend
III B	-	-	+	$W_{AB} > W_{BC} - W_{AC}$	
IV A	-	-	-	$W_{AB} < W_{BC} + W_{AC}$	
IV B	-	-	-	$W_{AB} > W_{BC} + W_{AC}$	

Tabelle 2.8: Meijerings acht Kategorien für feste ternäre Lösungen, klassifiziert anhand der NN-Paar-WW. Mit $L = W_{AB}^2 + W_{BC}^2 + W_{AC}^2 - 2W_{AB}W_{BC} - 2W_{BC}W_{AC} - 2W_{AC}W_{AB}$.

modelle¹¹ beschränkt sein, sondern durchaus auch für Cluster-Beschreibungen Gültigkeit haben [189].

Die Paar-WW $W_{XY}^{(n)}$ ist folgendermaßen definiert:

$$W_{XY}^{(n)} = \frac{1}{4}[E_{XX} + E_{YY} - E_{XY} - E_{YX}] \quad , \quad (2.10)$$

wobei die E_{XY} Kristallenergien, gemittelt über alle ternäre Konfigurationen mit einem X -Atom an Gitterplatz 1 und einem Y -Atom an Gitterplatz 2 im Abstand n , symbolisieren. Durch Vergleich mit (1.194) wird ersichtlich, dass diese Definition stark mit der Bedeutung der sogenannten *effective pair interactions (EPI)* K_{2m} bei Verwendung einer orthonormalen Cluster-Basis verwandt ist. Wolverton und de Fontaine [191] konnten daher folgende Transformationsvorschrift herleiten:

$$\begin{pmatrix} K_{2,11}^{(n)} \\ K_{2,12}^{(n)} \\ K_{2,22}^{(n)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{2}{3} \\ -\frac{2\sqrt{3}}{9} & \frac{2\sqrt{3}}{9} & 0 \\ \frac{4}{9} & \frac{4}{9} & -\frac{2}{9} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} W_{AB}^{(n)} \\ W_{BC}^{(n)} \\ W_{AC}^{(n)} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Betont sei nochmal, dass die $K_{2,ij}^{(n)}$ die Entwicklungskoeffizienten der orthonormalen $\{\Theta_m^{(2)}\}$ -Basis sind. Ganz prinzipiell repräsentieren die EPIs $K_{2,ij}^{(n)}$ und die Paar-WWn $W_{XY}^{(n)}$ lediglich zwei unterschiedliche Basen einer CE. Paar-Wahrscheinlichkeiten stellen die zu den $W_{XY}^{(n)}$

¹¹Reguläre Lösungsmodelle [194] sind gemeinhin gleichbedeutend mit einer BW-Näherung.

gehörenden Basisfunktionen dar. Die Paar-WWn $W_{XY}^{(n)}$ besitzen nun hinsichtlich des Vorzeichens wieder dieselbe Bedeutung wie die EPIs im Binären, d.h. positive (negative) Größen beschreiben Ordnung (Entmischung).

In Tab. (2.9) sind die aus der SIM gewonnen ternären ECIs in Tetraeder-Näherung, sowohl in der nichtorthonormalen als auch der orthonormalen Cluster-Basis, für das fcc- und bcc-Grundgitter aufgelistet. Leicht zu erkennen ist, dass zwischen den ECIs in den beiden Basen drastische Unterschiede bestehen. Beispielsweise scheint die Konvergenz für Ni-Fe-Al in der orthonormalen Basis deutlich besser zu sein als in der Nichtorthonormalen. Da jedoch in beiden Entwicklungen derselbe Satz an Referenzenergien steckt und zudem ein exakte Abbildung zwischen ECIs und Bildungsenergien stattfand, ist ein solch dramatischer realer Konvergenzunterschied, im Sinne der Beschreibung von nicht in der SIM enthaltenen Strukturen, äußerst unwahrscheinlich. Entsprechende Testrechnungen mit den beiden CE zeigten dann auch keinen merklichen Unterschied hinsichtlich der Güte. Die so errechneten Bildungsenergien stimmten bis auf $0.1 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ überein. Demnach besitzen beide CEs dieselbe Güte, jedoch erlaubt nur die Verwendung der orthonormalen Basis eine Beurteilung der Konvergenz anhand der Begutachtung des Betrags der ECIs. Die nichtorthonormale Basis ist zwar simpler, bietet somit aber weniger Transparenz. Ein marginal realer Konvergenzunterschied könnte sich jedoch in numerischen least-mean-square-Verfahren zur Durchführung der SIM bemerkbar machen.

Wolverton und de Fontaine [191] leiteten aus den beiden CE unter Zuhilfenahme von (2.7) folgenden Zusammenhang zwischen den ECIs in den beiden ternären Basen her¹²:

$$K_{\alpha m}^{(1)} = c(m)K_{\alpha m}^{(2)} + \sum_{\beta \supset \alpha} \frac{\mu_{\beta}}{\mu_{\alpha}} r_{\beta \alpha} \sum_{m'} d(m, m') K_{\beta m'}^{(2)} \quad , \quad (2.12)$$

wobei μ die Anzahl der Cluster pro Gitterpunkt und $r_{\beta \alpha}$ die Anzahl der Subcluster α in β ist. Die Größen $c(m)$ und $d(m, m')$ entsprechen Tensorprodukten von $\underline{\mathbf{A}}$ (s. Gl. (2.11)) mit sich selbst, welche mit wachsendem $|\beta|$ und $|\alpha|$ ebenfalls größer werden. Diese Ambivalenz, also kleiner werdende $K_{\alpha m}^{(2)}$ und anwachsende Tensorprodukte, könnte die Ursache für das etwas undurchsichtige Konvergenzverhalten der nichtorthogonalen Basis sein.

Die vermöge (2.11) transformierten ECIs sind in Tab. (2.10) aufgeführt. Ein direkter Vergleich der ermittelten ternären n -Nächste-Nachbar-WW $W_{XY}^{(n)}$ mit den EPIs der rein binären Entwicklungen in Tab. (2.7) ist nicht möglich, da in den $W_{XY}^{(n)}$ implizit ternäre Information enthalten ist. Jedoch sind die Elemente der beiden Wertesätze erwartungsgemäß

¹²Obacht, Superscript (i) kennzeichnet hier die Art der Basis, nicht etwa einen Paar-Abstand.

	bcc		bcc		fcc		fcc	
Cluster α	$\{\Theta_m^{(2)}\}$		$\{\Theta_m^{(1)}\}$		$\{\Theta_m^{(2)}\}$		$\{\Theta_m^{(1)}\}$	
m	$K_{\alpha m}^{\text{um}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm}}$	$K_{\alpha m}^{\text{um}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm}}$	$K_{\alpha m}^{\text{um}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm}}$	$K_{\alpha m}^{\text{um}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm}}$
Leer	-29.0	-203.1	93.7	93.7	-89.1	-261.6	0.0	0.0
Punkt								
1	-243.8	-85.7	-169.2	-169.2	-258.7	-128.8	-249.4	-249.4
2	-330.3	-81.4	-596.4	-596.4	-308.4	-118.4	-670.6	-670.6
NN-Paar								
11	-13.6	-9.8	-23.7	-52.9	-8.2	2.2	4.6	-4.1
12	-9.5	-35.9	-104.5	11.8	-26.1	-13.9	-106.1	-5.7
22	92.1	71.8	59.9	-27.1	48.5	47.3	30.3	-61.3
NNN-Paar								
11	-2.3	5.3	3.2	0.1	-	-	-	-
12	-4.7	8.4	-73.0	-65.4	-	-	-	-
22	10.6	8.9	-188.7	-193.1	-	-	-	-
Dreieck								
111	-1.0	0.8	-3.6	0.7	-1.2	1.1	-5.1	-2.2
112	-2.1	-4.8	-3.6	23.0	2.8	-7.6	-29.3	-7.8
121	0.0	-0.3	-4.9	5.1	-	-	-	-
122	3.3	2.2	46.0	20.7	16.4	-0.4	105.4	49.5
212	1.7	1.8	23.3	14.3	-	-	-	-
222	-3.1	-3.6	147.6	141.1	2.3	-1.5	163.3	191.6
Tetraeder								
1111	-0.3	0.7	-0.6	1.6	-0.3	-0.9	-0.6	-2.1
1112	-1.3	-0.6	5.2	2.4	-4.3	-6.4	16.7	25.0
1122	2.3	-1.7	15.6	-11.8	9.1	14.2	61.6	96.1
1212	1.1	-1.0	7.2	-6.4	-	-	-	-
1222	3.6	1.1	-42.1	-12.9	2.6	8.9	-30.2	-103.9
2222	-4.4	-4.0	-88.4	-80.4	-13.7	-13.2	-278.2	-266.4

Tabelle 2.9: Ternäre Cluster-Entwicklungen der Bildungsenergie in Tetraeder-Näherung. Entwicklungskoeffizienten $K_{\alpha m}$ in $\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$.

größtenteils vom Betrag her von äquivalenter Größenordnung. Auch das Ordnungsverhalten ist kohärent. So wirkt auch im Ternären, bis auf dem fm-fcc-Gitter, die NiFe-WW entmischend. Wiederum ist auch zu erkennen, dass der Einfluß des Magnetismus am deutlichsten für die FeAl-WW hervortritt. Noch einmal sei darauf hingewiesen, dass die $W_{XY}^{(n)}$ binäre WW in einem ternären System darstellen. Der Einfluss der jeweils explizit ausgeschlossenen dritten Atomsorte ist also implizit darin enthalten.

Zusätzlich zu den Paar-WWn sind in Tab. (2.10) auch die entsprechenden Meijering'schen Kategorien nach Tab. (2.8) angegeben. Das Ni-Fe-Al System auf dem bcc-Gitter scheint dominant zur IIB-Kategorie zu gehören, mit einer verstärkten Ordnungstendenz, da bei Berücksichtigung der fm-WW eine IB-Kategorie für die Übernächste-Nachbar-WW folgt. Für das fcc-Gitter ergibt sich sogar für die Nächste-Nachbar-WW im fm-Fall eine IB-Kategorie, wenn auch die NiAl-WW dort deutlich schwächer ausfällt. Eine II-Kategorie bedeutet die Existenz eines binären kritischen Punktes, mit der Absenkung (A) bzw. Erhöhung (B) der entsprechenden kritischen Temperatur. Dies lässt sich so übersetzen, dass durch die Meijering-Regeln die entmischende Tendenz des Ni-Fe Systems auch im Ternären detektiert wird und die Temperatur, unterhalb der Phasenseparation eintritt, durch den bestehenden Al-Gehalt erhöht werden sollte. Wohlgermerkt machen die Meijering Regeln keine Aussagen über möglicherweise auftretende ferngeordnete Strukturen, d.h. solche bleiben aus diesem Blickwinkel unberücksichtigt.

Natürlich sind in dieser Analyse die höheren Cluster-WWn, welche durchaus auch einen wichtigen Einfluss auf das spezielle Ordnungsverhalten haben können, nicht enthalten.

EPI	bcc		fcc	
	um	fm	um	fm
$W_{NiFe}^{(1)}$	-20.4	-14.7	-12.3	3.3
$W_{NiAl}^{(1)}$	110.9	123.7	85.4	72.1
$W_{FeAl}^{(1)}$	86.2	30.5	17.6	36.0
Meijering	II B	II B	II B	I B
$W_{NiFe}^{(2)}$	-3.5	8.0	-	-
$W_{NiAl}^{(2)}$	17.2	1.1	-	-
$W_{FeAl}^{(2)}$	5.0	22.9	-	-
Meijering	II B	I B		

Tabelle 2.10: *Effektive Paar-WWn in $\frac{meV}{Atom}$ im ternären System.*

2.3.2 Pentaeder-Näherung

Die Tetraeder-Näherung ist für qualitative energetische Belange befriedigend. Um jedoch auch Strukturen mit größerer Einheitszelle oder Nahordnungsphänomene in teilgeordneten Systemen energetisch auflösen zu können, ist diese Cluster-Näherung nicht ausreichend. Auch etwaige strukturelle Relaxationen lassen sich mit der Tetraeder-Näherung allein über die Input-Strukturen nicht beschreiben, da die kanonischen Strukturen, bis auf die $L1_0$ -Struktur¹³, allesamt die volle kubische Symmetrie besitzen.

Aus diesen Gründen wurde zusätzlich zu den CEs in Tetraeder-Näherung ein weitere, höhere Cluster-Näherung konstruiert. Da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die Ni- und Fe-Aluminidbereiche von Interesse waren, wurde zur Reduzierung des mit der Konstruktion einer ausreichend konvergierten CE verbundenen beträchtlichen Aufwands für das ternäre Ni-Fe-Al System lediglich auf dem bcc-Gitter eine sogenannte *Pentaeder-Näherung* bestimmt. In dieser Näherung sind neben dem leeren Cluster, der Punkt-, 6-Paar- und 4-Dreiecks-Cluster, der irreguläre Tetraeder sowie ein Pentaeder, der maximale Körpercluster, verarbeitet (s. Abb. (2.14)). In dieser speziellen CE sind die Cluster nicht mehr gegeben durch einen maximalen Cluster und dessen Subcluster.

Diese insgesamt 14 geometrischen Cluster spalten in einer ternären CE in 65 symmetrieeinäquivalente Cluster-Terme auf. Die Bestimmung der 65 ECIs in der CE der Bildungsenergie geschah anhand eines least-mean-square-Fits an 127 ab-initio berechnete Bildungs-

¹³Diese Struktur wurde in den Tetraeder-CEs nicht relaxiert, sondern mit kubischer Symmetrie in der SIM behandelt.

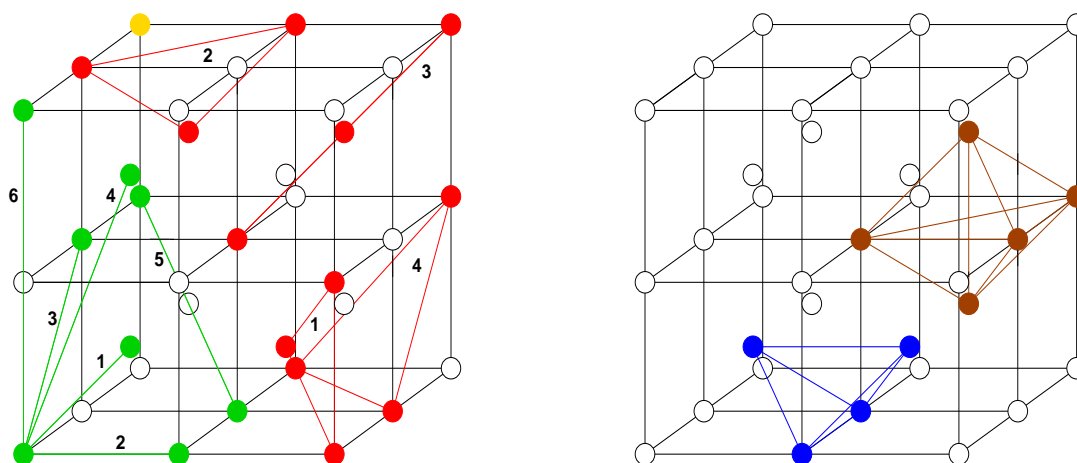


Abbildung 2.14: Cluster in Pentaeder-Näherung auf dem bcc-Gitter.

energien von korrespondierenden bcc-Strukturen. Neben den drei reinen Elementkonfigurationen waren dies 75 binäre und 49 voll ternäre Strukturen. Davon gehörten insgesamt 31 zu strukturell zu relaxierenden Konfigurationen. Die maximale Anzahl der Atome in der Einheitszelle betrug dabei 18. Im Vergleich zur Tetraeder-Näherung wurde demzufolge die Anzahl der Cluster in der CE um den Faktor 3 und die Anzahl der Input-Strukturen um den Faktor 6 erhöht.

Es wurden drei verschiedene CEs aufgestellt. Wie in Tetraeder-Näherung eine mit um-Bildungsenergien und eine zweite mit potentiell fm-Bildungsenergien, beide mit festgehaltener voller kubischer Symmetrie der Strukturen. Außerdem wurde eine dritte CE mit möglichen fm-Bildungsenergien, jetzt aber mit den strukturell relaxierten Strukturen konstruiert. Dabei wurde eine Struktur als relaxiert eingestuft, wenn die maximale Kraft auf ein Atom in der Einheitszelle unterhalb 1 mRyd/a.u. lag. Somit erlauben diese drei CEs, von um-kubisch über fm-kubisch nach fm-relaxiert, das sukzessive Einschalten zusätzlicher Freiheitsgrade.

Die ECIs dieser drei Entwicklungen finden sich, wieder sowohl in orthogonaler als auch nichtorthogonaler Basis, zusammen mit dem mittleren Fehler des jeweiligen least-means-square-fits, in Anhang D.2. Zu erkennen ist dabei, dass offensichtlich die Transferabilität der orthogonalen CE marginal besser gegenüber der nichtorthogonalen CE ausfällt. Da aber die Differenz im mittleren Fehler, bis auf den Fall der um-CE, unterhalb $1 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ liegt, ist dieser geringfügige Unterschied, schon angesichts des Fehlers in der Güte der ab-initio Daten, in der expliziten Anwendung der CE irrelevant.

Erwartungsgemäß ist der mittlere Fehler der CE der relaxierten, potentiell ferromagnetischen Strukturen etwas höher als der der unrelaxierten. Aufgrund des Größenunterschieds der Übergangsmetallatome und des Al-Atoms treten mitunter starke Relaxationen auf, welche weitreichende WWn in der energetischen Beschreibung erfordern. Wollte man einen zur unrelaxierten CE äquivalenten mittleren Fehler erhalten, so müsste infolgedessen sowohl die maximale Cluster-Größe als auch der Satz an Referenzstrukturen erhöht werden. Parallel zu den CEs der Bildungsenergie wurden in einem letzten Schritt auch die potentiell ferromagnetischen Momente Cluster-entwickelt. Der dabei erzielte mittlere Fehler im Rahmen der Pentaeder-Näherungen lag generell in der Größenordnung $0.05 \frac{\mu_B}{\text{Atom}}$.

2.3.3 Grundzustandssuche

Eine zentrale Information in einem gegebenem Materialsystem ist die Grundzustandskonfiguration und die zugehörige Grundzustandsenergie für eine beliebige Konzentration der

beteiligten Elemente. Das theoretische Auffinden der korrekten Grundzustände erfordert im Prinzip den energetischen Vergleich sämtlich möglicher Konfigurationen auf sämtlich möglichen Grundgittern. Dies ist in dieser Allgemeinheit natürlich nicht praktikabel. Bereits für eine einzelne feste Konzentration ist der hierzu erforderliche Aufwand im Rahmen rein elektronentheoretischer Verfahren aufgrund der Vielzahl an möglichen Konfigurationen schlicht zu hoch.

Mit der vorgestellten Methode der ab-initio CE ist es jedoch möglich, einen solchen "Scan" durch eine große Zahl von Strukturen mit vergleichsweise geringem Zeitaufwand und nahezu elektronentheoretischer Genauigkeit zu vollziehen. Zu diesem Zweck wurde ein Computerprogramm entwickelt¹⁴, welches es erlaubt, bei Vorgabe von einem Grundgitter, einer Superzelle auf diesem Grundgitter sowie der Zahl der Komponenten und deren Konzentrationen die Konfiguration mit minimaler Bildungsenergie im Rahmen einer ebenfalls vorgegebenen CE zu ermitteln. Dabei ist die Größe der Superzelle so zu wählen, dass gerade im ternären System ein ausreichend dichter Konzentrationsscan im Gibbs-Dreieck durchgeführt werden kann.

Eine Superzelle mit N Gitterplätzen bedingt bei einer festen Zahl von N_A A-Atomen und N_B B-Atomen $\frac{N!}{N_A!N_B!}$ mögliche Konfigurationen im Binären. In einem ternären System mit N_C C-Atomen sind es $\frac{N!}{N_A!N_B!N_C!}$ Konfigurationen. Für eine Superzelle, beispielsweise bestehend aus 30 Gitterplätzen und gleicher Konzentration der Konstituenten, existieren im Binären somit etwa $1.5 \cdot 10^8$ und im Ternären schon ca. $5.5 \cdot 10^{12}$ unterschiedliche Konfigurationen. Da für einen sauberen Scan Superzellen mit mehr als 100 Atomen erforderlich sind, ist die Behandlung jedweder möglicher Konfiguration im Ensemble, gerade im Ternären, zu aufwändig.

Aus diesem Grund wurde ein abgewandelter Metropolis-Algorithmus im Grenzfall $T=0$ zum Auffinden der Grundzustandsstruktur programmiert, bei dem die unterschiedlichen Konfigurationen durch kanonischen Besetzungsaustausch zweier zufällig gewählter Gitterplätze erzeugt werden. Dabei wird eine neue Konfiguration dann akzeptiert, wenn ein solcher Austausch mit einer Energieabsenkung verbunden ist. Gestartet wurde mit einer zufälligen Anfangskonfiguration, und für den globalen Scan durch beliebige Konfigurationen wurden daraufhin mehrere 10000 Monte-Carlo-Schritte durchgeführt. Das Konvergenzverhalten dieser Art der Grundzustandssuche ist in Abb. (2.15) am Beispiel des Ni-Al Systems in der äquiatomaren Zusammensetzung aufgezeigt. Die Bildungsenergie sinkt da-

¹⁴Dies baut auf dem von Dr. Ralf Drautz entwickelten least-mean-square-Code zur Bestimmung der $f_{\alpha m}$ in höheren CEs auf.

bei stetig von der zur zufälligen Anfangskonfiguration gehörenden ab. In jeder CE wird die B2-NiAl-Struktur als stabile Grundzustandsstruktur identifiziert. So liefert das Verfahren neben der minimalen Bildungsenergie zusätzlich auch die damit verbundene Grundzustandskonfiguration. Es sei angemerkt, dass wie bei jeder numerischen Optimierungs- oder Variationsmethode auch bei diesem Verfahren zur Grundzustandssuche die Gefahr besteht, in metastabile Minima zu laufen.

Die Größe der Superzelle sollte im günstigsten Fall so gewählt werden, dass die im Rahmen der verwendeten CE möglichen maximalen Korrelationen enthalten sind, damit auch die ganze Kraft der jeweiligen CE zum Tragen kommt. So ist beispielsweise die in Abb. (2.14) gezeigte Superzelle diesbezüglich für die Tetraeder-Näherung ausreichend, nicht jedoch für die höhere Pentaeder-Näherung. In den meisten Fällen wurde daher eine 128-Atom-Superzelle für die bcc-Grundzustandssuche verwendet. Lediglich beim ternären Scan wurden zur Erhöhung der Dichte des Netzes zusätzlich Grundzustandsrechnungen an einer kleineren 54-Atom-Superzelle durchgeführt. Die Anordnungen auf dem fcc-Gitter wurden mit einer 32-Atom-Superzelle und einer 108-Atom-Superzelle beschrieben. Die Konstruktion aller verwendeter Superzellen erfolgte jeweils anhand einer sc-Basis.

Sämtliche Systeme wurden im Rahmen dieser Scans durchweg mit der ternären CE behandelt, um eine einheitliche Beschreibungsebene zu gewährleisten. Die binären Systeme resultieren dabei einfach durch Nullsetzen der Konzentration der jeweils verbleibenden dritten Komponente.

Die Anzahl der Stützstellen N_{cpt}^{bin} zur Aufnahme der Grundzustandslinie der binären Systeme über den gesamten Konzentrationsbereich betrug, inklusive der reinen Elemente, sowohl auf dem bcc- als auch dem fcc-Gitter $N_{cpt}^{bin}=28$. Im Fall der ternären Scans wurde jeweils ein zweidimensionales Netz im Gibbs-Dreieck generiert (s. Abb. (2.16)). Dieses enthielt, inklusive der Elemente und den bereits verwendeten binären Netzen, für das bcc-Gitter $N_{cpt}^{ter}=338$ und für das fcc-Gitter $N_{cpt}^{ter}=254$ Stützstellen.

In diesem Zusammenhang erscheint wichtig zu bemerken, dass die in diesen Scans ermittelten Grundzustandskurven nicht unbedingt der thermodynamischen Regel der Tangentenkonstruktion (s. z.B. [194]) zum Auffinden stabiler Mischphasen genügen müssen. Dies liegt am kanonischen Charakter des Konzentrationsscans. Bei der Tangentenkonstruktion werden immerzu Phasen bei *unterschiedlicher* Zusammensetzung miteinander verglichen, d.h. es wird im großkanonischen¹⁵ Ensemble gearbeitet.

¹⁵Die Ausdrücke "kanonisch" und "großkanonisch" beziehen sich hier auf die individuellen Teilchenzahlen, nicht notgedrungen auf die gesamte Teilchenzahl.

Anders als die Energie genügt das magnetische Moment natürlich keinem Variationsprinzip. Speziell für die Grundzustände, welche aus den fm-Scans gewonnen wurden, wurden daher die zugeordneten magnetischen Momente aus den erzielten gittergemittelten Clusterfunktionen im Grundzustand vermöge den entsprechenden CEs ermittelt.

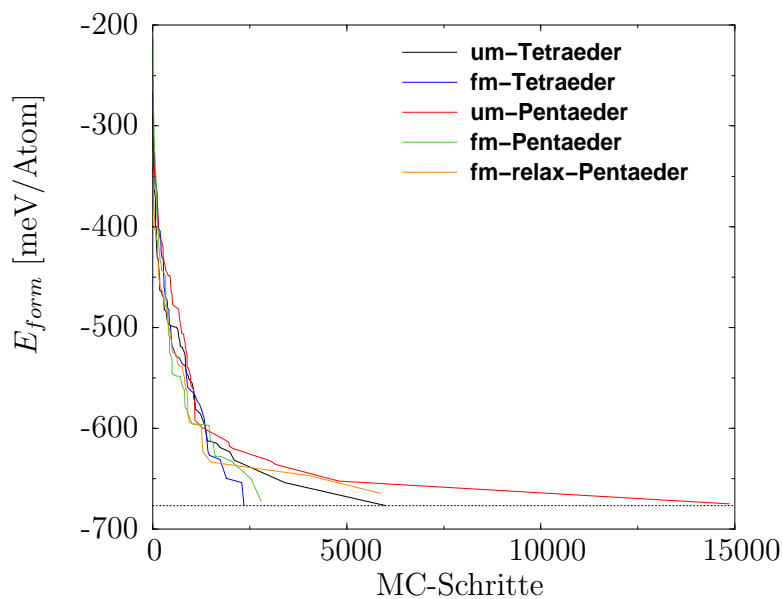


Abbildung 2.15: Zur Konvergenz der Grundzustandssuche am Beispiel von $bcc\text{-Ni}_{50}\text{Al}_{50}$. Die gepunktete Linie kennzeichnet die elektronentheoretische Bildungsenergie von $B2\text{-NiAl}$.

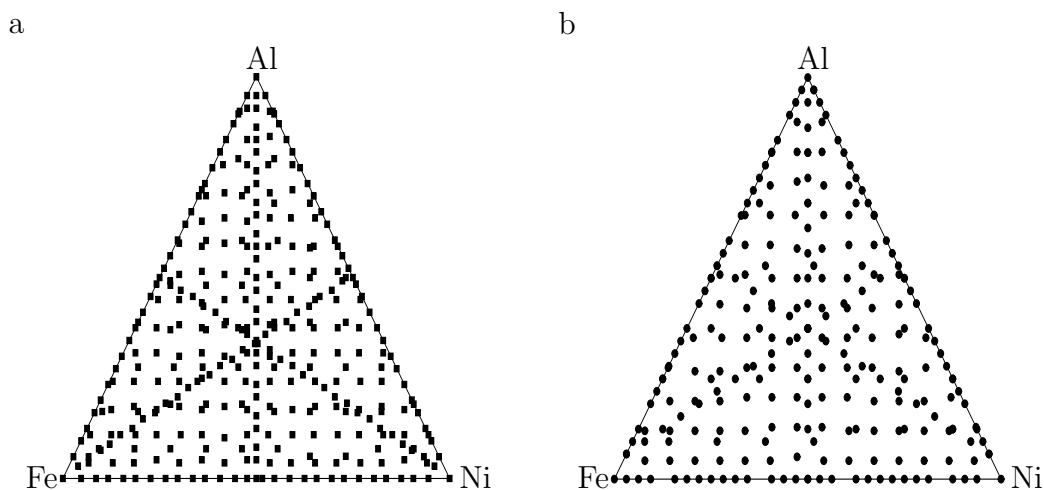


Abbildung 2.16: 2D-Netz für die ternäre Grundzustandssuche auf (a) dem bcc -Gitter und (b) dem fcc -Gitter.

2.4 Ni-Fe

Das Schaubild (2.17a) zeigt die Bildungsenergien der geordneten, kanonischen bcc- und fcc-Strukturen im Ni-Fe System nach unrestricted-MBPP-Rechnungen. Bis auf die beiden fcc-Strukturen $L1_0$ -NiFe und $L1_2$ -Ni₃Fe sind sämtliche Strukturen aufgrund einer positiven Bildungsenergie instabil. Tatsächlich ist die $L1_2$ -Ni₃Fe-Struktur auch in der Natur eine stabile Grundzustandskonfiguration. Bezüglich der Stabilität von $L1_0$ -NiFe besteht, obwohl deren Existenz allgemein bezweifelt wird, experimentelle Unklarheit. Dies ist durch den theoretisch nur leicht günstigeren Energieunterschied gegen eine bcc-Fe/ $L1_2$ -Ni₃Fe-Mischphase (s. Abb. (2.17a)) nachzuvollziehen. Eine $L1_0$ -NiFe-Superstruktur wurde jedoch beispielsweise in Meteoriten gefunden [195].

Neben $L1_2$ -Ni₃Fe und potentiell $L1_0$ -NiFe weist das experimentelle Phasendiagramm von Ni-Fe keine weiteren geordneten Strukturen auf.

In Abb. (2.17b) und Abb. (2.17b) sind auch die Ergebnisse der CE-Rechnungen dargestellt. Die Grundzustandslinien in den verschiedenen Näherungen wurden mit dem in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Optimierungsverfahren gewonnen. Erneut wird sofort deutlich, dass im Ni-Fe System um-Konfigurationen, weder auf dem bcc- noch dem fcc-Gitter, energetisch von Bedeutung sind. Desweiteren unterscheiden sich die bcc-Grundzustandslinien in Tetraeder-, Pentaeder- und relax-Pentaeder-Näherung betragsmäßig kaum voneinander. Hier zeigt sich wieder der geringe Unterschied in den Atomradien von Ni und Fe sowie die chemische Ähnlichkeit dieser beiden Elemente. Trotz der kleinen Differenzen zwischen den Bildungsenergien in den verschiedenen CEs sind diese jedoch im Fe-reichen Gebiet qualitativ signifikant. In den Pentaeder-Näherungen sind offensichtlich metastabile bcc-Zustände zu finden. Der metastabile Charakter wird dadurch bedingt, dass die Bildungsenergien besagter Strukturen oberhalb der Verbindungslinie bcc-Fe/ $L1_0$ / $L1_2$ /fcc-Ni liegen. Diese metastabilen, stark Fe-reichen bcc-Strukturen korrespondieren den Pentaeder-Rechnungen zufolge mit einem Maximum des magnetischen Moments in dieser Region.

Ein weiteres interessantes Detail ist, dass nach diesen Rechnungen der Umschlag in der Stabilität von fcc- nach bcc-Gitter gerade nahe der Invar-Region Ni₃₅Fe₆₅ stattfindet. In der exakten Stöchiometrie beschreiben die hier angestellten Rechnungen konkurrierende metastabile homogene bcc- und fcc-Phasen, mit marginaler energetischer Favorisierung der fcc-Phasen. Stabil ist jedoch auch hier eine heterogene Mischphase aus bcc-Fe und $L1_0$ -NiFe. Auf einen möglichen Zusammenhang zwischen Invar-Effekt und martensitischer Transformation in dieser Ni-Fe Region wurde bereits von Entel *et al.* [196] hingewiesen.

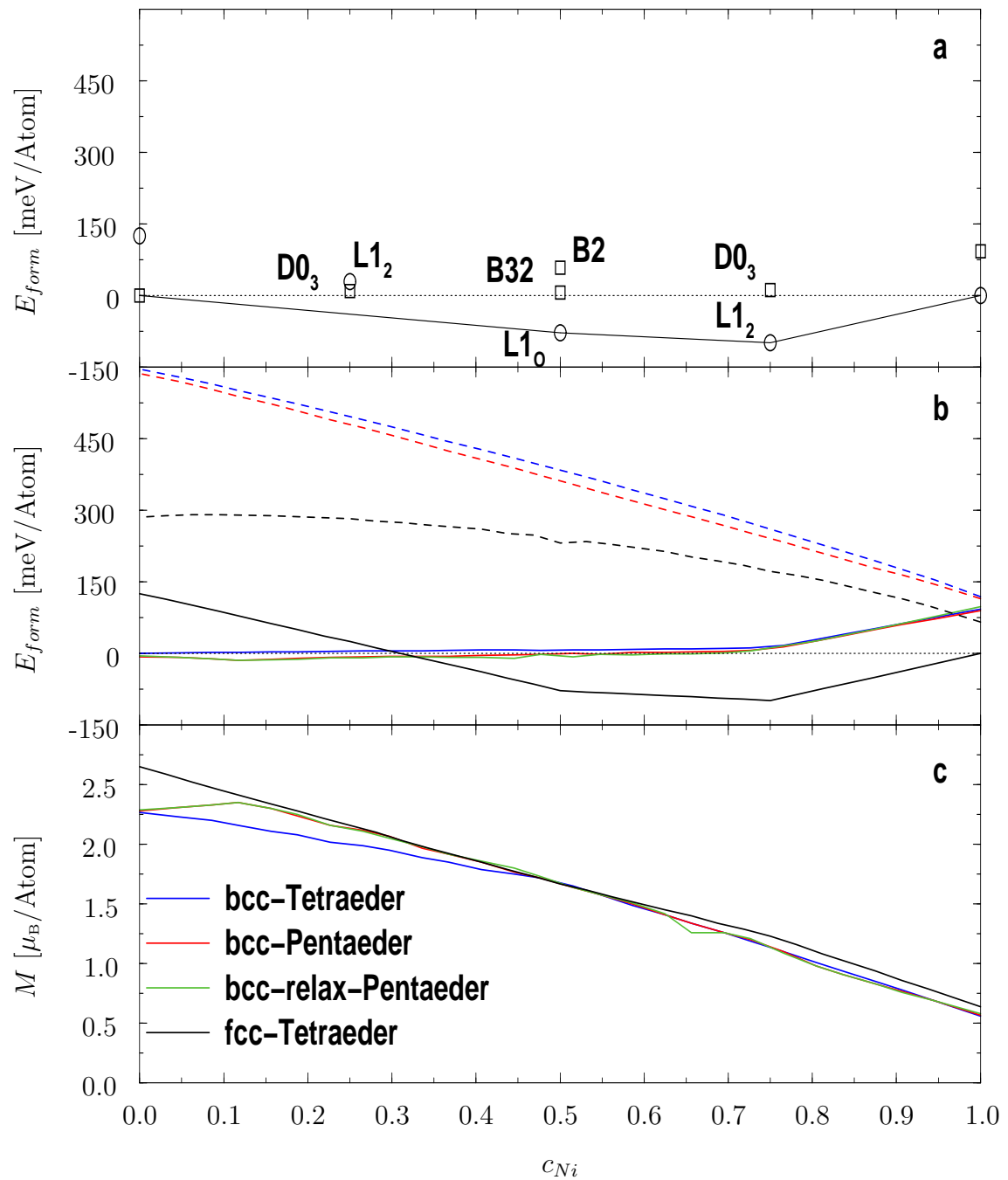


Abbildung 2.17: (a) Bildungsenergien der kanonischen Strukturen im Ni-Fe System. (\square) bcc-Strukturen, (\circ) fcc-Strukturen. (b) Cluster-entwickelte Bildungsenergien. Durchgezogene Linien: fm -Kurven, Gestrichelte Linien: um -Kurven. (c) Cluster-entwickeltes magnetisches Moment der Einheitszelle pro Atom.

Ein direkter Einfluss der bcc-fcc Konkurrenz auf die Invar-Eigenschaft bei dieser Zusammensetzung wird von experimenteller Seite von Biedermann *et al.* [197] vermutet.

Bemerkt sei noch, dass mit dem erarbeiteten CE-Optimierungsverfahren die stabilen geordneten Grundzustände analog Abb. (2.17a) energetisch¹⁶ verifiziert werden. Da in die Pentaeder-CEs Strukturen mit größerer Einheitszelle eingegangen sind, bestätigen diese Rechnungen außerdem die schwachen chemischen Ordnungstendenzen im Fe-reichen Ni-Fe System auf dem bcc-Gitter. Speziell für dieses System wäre eine höhere fcc-Cluster-Näherung angebracht, um die dort vorherrschende Physik genauer studieren zu können.

2.4.1 L₁₂-Ni₃Fe

Die L₁₂-geordnete fcc-Struktur Ni₃Fe besitzt die günstigste Bildungsenergie im Ni-Fe System. Die Elementarzelle dieser Struktur besteht aus einem Fe-Atom und drei symmetrieäquivalenten Ni-Atomen. Im periodischen Kristall nehmen dabei die Fe-Atome die Ecken, die Ni-Atome die flächenzentrierten Positionen der Kuben ein. Somit liegen im NN-Abstand der Fe-Atome jeweils nur Ni-Atome, während die Ni-Gitterplätze Atome beider Elemente als Nächste-Nachbarn besitzen.

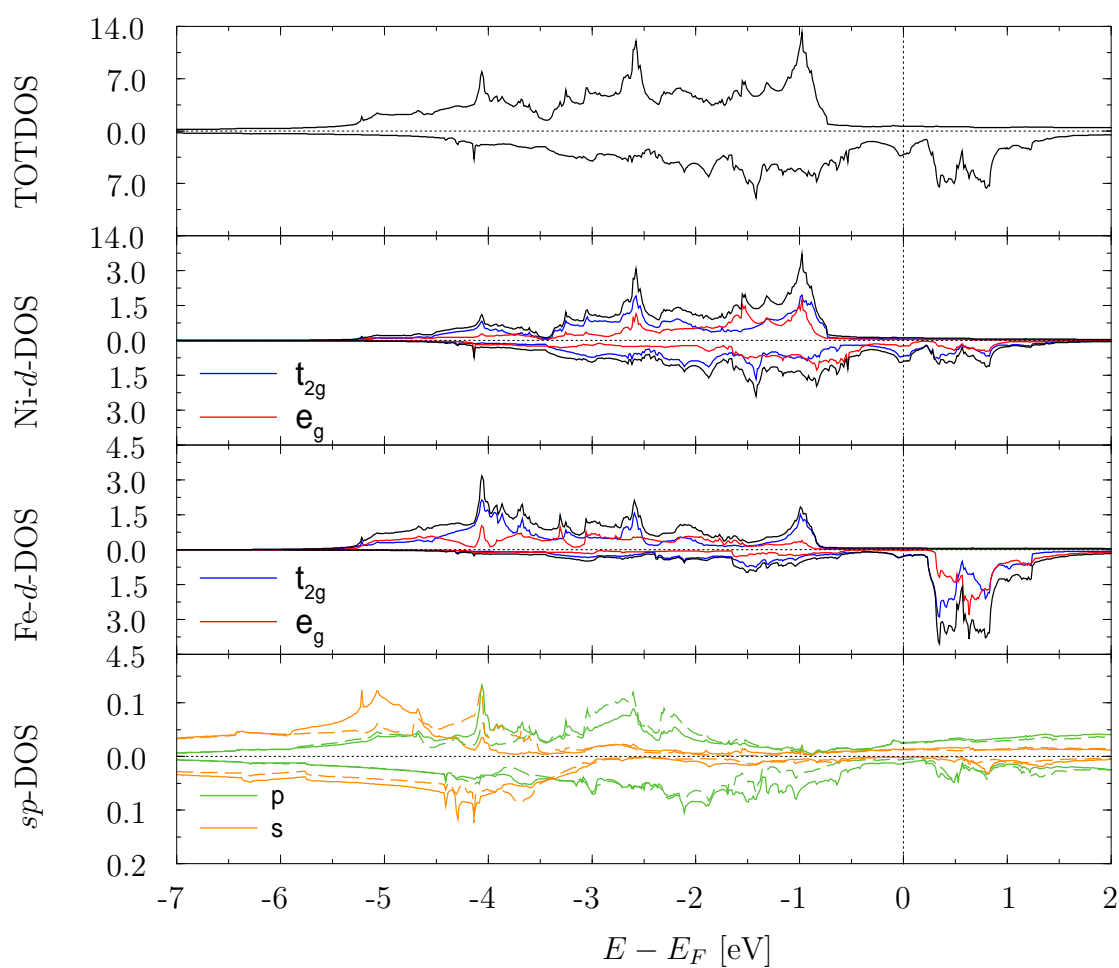
Die L₁₂-Ni₃Fe-Struktur ist als eine stabile Grundzustandsstruktur experimentell nachgewiesen und entordnet in einem Phasenübergang 1. Ordnung bei 517 °C. Die experimentelle Gitterkonstante beträgt 6.71 a.u.. Die Verbindung stellt ein ferromagnetisches Metall mit einem magnetischen Moment von 4.83 μ_B [198] dar. Die Curie-Temperatur liegt bei 681 °C und damit gut 160 °C oberhalb der strukturellen Entordnungstemperatur.

Wie aus Tab. (2.11) ersichtlich, werden die Strukturdaten vom MBPP in GGA-PBE gut wiedergegeben. Deutlich ist erneut zu erkennen, wie essentiell die Berücksichtigung des Magnetismus in diesem Fall ist.

Über die elektronische Struktur in Ni₃Fe geben die in Abb. (2.18) dargestellten Zustandsdichten Aufschluss. Mit einer Zustandsdichte von 3.8 pro eV bei der Fermi-Energie liegt dieser Wert doch deutlich höher als bei elementarem Ni und Fe. Erwartungsgemäß ist die L₁₂-Struktur ebenso wie reines Ni ein starker Ferromagnet. Sowohl am Ni- als auch jetzt am Fe-Atom sind sämtliche spin-up-*d*-Zustände besetzt. Die bereits im elementaren Zustand vorliegende größere Austauschspaltung von bcc-Fe gegenüber fcc-Ni ist in der L₁₂-Struktur noch erheblich weiter angewachsen.

¹⁶Die Grundzustandssuche auf dem fcc-Gitter in Tetraeder-Näherung kann nach der Konvergenz, zu L₁₀ und L₁₂ energetisch entartete Strukturen liefern, da maximal nur NN-WWn auf diesem Gitter berücksichtigt werden.

Method		a [a.u.]	B [Mbar]	E_{form} [$\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$]	M_{tot} [μ_B]	M_{Ni} [μ_B]	M_{Fe} [μ_B]
MBPP	um	6.660	2.117	214.5			
	fm	6.748	1.864	-98.3	4.91	0.66	3.04
Expt.		6.710	-	-	4.83	0.62	2.97

Tabelle 2.11: Strukturdaten von $L1_2\text{-Ni}_3\text{Fe}$.Abbildung 2.18: Zustandsdichten von $L1_2\text{-Ni}_3\text{Fe}$. Die lokale sp -Zustandsdichte ist gemeinsam für Ni (durchgezogen) und Fe (gestrichelt) gezeigt. Einheit: $1/\text{eV}$.

Das bereits für fcc-Fe im Vergleich zu bcc-Fe festgestellte höhere magnetische Moment wird durch die Ni-Umgebung weiter verstärkt. Das Charakteristikum des starken Ferromagneten bleibt den $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ -Legierungen für $x > 0.4$ erhalten. Unterhalb dieser Schwelle, gerade in der Umgebung der Invar-Region, wandert die Fermi-Energie dann in die spin-up-Zustände. Dann liegen die Ni-Fe Verbindungen auch nicht mehr auf der bekannten Slater-Pauling-Kurve [199].

Hinsichtlich der Bindungseigenschaften ist eine ausgeprägte Hybridisierung der d -Zustände beider Atome auszumachen. Dabei tritt diese Hybridisierung im besonderen zwischen den spin-up-Elektronen hervor. Hierzu passende Hybridisierungs-Peaks, beispielsweise bei 4 eV unterhalb der Fermi-Energie, lassen sich aber auch in der sp -Zustandsdichte finden.

In diesem Zusammenhang ist wichtig zu bemerken, dass in der $L1_2$ - Ni_3Fe -Struktur die d -Subzustände der Ni-Atome weiter aufspalten. Die beiden e_g -Zustände sind nicht mehr symmetrieäquivalent. Ebenso besitzen lediglich zwei der drei t_{2g} -Orbitale gleiche Symmetrie. Identisch sind die d -Subzustände jedoch weiterhin für die Fe-Atome, welche das sc -Untergitter in dieser geordneten Struktur bilden.

2.5 Ni-Al

Die im Ni-Al System in der Natur stabilen geordneten kanonischen Strukturen werden in dem mit dem MBPP entsprechend gerechneten Satz von Strukturen ebenfalls als stabil ausgewiesen (s. Abb. (2.19a)). Es sind dies die bcc-Struktur B2-NiAl und die fcc-Struktur $L1_2$ - Ni_3Al . Neben diesen bilden im experimentellen Phasendiagramm (s. Abb. (4.3)) die beiden orthorhombischen Strukturen $D0_{11}$ - NiAl_3 und "Ga₃Pt₅"- Ni_5Al_3 sowie die trigonale $D5_{19}$ - Ni_2Al_3 -Struktur stabile Einzelphasen. Auch diese komplexeren Strukturen wurden mit dem MBPP unter Berücksichtigung der strukturellen Relaxationsmöglichkeiten behandelt. Dabei konnte die Stabilität von $D0_{11}$ - NiAl_3 und $D5_{19}$ - Ni_2Al_3 , im Vergleich mit dem kanonischen Satz verifiziert werden. Lediglich "Ga₃Pt₅"- Ni_5Al_3 liegt in den MBPP-Rechnungen knapp oberhalb der Verbindungslinie zwischen B2-NiAl und $L1_2$ - Ni_3Al . Die behandelten nichtkubischen Strukturen weisen allesamt kein ferromagnetisches Moment auf.

Im direkten Vergleich zum Ni-Fe System fällt die vergleichsweise hohe Ordnungstendenz besonders im Ni-reichen Gebiet auf, welche sich durch betragsmäßig hohe Bildungsenergien der simplen kanonischen Strukturen bemerkbar macht. Die anhand der CEs ermittelten Grundzustandskurven in Ni-Al zeigen für das bcc- und das fcc-Gitter etwas stärkere topo-

logische Übereinstimmung als in Ni-Fe. So ist bei beiden die Dominanz in der Bildungsenergie bei der äquiatomaren Zusammensetzung gemein. Im Gegensatz zum Ni-Fe System ist die Bildungsenergie in Ni-Al besonders auf dem bcc-Gitter nahezu eine symmetrische konkave Funktion bezüglich $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$.

Die im Al-reichen Teil des Phasendiagrammes experimentell stabilen Strukturen mit niedriger Symmetrie deuten sich in den bcc/fcc-Kurven kaum an. Wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt wird, sind in diesem Konzentrationsbereich Leerstellen, ein Freiheitsgrad welcher in den bisherigen CEs unberücksichtigt ist, von entscheidender Bedeutung für das ordnende Verhalten. Die orthorhombische D0_{11} - NiAl_3 -Struktur liegt offenbar im energetischen Übergangsbereich des bcc- und fcc-Gitters.

Offensichtlich wird in der Tetraeder-Näherung die Bildungsenergie im Al-reichen Gebiet überschätzt, da sich in der Pentaeder-Näherung die Bildungsenergie dort erhöht. Durch Berücksichtigung der strukturellen Relaxationen erfährt die Bildungsenergie jedoch wieder eine Absenkung. Bemerkenswert ist auch, dass gerade in der Umgebung $c_{\text{Ni}}=0.625$, also der Stöchiometrie der "Ga₃Pt₅"- Ni_5Al_3 -Struktur, die strukturelle Relaxationsenergie besonders ausgeprägt ist. In diesem Gebiet kreuzen sich auch erneut die bcc- und fcc-Grundzustandskurven. Obwohl also mit dem MBPP die Ni_5Al_3 -Struktur als Grundzustandsstruktur nicht bestätigt werden kann, manifestiert sich der martensitische Übergang in dieser Region doch deutlich in den Eigenschaften der mit den CEs ermittelten Grundzustandslinien.

Der Einfluss von Ferromagnetismus auf die Grundzustandsenergien ist marginal. Lediglich im Ni-reichen Gebiet lassen sich speziell auf dem fcc-Gitter merkliche Abweichungen zwischen der um- und fm-Grundzustandslinie erkennen. Tatsächlich konnten Wolverson und Zunger [200] zeigen, dass in diesem Konzentrationsbereich die Berücksichtigung von Magnetismus durchaus wichtig für die Bestimmung der korrekten Grundzustände auf dem fcc-Gitter ist.

Die geringe magnetische Energie übersetzt sich auch in die Cluster-entwickelten magnetischen Momente (s. Abb. (2.19c)). In der Al-reichen Region bildet sich kein magnetisches Moment aus. Das Moment im Ni-reichen Gebiet fällt zur äquiatomaren Zusammensetzung hin stark ab und ist auf dem fcc-Gitter generell größer als auf dem bcc-Gitter. Auf letzterem zeigen die höheren Cluster-Näherungen eine weitere Reduktion des magnetischen Moments.

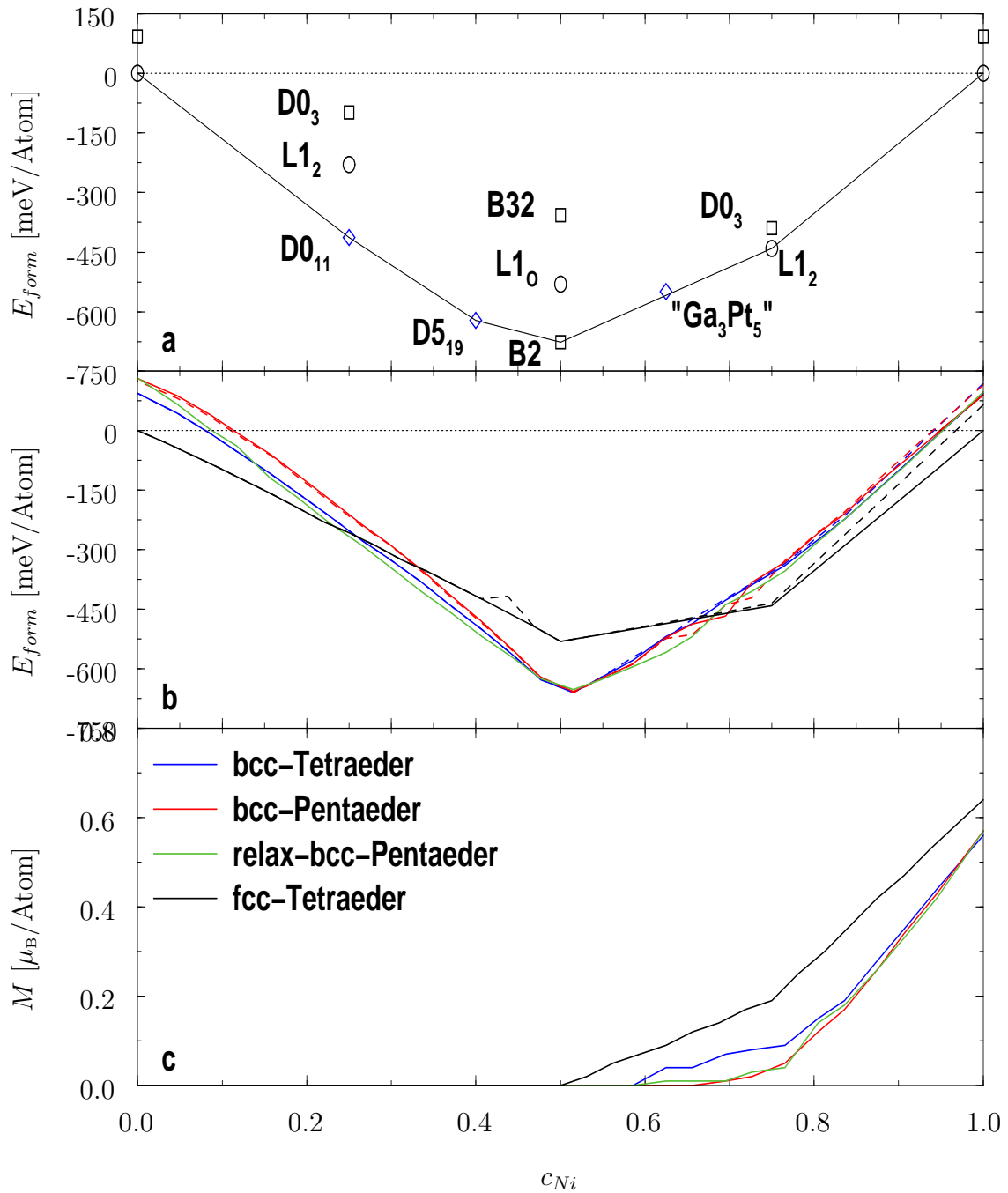


Abbildung 2.19: (a) Bildungsenergien der kanonischen Strukturen im Ni-Al System. (\square) bcc-Strukturen, (\circ) fcc-Strukturen, (\diamond) nichtkubische-Strukturen (experimentell verifiziert). (b) Cluster-entwickelte Bildungsenergien. Durchgezogene Linien: fm-Kurven, Gestrichelte Linien: um-Kurven. (c) Cluster-entwickeltes magnetisches Moment.

2.5.1 B2-NiAl

Obwohl die beiden Elemente Ni und Al im Grundzustand in einer fcc-Struktur koordinieren, repräsentiert die bcc-Struktur B2-NiAl die energetisch günstigste Konfiguration im Ni-Al System. Die Elementarzelle von B2-NiAl weist ein Ni- und ein Al-Atom im NN-Abstand auf. Diese bcc-Struktur lässt sich als zwei ineinander geschachtelte sc-Gitter, jeweils komplett mit Ni- bzw. Al-Atomen besetzt, verstehen.

B2-NiAl ist ein sprödes, unmagnetisches Metall, das eine außergewöhnlich hohe Schmelztemperatur von 1638 °C aufweist. Die B2-Phase geht dabei, ohne zuvor komplett zu entordnen, in die Schmelze über. Ein temperaturgetriebener Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang ist demnach in der Stöchiometrie nicht existent. Einen detaillierten Überblick über die physikalischen und mechanischen Eigenschaften dieser Verbindung bietet [201].

Aus Tab. (2.12) ist ersichtlich, dass Gitterkonstante und Bildungsenergie sehr gut mit dem MBPP in GGA-PBE beschrieben wird. Die vergleichenden LDA-Resultate weisen bis auf die zur FLASTO-Methode¹⁷ gehörenden eine zu stark begünstigte Bildungsenergie in Verbindung mit einer unterschätzten Gitterkonstanten auf. Detailliertere Informationen zum Vergleich der experimentellen mit der errechneten Bildungsenergie finden sich in [203].

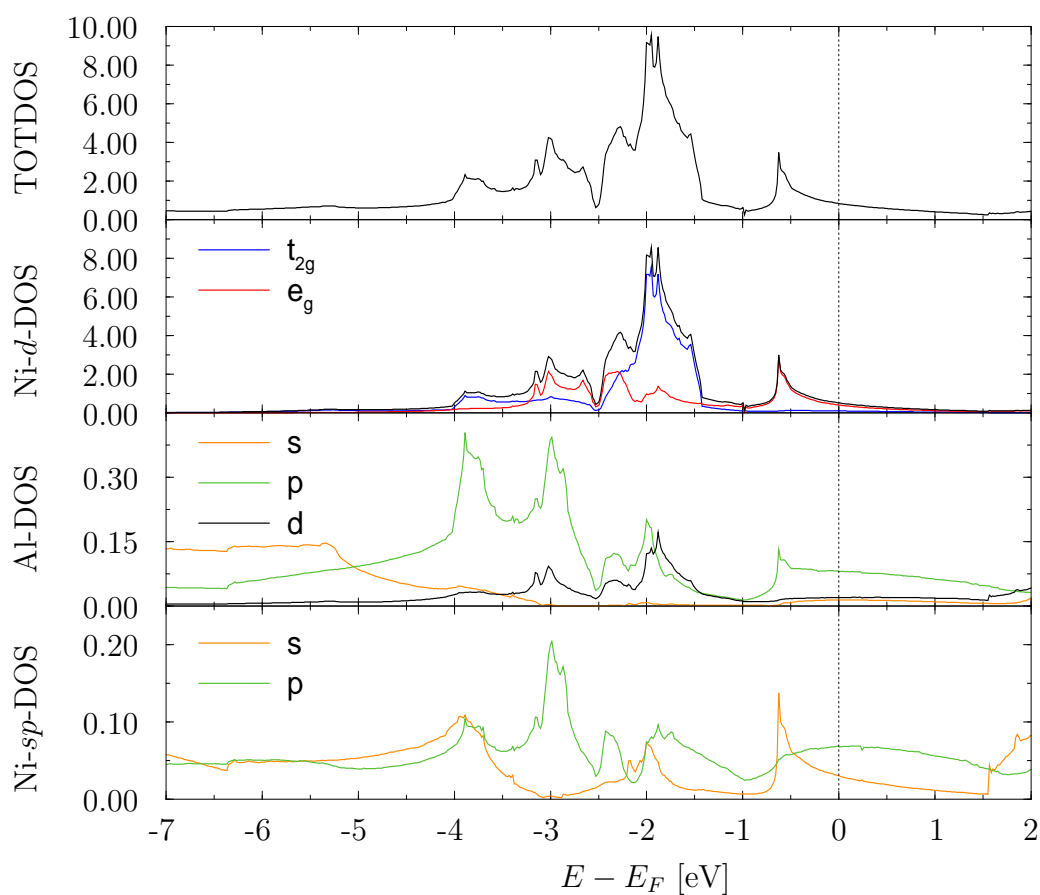
Der metallische Charakter von B2-NiAl wird durch eine Zustandsdichte von 0.84 pro eV bei der Fermi-Energie belegt, allerdings liegt dieser Wert deutlich tiefer als für fcc-Ni. Ein ausgeprägter kovalenter Charakter scheint daher in dieser Verbindung zu existieren. Im Gegensatz zu fcc-Ni ist beim Ni-Atom in B2-NiAl auch eine ausgeprägte Substruktur in dessen *d*-Zuständen zu erkennen (s. Abb. (2.20)). Direkt unterhalb der Fermi-Energie liegt ein deutlicher *e_g*-Peak, auf den ein dominanter *t_{2g}*-Peak mit Schwerpunkt bei 1.75 eV folgt. Der *e_g*-Peak bei 0.5 eV ist markant, jedoch liegt viel *e_g*-Gewicht auch in tieferliegenden Zuständen. Sowohl die *t_{2g}*- als auch die *e_g*-Zustände des Nickels hybridisieren stark mit den *p*-Zuständen des Aluminiums. Offenbar tragen sogar *d*-Zustände des Aluminiums in dieser Konfiguration zur Bindung bei.

Somit scheint B2-NiAl eine besonders effiziente Bindungsstruktur, bestehend aus kovalenten und metallischen Bindungsanteilen, aufzuweisen, woraus eine hohe Kohäsionsenergie resultiert [204,205]. Trotz stattfindender Ladungsüberträge können ionische Bindungsanteile weitgehend ausgeschlossen werden. Die vergleichsweise schwachen Kohäsionsenergien von fcc-Ni und fcc-Al bedingen dann eine außerordentlich hohe negative Bildungsenergie.

¹⁷Diese ist verwandt zur FLAPW-Methode, benutzt aber für den Kristallzwischenbereich einen etwas kleineren Basissatz, bestehend aus Slater-artigen Orbitalen [202].

Methode	a [a.u.]	B [Mbar]	E_{form} [$\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$]
MBPP-PBE	5.476	1.546	-676.8
MBPP-CAPZ	5.360	1.828	-758.1
LMTO-ASA-vBH[165]	5.413	-	-787.7
FLASTO-HL[203]	-	-	-699.6
FLAPW-HL[206]	5.373	-	-818.8
Calphad[207]	-	-	-692.3
Expt. [208,209]	5.442	1.580	-684.1

Tabelle 2.12: Strukturdaten von B2-NiAl.

Abbildung 2.20: Zustandsdichten von B2-NiAl. Einheit: $1/\text{eV}$.

2.6 Fe-Al

Das Schaubild Abb. (2.21) lässt bereits erahnen, dass die Physik des Fe-Al Systems möglicherweise komplexeren Charakter besitzt als die der beiden anderen binären Subsysteme. Die MBPP-Bildungsenergetopologie im Ensemble der kanonischen Strukturen (s. Abb. (2.21a)) ähnelt zwar stark der des Ni-Al Systems, jedoch sind die Werte betragsmäßig etwa halb so groß. Auch im Al-reichen Gebiet von Fe-Al sind komplizierte Strukturen mit vergleichsweise großer Einheitszelle experimentell stabil [210]. Die Symmetriegruppe ist jedoch gegenüber den korrespondierenden Strukturen in Ni-Al weiter reduziert. So lässt sich FeAl_2 wohl durch eine triklone, Fe_2Al_5 durch eine orthorhombische und FeAl_3 wohl anhand einer monoklinen Raumgruppe beschreiben. Wegen der auf der einen Seite zum Teil noch offenen Fragen hinsichtlich der genau zu modellierenden mikroskopischen Struktur [211] und der auf der anderen Seite mitunter sehr großen Einheitszellen [212,213] wurde auf eine MBPP-Behandlung dieser Strukturen in der vorliegenden Arbeit aber verzichtet.

Im Fe-reichen Gebiet ist in der Natur eine $\text{D0}_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ -Struktur stabil. Die angestellten MBPP-Rechnungen in GGA-PBE favorisieren jedoch ein L1_2 -Struktur in dieser Stöchiometrie. Auf diese Problematik wird in dem Abschnitt 2.6.2 gesondert eingegangen.

Die Grundzustandslinien in Abb. (2.21b) weisen bezüglich des Einfluss des Magnetismus kein solch eindeutiges Verhalten wie in Ni-Fe (dominanter Einfluss) und Ni-Al (vernachlässigbarer Einfluss) auf. Im Gegensatz zum Ni-Al System ist auch in der Al-reichen Region ein magnetisches Moment präsent. Dieses wächst dann ab der äquiatomaren Zusammensetzung mit zunehmenden Fe-Gehalt stärker an. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten auf dem bcc-Gitter, wobei die höheren Cluster-Näherungen den Ferromagnetismus in diesem Fall weiter begünstigen.

Zu erkennen ist auch, dass anders als bei Ni-Fe und Ni-Al die Grundzustandsenergien der Konfigurationen auf dem fcc- und dem bcc-Gitter über einen weiten Konzentrationsbereich sehr eng beieinanderliegen. Erst infolge der Berücksichtigung der strukturellen Relaxationen wird im Al-reichen Gebiet die bcc-Bildungsenergie, im Vergleich zu Ni-Al etwas überraschend, stark abgesenkt.

Ein weiteres sich abhebendes Detail sind die doch vergleichsweise großen energetischen Differenzen zwischen den verschiedenen bcc-CE-Beschreibungen bei der äquiatomaren Zusammensetzung. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eben das sich stark ändernde magnetische Verhalten in dieser Umgebung sein. Die DFT-Problematik nahe $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ wird unter anderem Gegenstand des nächsten Abschnitts sein.

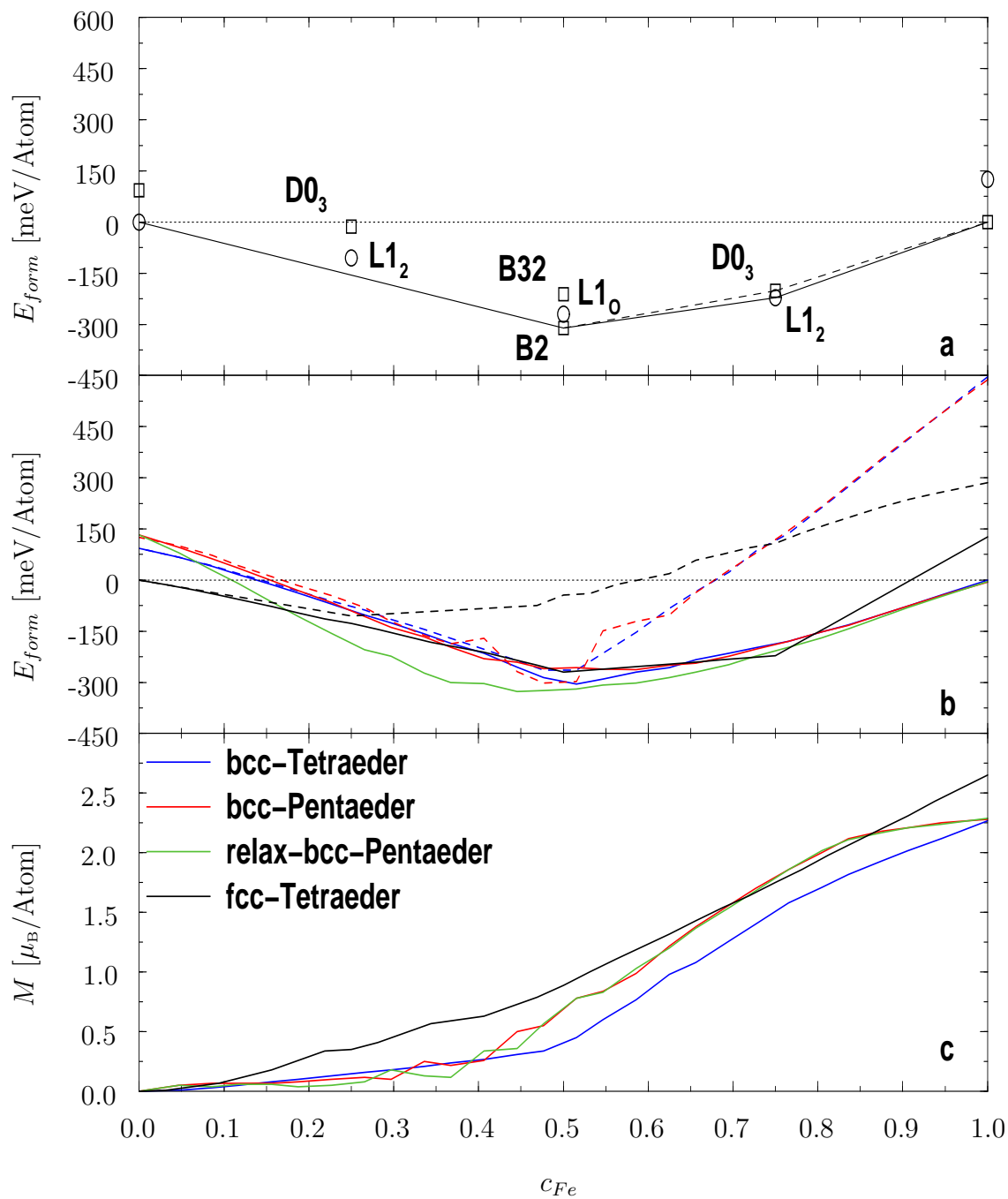


Abbildung 2.21: (a) Bildungsenergien der kanonischen Strukturen im Fe-Al System. (\square) bcc-Strukturen, (\circ) fcc-Strukturen. (b) Cluster-entwickelte Bildungsenergien. Durchgezogene Linien: fm-Kurven, Gestrichelte Linien: um-Kurven. (c) Cluster-entwickeltes magnetisches Moment.

2.6.1 B2-FeAl

Genau wie im Ni-Al System weist auch im Fe-Al System eine B2-Struktur bei der äquia-tomaren Zusammensetzung die günstigste negative Bildungsenergie unter den geordneten Strukturen auf. Obwohl es immer noch fragwürdig ist, ob sich die geordnete B2-Struktur im Grundzustand in der exakten Stöchiometrie experimentell stabilisieren lässt, ist die B2-Phase nichtsdestotrotz die dominante Phase im Fe-Al System (s.a. Abb. (4.15) in Kapitel 4.2.3).

Ebenso wie B2-NiAl hat auch B2-FeAl metallischen Charakter, zeigt zusätzlich aber eine deutlich höhere Duktilität als B2-NiAl [214]. Das Entordnungsverhalten kurz vor dem Erreichen der Schmelztemperatur von 1232 °C ist komplexer als im Fall von NiAl, ein direkter Ordnungs-Unordnungsübergang ist zwar vorhanden, jedoch lediglich weit abseits der Stöchiometrie im Fe-reichen Gebiet.

Alle ferromagnetischen $3d$ -Übergangselemente bilden mit Al eine stabile B2-Struktur. Jedoch zeigen geordnetes B2-CoAl und geordnetes B2-NiAl weder im Experiment noch in ab-initio DFT-Rechnungen ein resultierendes magnetisches Moment (s. [215] und dortige Zitate). Die Situation für B2-FeAl ist nun sowohl experimentell als auch theoretisch ausgesprochen delikate und kompliziert [187].

Wie bereits angemerkt, ist es experimentell äußerst schwierig, B2-FeAl Proben mit stöchiometrischer Zusammensetzung zu präparieren [216]. Nach einer kritischen Begutachtung der vorliegenden experimentellen Daten von Caskey *et al.* [217] zeigt vollständig geordnetes B2-FeAl jedoch bis hinunter zu 1 K kein resultierendes magnetisches Moment. Bei der äquia-tomaren Zusammensetzung scheint im Experiment in FeAl ein Curie-Weiss-artiger Paramagnetismus vorzuherrschen [218], welcher die Existenz ungeordneter endlicher lokaler Momente bedingt. Auf der anderen Seite ist es nur eingeschränkt möglich, die atomistische Struktur von nachgewiesen stabilem Fe-reichen B2-FeAl ab-initio zu modellieren [187,222, 223].

Experimentell bestätigt ist eine komplexe Konkurrenz zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer WW im Phasenbereich zwischen $D0_3$ -Fe₃Al und B2-FeAl. Anhand zurückliegender Experimente [224,225] scheint die in dieser Region vorherrschende magnetische Struktur bei tiefen Temperaturen am besten durch Spinglasmodelle [226] beschrieben werden zu können. Die Temperatur des Einfrierens der lokalen Momente sollte demnach bei ca. 90 K liegen. Desweiteren wurden in aktuellen Messungen in diesem Konzentrationsbereich inkommensurable Spindichtewellen entdeckt [227], die auch noch weit oberhalb dieser Einfriertemperatur nachweisbar sind.

Method	Ord.	a [a.u.]	B [MBar]	E_{form} [$\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$]	M_{tot} [$\frac{\mu_B}{\text{Atom}}$]	M_{Fe} [μ_B]	M_{Al} [μ_B]
MBPP-PBE	um	5.427	1.762	-288.7			
	fm	5.441	1.550	-311.3	0.73	0.78	-0.04
	afmI	5.441	1.454	-300.5	0.00	± 0.85	0.00
	afmII	5.456	-	-299.9	0.00	± 1.20	0.00
MBPP-CAPZ	um	5.322	2.029	-429.6			
	fm	5.331	1.978	-439.8	0.67	0.69	-0.02
	afmI	5.325	2.018	-431.5	0.00	± 0.53	0.00
	afmII	5.357	-	-425.9	0.00	± 0.26	0.00
FLASTO-HL[219]	fm	5.330	-	-424.9	-	0.65	-
LMTO-ASA-vBH (SOC)[220]	fm	$a_{expt.}$	-	-	0.85	0.74	-0.11
ASW-LDA[186]	fm	5.398	1.900	-	-	0.70	< -0.05
ASW-LDA[186]	afmI	5.398	1.900	-	-	± 0.40	0.00
FLAPW-PBE[170]	um	5.442	-	-			
FLAPW-PBE[170]	fm	5.461	-	-	0.73	-	-
Expt.[210,221]	?	5.496	1.520	-260.1	?		

Tabelle 2.13: Strukturdaten von B2-FeAl. Das Kürzel 'SOC' bei [220] bedeutet, dass die Spin-Bahn-Kopplung in diesen Rechnungen mitberücksichtigt wurde.

Nach Sato und Arrott [228] soll im Fe-reichen Gebiet der ferromagnetischen NN-FeFe-WW eine antiferromagnetische WW, beruhend auf einem Superaustauschmechanismus zwischen zwei Fe-Atomen in den Kubusecken und einem Al-Atom im Zentrum des Kubus entlang der Raumdiagonalen im bcc-Kristall, entgegenwirken.

In Tab. (2.13) sind die Ergebnisse der MBPP-Rechnungen und vergleichende Literaturwerte zu vollständig geordnetem B2-FeAl angegeben. Sowohl in LDA als auch GGA wird die ferromagnetische Ordnung als stabil im Grundzustand ausgewiesen. In sämtlichen Rechnungen stellt dieser Zustand beim genauen Hinsehen den eines Ferrimagneten dar, da die Al-Momente ein geringfügig antiferromagnetisches Moment tragen. Die zwei zusätzlich behandelten antiferromagnetischen Strukturen, afmI und afmII, besitzen eine unwesentlich ungünstigere Bildungsenergie. In der afmI-Struktur ist das sc-Fe-Untergitter in antiferromagnetisch gekoppelte monoatomare Ebenen in [100]-Richtung unterteilt.

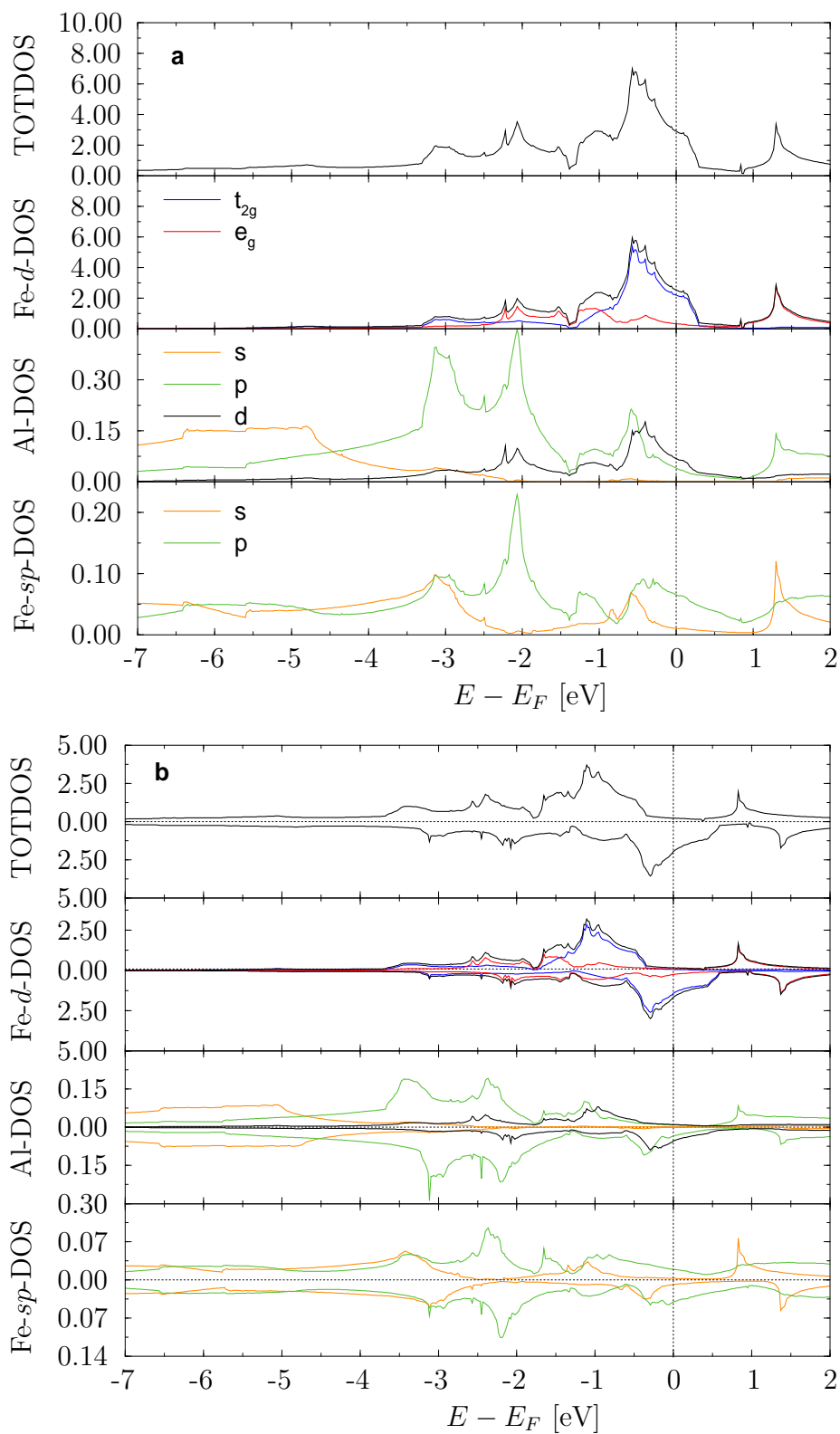


Abbildung 2.22: Zustandsdichten von (a) um- und (b) fm-B2-FeAl. Einheit: $1/\text{eV}$.

In der afmII-Struktur ist eine solche antiferromagnetische Ordnung in [110]-Richtung, ebenfalls auf dem sc-Fe-Untergitter, ausgebildet.

Für die afmII-Struktur kann kein Kompressionsmodul angegeben werden, da diese Struktur generell bei Verkleinerung der Gitterkonstante, kurz vor Erreichen des diesbezüglich erwarteten Gleichgewichtswerts, instabil wird. Daher ist die in Tab. (2.13) jeweils angegebene Gitterkonstante auch als Grenzwert zu verstehen.

Die Struktur, bei der sämtliche NN-Fe-Atome antiferromagnetisch gekoppelt sind, also Unterteilung des sc-Fe-Untergitters in zwei simple ineinandergeschachtelte fcc-Gitter, lies sich in den aktuellen Rechnungen, wie auch bereits bei Moruzzi und Marcus [186], nicht stabilisieren. Eine solche magnetische Ordnung würde den Superaustauschmechanismus nach [228] in einfachster Weise strukturell abbilden.

Die LDA- und GGA-Rechnungen differieren bezüglich der Hierarchie der magnetischen Momente. Während in LDA die lokalen Momente in den afm-Strukturen unterhalb dem im fm-Fall liegen, ist es in GGA gerade umgekehrt. Alle weiteren überprüfbaren Strukturdaten begünstigen im Vergleich zum Experiment die GGA-Rechnungen. Sowohl Gitterkonstante als auch Kompressionsmodul liegen dort näher an den experimentellen Werten. Speziell könnte dort die bessere Übereinstimmung des fm-Kompressionsmoduls mit dem experimentellen Wert eventuell ein Indiz auf einen tatsächlich vorliegenden Magnetismus sein.

Dramatisch sind jedoch die Unterschiede in den Bildungsenergien zwischen LDA und GGA. Während das GGA-Resultat noch 20% negativ zu hoch gegenüber dem Experiment ausfällt, liegt der LDA-Wert schon knapp 70% negativ zu hoch im Vergleich zum experimentellen Wert.

In Abb. (2.22) sind die Zustandsdichten von B2-FeAl im unmagnetischen und ferromagnetischen Grenzfall dargestellt. Auf den ersten Blick ist die starke topologische Ähnlichkeit zur Zustandsdichte von B2-NiAl (Abb. (2.20)) zu erkennen. Es scheint, dass die beiden restricted-Zustandsdichten sich durch einen sogenannten *rigid-band shift*, also eine simple Verschiebung der Fermi-Energie, nahezu ineinander überführen lassen. Während in B2-NiAl jedoch das d -Band fast komplett gefüllt ist und die Fermi-Energie im weit auslaufenden e_g -Peak liegt, befindet sich die Fermi-Energie in B2-FeAl nahezu im Zentrum des d -Bandes, und dort in der oberen Schulter des dominanten t_{2g} -Peaks. Demzufolge ist auch die Zustandsdichte mit 2.9 pro eV vergleichsweise hoch.

Obwohl offenbar auch die nahezu gleichen Hybridisierungsstrukturen wie in B2-NiAl zu erkennen sind, liegen diese im Fall von B2-FeAl jetzt zum Teil über der Fermi-Energie. Hierzu passt, dass die Bildungsenergie von B2-FeAl im Vergleich zu B2-NiAl betragsmäßig

weitaus kleiner ausfällt. Dies liegt jedoch auch in der ebenfalls äußerst hohen Kohäsionsenergie von fm-bcc-Fe begründet.

Wegen der hohen Zustandsdichte bei der Fermi-Energie ist B2-FeAl im Rahmen der Stoner-Theorie instabil gegenüber der Ausbildung einer ferromagnetischen Ordnung, da das Stoner-Kriterium $D_F I = 2.9 \cdot \frac{1}{\text{eV}} \cdot 0.46 \text{ eV} = 1.33 > 1$ erfüllt ist. Die resultierende ferromagnetische Zustandsdichte (s. Abb. (2.22a)) kennzeichnet fm-B2-FeAl als schwachen Ferromagneten, das spin-up- d -Band ist lediglich bezüglich der t_{2g} -Zustände komplett gefüllt.

2.6.1.1 LDA+U-Rechnungen

B2-FeAl besitzt ebenso wie B2-NiAl metallischen Charakter, jedoch sind in beiden Verbindungen stark kovalente Anteile in der Bindungsstruktur auszumachen [205]. Außerdem weist die $3d$ -Zustandsdichte, etwa im Gegensatz zu NiFe-Verbindungen, eine signifikante Peak-Struktur mit mehr oder weniger getrenntem t_{2g}/e_g -Charakter auf. Dies sind Hinweise auf eine Konkurrenz von lokalem und itinerantem Charakter in der Elektronenstruktur dieser Aluminidsysteme. Die bisher getätigten DFT-Rechnungen in LDA/GGA können unter diesem Gesichtspunkt als Annäherung der Problemstellung von einem eher delokalisierten Grenzfall interpretiert werden, da die Schwächen der LDA meist gerade bei erhöhtem Lokalisierungsgrad und damit oft verbundener stärkerer Korrelation der Elektronen hervortreten. Die bereits im Theorieteil vorgestellte LDA+U-Methode liefert dagegen gerade im Grenzfall starker Korrelationen gute Ergebnisse.

Aufgrund des diffizilen magnetischen Verhaltens von B2-FeAl und der weiterhin bestehenden experimentellen Unklarheiten diesbezüglich macht es daher Sinn, diese Struktur auch mit diesem neueren Verfahren zu behandeln, auch wenn sich die tatsächliche Physik wohl im extrem schwierig handzuhabenden lokalen/itineranten Zwischenbereich abspielen wird. LDA+U-Rechnungen für B2-FeAl wurden bereits von Mohn *et al.* [137] mit der FLAPW-Methode und von Petukhov *et al.* [111] mit der LMTO-ASA-Methode durchgeführt. Es ist jedoch zu vermuten, dass die FLAPW-Rechnungen mit einem für diese Belange fehlerhaften Programmteil getätigt wurden [229], was eine weitere Motivation für eine erneute full-potential-Behandlung dieser Problemstellung war.

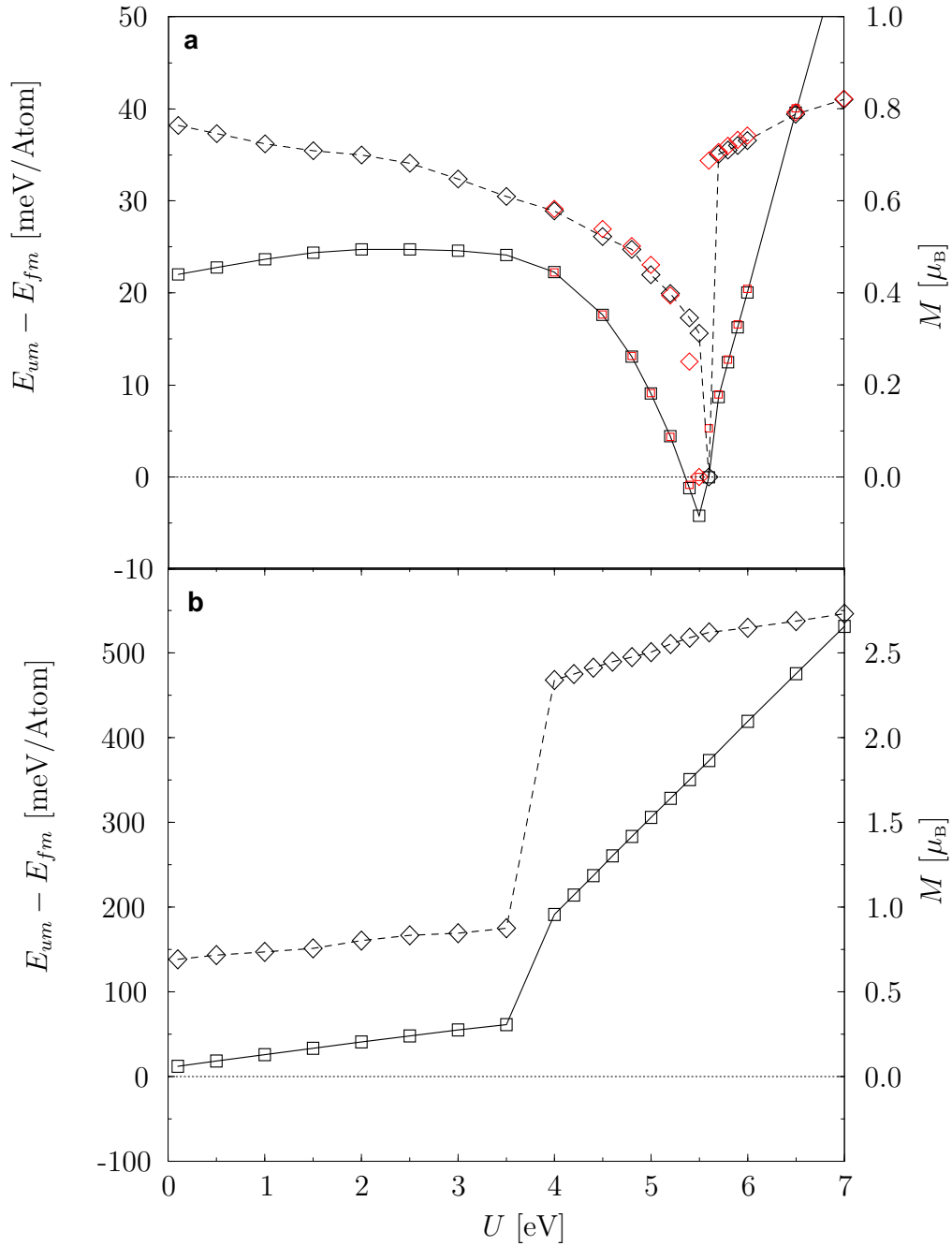


Abbildung 2.23: Energiedifferenz zwischen um- und fm-B2-FeAl sowie das jeweilige magnetische Moment für den fm-Fall in Abhängigkeit von U . (\square) Energiedifferenz, (\diamond) magnetisches Moment. Schwarze Symbole: 24 Ryd Abschneideenergie, 20 Chadi/Cohen-Unterteilungen. Rote Symbole: 40 Ryd Abschneideenergie, 30 Chadi/Cohen-Unterteilungen. (a) AMF-Darstellung, (b) FLL-Darstellung.

Die Rechnungen in LDA+U mit dem MBPP erfordern als Input einen Abschneideradius $r_{cut}^{Fe,U}$ für die als lokalisiert betrachteten $3d$ -Zustände des Eisens (s. Kapitel 1.5.3.3). Dieser wurde definiert als der Radius, der für die lokalisierten Orbitale gerade eine Besetzung mit 6 d -Elektronen bedingt¹⁸. In B2-FeAl wurde so $r_{cut}^{Fe,U}=2.1$ a.u. gefunden. Der Abschneideradius $r_{cut}^{Fe,d}$ für die lokalisierten d -Funktionen in der Basis wurde auf den gleichen Wert gesetzt.

Die Energiedifferenz zwischen der um- und fm-Behandlung sowie das magnetische Moment in letzterem Fall sind in Abhängigkeit von U in Abb. (2.23) dargestellt. Die Schaubilder zeigen die Resultate aus LDA+U-Rechnung in der AMF- und FLL-Darstellung bei der experimentellen Gitterkonstante $a_{expt}=5.496$ a.u..

Deutlich ist der qualitative Unterschied zwischen diesen beiden LDA+U-Darstellungen für B2-FeAl zu erkennen. Während sich in der AMF-Version eine mögliche Stabilisierung von um-B2-FeAl für ein schmales U -Intervall [5.4,5.6] andeutet, kann in der FLL-Version die unmagnetische Konfiguration grundsätzlich nicht stabilisiert werden.

Die Abb. (2.24) zeigt die Bindungsladungsdichte in B2-FeAl im Rahmen einer reinen unrestricted-LDA-Rechnung. In Kernnähe ist deutlich ein Elektronentransfer von den e_g -Orbitalen des Eisens zu dessen t_{2g} -Orbitalen zu erkennen. Im Kristallzwischenbereich finden sich bindende Regionen sowohl in NN-, noch ausgeprägter jedoch in NNN-Richtung, dort wo das nächste Fe-Atom sitzt. Zu sehen ist auch die von den Al-Atomen abgezogene Elektronendichte.

In Abb. (2.25) ist jetzt ein Differenzplot zwischen der LDA- und einer LDA+U-Rechnung für $U=5.4$ eV gezeigt. In erster Linie ist für die t_{2g} -Zustände eine Erhöhung der Elektronendichte und für die e_g -Zustände eine Absenkung derselben durch Hinzunahme des Hubbard U auszumachen.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden LDA+U-Versionen manifestiert sich in der Beschreibung des magnetischen Moments. Zwar existiert in beiden Darstellungen eine high-spin-Phase, jedoch *sinkt* bis zum Erreichen dieser Phase das Moment in der AMF-Version, *steigt* dagegen in der FLL-Version. Zur Klärung dieses Sachverhalts kann nach [111] die Stoner-Theorie im Rahmen von LDA+U herangezogen werden.

Demnach regeln sowohl D_F , die Zustandsdichte an der Fermi-Energie, als auch das Stoner I die ferromagnetischen Tendenzen in einem Metall.

¹⁸Der so gefundene Wert war nahezu konstant für reine LDA- und LDA+U-Rechnungen mit variablem Hubbard U .

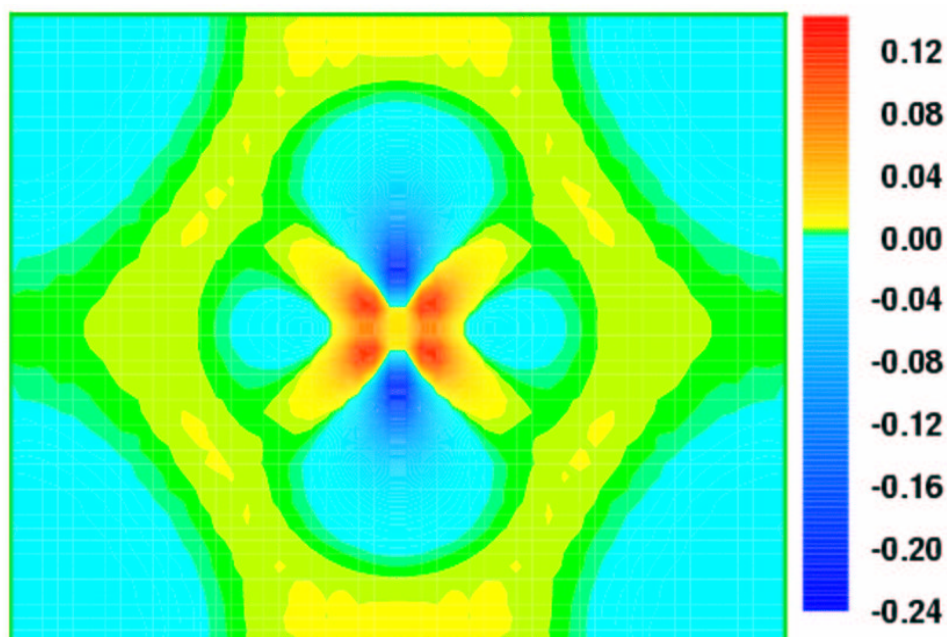


Abbildung 2.24: Bindungselektronendichte von um-B2-FeAl in der (110)-Ebene. Die Atome sind in den Ecken (Al) sowie im Zentrum (Fe) des Bildes platziert. x-Richtung: [110], y-Richtung: [001]. Farbskala in Elektronen/(a.u.)³.

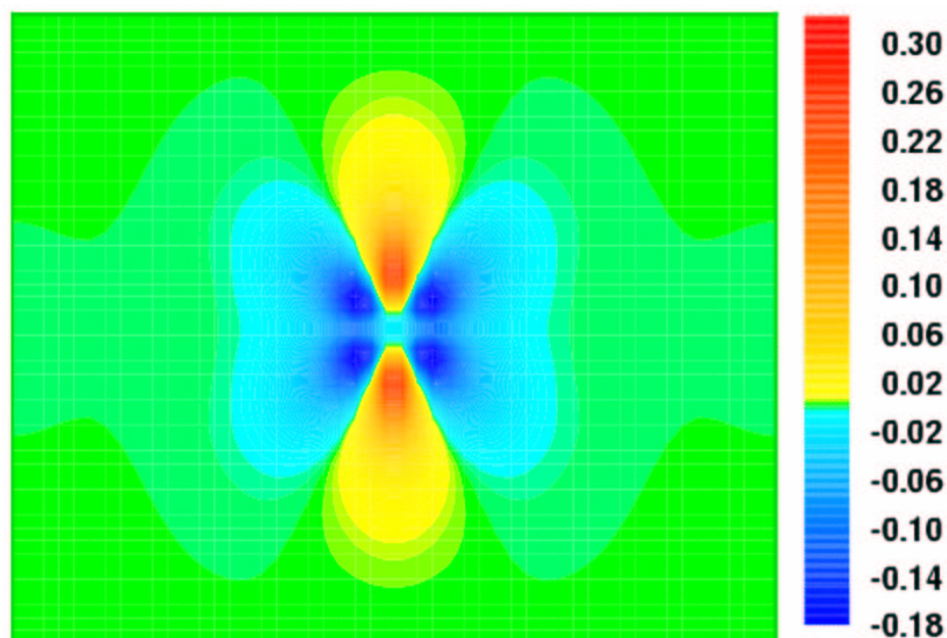


Abbildung 2.25: Differenz der Valenzelektronendichte zwischen reiner LDA- und LDA+ U^{AMF} -Rechnung für $U=5.4$ eV (um) in der (110)-Ebene. Achsenrichtungen und Einheit wie oben.

Sämtliche LDA+U-Darstellungen haben zur Folge, dass unbesetzte Zustände energetisch angehoben und besetzte Zustände energetisch abgesenkt werden. Demzufolge werden die Bänder, die direkt die Fermi-Energie schneiden, verbreitert. Es kann daher sein, dass durch diese Verschiebungen D_F in LDA+U-Rechnungen für Metalle reduziert wird.

Da das Stoner I nach (1.77) direkt von der Magnetisierung abhängt und diese eben durch die LDA+U-Terme modifiziert wird, erfährt neben D_F auch I eine Änderung in LDA+U. In [111] wurde diese Änderung hergeleitet. Sie schreibt sich für den hier interessierenden Fall kubischer Symmetrie als

$$\Delta I^{FLL} = \frac{1}{5}(U - J) \quad , \quad \Delta I^{AMF} = \frac{5}{24} \left(\frac{D_F^{e_g} - D_F^{t_{2g}}}{D_F} \right)^2 (U - J) \quad , \quad (2.13)$$

wobei $D_F^{e_g}, D_F^{t_{2g}}$ die e_g, t_{2g} -Zustandsdichten an der Fermi-Energie sind. Obwohl beide Variationen (2.13) generell positiv ausfallen, besteht aufgrund des D -abhängigen Vorfaktors in ΔI^{AMF} die Möglichkeit, dass eine effektive Reduzierung von D_F nicht von dem gesamten neuen I^{AMF} ausgeglichen werden kann, um die Erfüllung des Stoner-Kriteriums in B2-FeAl allgemein zu gewährleisten. Somit besteht also tatsächlich in LDA+U^{AMF} die Möglichkeit der Stabilisierung des unmagnetischen Zustands. Nicht jedoch in der FLL-Version, da ΔI^{FLL} bei wachsendem U wohl meist groß genug ist, um eine Reduzierung in D_F auszugleichen. Dieser Sachverhalt deckt sich mit den Resultaten der MBPP-Rechnungen (s. Abb. (2.23)).

In Abb. (2.26) und Abb. (2.27) sind die Auswirkungen der LDA+U^{AMF}-Behandlung von B2-FeAl speziell auf die d -Zustände¹⁹ des Eisenatoms verdeutlicht. Klar ist in Abb. (2.26) zu erkennen, wie sich unter der Einwirkung des Hubbard U der oberhalb der Fermi-Energie liegende e_g -Peak zu höheren Energien verschiebt und das in LDA relative Breite e_g -Band unterhalb der Fermi-Energie bei hohem U in hauptsächlich einen prägnanten Peak nahe der Fermi-Energie kondensiert. Dies weist auf eine effektive Lokalisierung der e_g -Elektronen hin.

Auch die Breite des dominanten Peaks an und unterhalb der Fermi-Energie von etwa 1.6 eV in reiner LDA ist auf 1 eV bei $U=5.4$ eV verringert. Letzteres kann ebenfalls als erwartete stärkere Lokalisierung interpretiert werden. Dieser dominante Peak bestand in LDA ursprünglich aus einem zentralen t_{2g} -Subpeak, einer t_{2g} -Schulter an der Fermi-Energie und einem kleineren Subpeak mit gemischtem t_{2g}/e_g -Charakter bei 1 eV unterhalb der Fermi-Energie.

¹⁹In diesen Rechnungen wurde als Kugelradius $r_{DOS}^{Fe} = r_{cut}^{Fe,U} = 2.1$ a.u. gewählt.

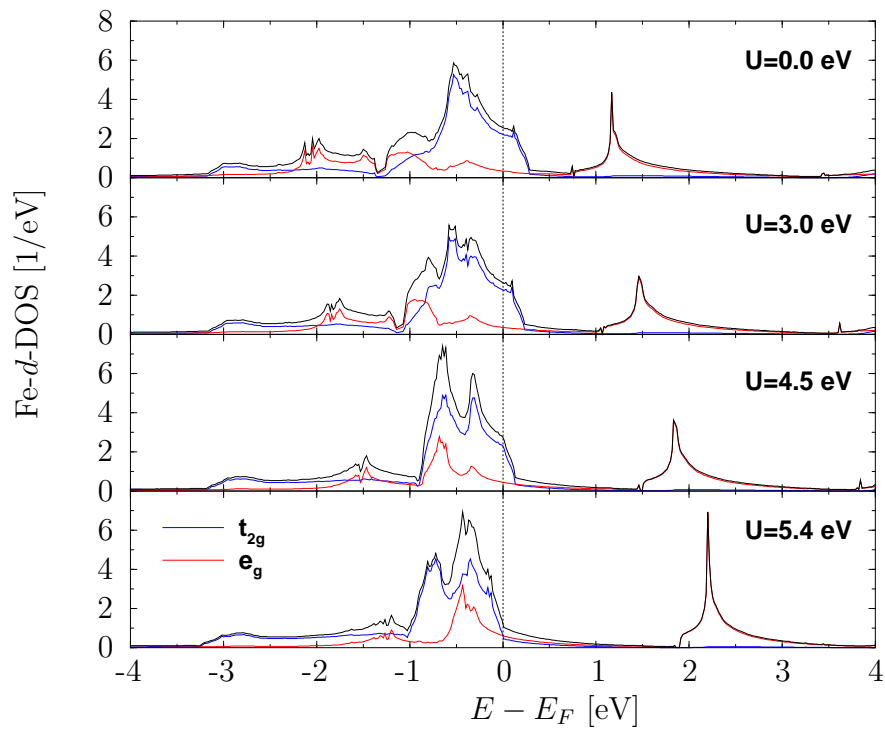


Abbildung 2.26: Lokale d -Zustandsdichte von Fe in um -B2-FeAl in Abhängigkeit von U .

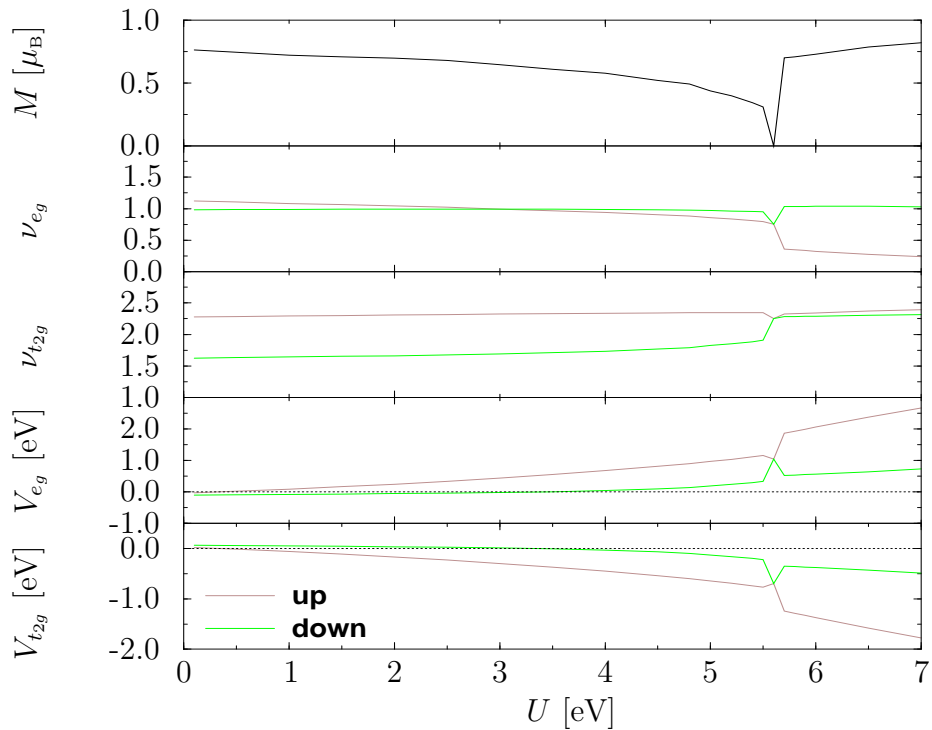


Abbildung 2.27: Zum Verhalten der Fe- d -Zustände in fm -B2-FeAl.

In LDA+U bei $U=5.4$ eV besitzt nun der kleinere Subpeak nahezu vollständig t_{2g} -Charakter, und der zentrale Peak weist sowohl t_{2g} - als auch e_g -Gewicht auf. Die t_{2g} -Schulter ist komplett unterhalb die Fermi-Energie verschoben und die d -Zustandsdichte D_F^d an der Fermi-Energie somit tatsächlich deutlich reduziert worden²⁰.

In Abb. (2.27) kann man das magnetische Moment, die spinaufgelösten d -Besetzungen und das zugeordnete orbitale Potenzial (1.108) in Abhängigkeit von U verfolgen. Wiederum deutlich zu erkennen ist dabei, dass das magnetische Moment für $U < 5.4$ eV nahezu ausschließlich von der Polarisierung der t_{2g} -Zustände herrührt. Die e_g -Zustände sind in diesem U -Bereich fast konstant mit einem Elektron pro Spinkanal gefüllt. Besagtes Moment wird mit wachsendem U zerstört, und oberhalb $U=5.4$ eV ist eine neue fm-Phase rechnerisch stabil, in der die Polarisierung jetzt in den e_g -Zuständen liegt. Zu diesem Zweck ist offensichtlich negative Ladung von den e_g - in die t_{2g} -Zustände transferiert worden. Bei großem U sind demnach die e_g -Zustände, deren Ausrichtung ja das sc-Fe-Untergitter definiert, hauptsächlich mit einem spin-up-Elektron besetzt. Dieses ist in Analogie zum simplen Einband-Hubbard-Modell verständlich, da dort für große U -Werte infolge der hohen Coulomb-Abstoßung ebenfalls Einfachbesetzung vorliegt. Dass die t_{2g} -Zustände nicht diesem einfachen Modell folgen, ist aufgrund der direkten Ankopplung an die Al-Zustände einzusehen.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch im Verlauf der orbitalen Potenziale wider. Das Kristallfeld ändert sich derart, dass das e_g -Potenzial mit steigendem U zunehmend abstoßend, das t_{2g} -Potenzial zunehmend attraktiv erscheint.

Ob nun um-B2-FeAl tatsächlich in LDA+U^{AMF} stabil ist, lässt sich anhand der MBPP-Rechnungen nicht mit Sicherheit sagen. Die hierfür günstige Energiedifferenz ist in den Rechnungen mit den herkömmlich ausreichenden Konvergenzparametern (24 Ryd Abschneideenergie für die ebenen Wellen, 20 Chadi/Cohen-Unterteilungen für das k-Raum-Netz) recht deutlich zu sehen. Jedoch sind die Rechnungen gerade in der Umgebung des verschwindenden magnetischen Moments äußerst sensibel hinsichtlich der Güte der Konvergenzparameter. In Rechnungen mit höheren Konvergenzparametern (s. Abb. (2.23)) ist bei $U=5.5$ eV das magnetische Moment bereits verschwunden, und der günstige Energieunterschied für $U=5.4$ eV ist auf knapp $1 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ geschrumpft. Es ist schwer, eine solch geringe Energiedifferenz in Anbetracht der endlichen Genauigkeit von DFT-Rechnungen zu bewerten.

²⁰Eine solche Verschiebung lässt sich außer in LDA+U auch in einer tight-binding-Parametrisierung erreichen [230], in der die Rolle des U von einem Fe- t_{2g} on-site TB-Parameter übernommen wird.

In diesem Zusammenhang ist auch Abb. (2.28) interessant. Dort ist anhand der Bindungskurven von B2-FeAl zu sehen, dass tatsächlich die fm-Struktur, auch für $U=5.4$ eV, bei der *theoretischen* Gleichgewichtsgitterkonstante in den Rechnungen stabil ist.

In diesem Zusammenhang wird von Petukhov *et al.* [111] argumentiert, dass ein möglicherweise unterdrückter Ferromagnetismus in B2-FeAl ohnehin nicht durch LDA+U nahegelegte Kristallfeldeffekte bedingt ist, sondern kritische Spinfluktuation ursächlich hierfür sind. Solche kritischen Fluktuationen in der Elektronenstruktur, welche als Vielteilcheneffekte in einer Renormierung der effektiven Masse der Elektronen resultieren, können jedoch im Rahmen der statischen LDA- und LDA+U-Behandlung nicht berücksichtigt werden. Diese dynamischen Fluktuationen sollen bei gleichem D_F lediglich das Stoner I reduzieren und somit das Stoner-Kriterium unterlaufen. In DMFT-Rechnungen mit einem erheblich kleinerem U von 2 eV, konnte von den Autoren dann auch um-B2-FeAl stabilisiert werden. Da auch (LDA+)DMFT-Rechnungen weiterhin noch kritische physikalische Näherungen beinhalten, sind auch von experimenteller Seite, etwa durch Photoemissionsmessungen, weitere Daten erforderlich, um mehr Licht in die B2-FeAl-Problematik zu bringen.

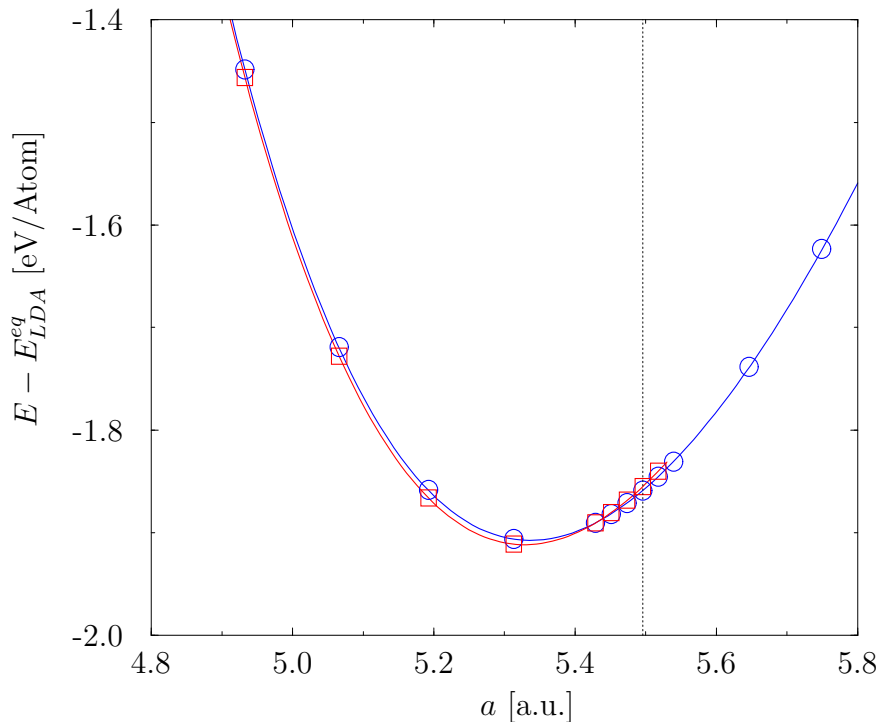


Abbildung 2.28: Bindungskurven von B2-FeAl für $U=5.4$ eV. Blaue Kurve: um-Struktur, rote Kurve: fm-Struktur. Gestrichelt: experimentelle Gitterkonstante.

2.6.2 Fe₃Al

Das Fe-Al System weist anscheinend eine äußerst delikate Elektronenstruktur auf. Dies kündigt sich bereits durch die LDA/GGA-Unterschiede für elementares Fe (s. Kapitel 2.2.2.1) an, welche sich zudem in deutlichen Differenzen in der Bestimmung der Leerstellenbildungsenergie manifestieren [231]. Offensichtlich wird es dann anhand des weiterhin unklaren magnetischen Verhaltens bei der äquiatomaren Zusammensetzung, was Gegenstand des letzten Abschnittes war. Ein weiteres Indiz sind die Schwierigkeiten in der Identifizierung des magnetischen Verhaltens von Fe-Störstellen in fcc-Al. Experimentell findet sich kein magnetisches Moment für die Fe-Atome [232]. In DFT-Rechnungen verschwindet das magnetische Moment des Eisen erst infolge der starken lokalen Relaxationen um die Störstelle [233]. Dieses Resultat ist jedoch sehr sensibel hinsichtlich der verwendeten Gitterkonstante (experimentell oder theoretisch bestimmt) für das Störstellensystem [234]. Spinfluktuationen und möglicherweise eine hohe Kondo-Temperatur sind daher nicht komplett ausgeschlossen.

Die experimentell stabilen homogenen Phasen in der Fe-reichen Region sind mit wachsendem Fe-Gehalt B2-FeAl, D0₃-Fe₃Al und A2-Fe. Wie bereits bemerkt, geben im Gebiet zwischen äquiatomarer Zusammensetzung und der Fe₃Al-Stöchiometrie stark konkurrierende fm- und afm-WWn Anlass zu einer komplexen magnetischen Ordnung. Es stellt sich zudem die Frage, ob nicht auch die D0₃-Fe₃Al-Phase, eingerahmt durch die DFT-Problemgebiete B2-FeAl und A2-Fe, ebenfalls DFT-Eigentümlichkeiten zeigt. Die positive Antwort hierauf gibt bereits das Schaubild (2.21), welches in GGA-PBE die auf dem fcc-Gitter ordnende L1₂-Struktur gegenüber der in der Natur stabilen D0₃-Struktur energetisch begünstigt. Diese offensichtliche Fehlbeschreibung wurde im Weiteren noch genauer untersucht.

Hohe Zugfestigkeit und hohe Korrosionsbeständigkeit, gepaart mit einer geringen Dichte, zeichnen geordnetes Fe₃Al als einen vielversprechenden Werkstoff aus. Aufgrund der hohen magnetischen Permeabilität der Fe₃Al-Legierung ist es ebenso interessant für weichmagnetische Anwendungen. Wie FeAl hat auch Fe₃Al metallischen Charakter.

In der Reihe der fm-3d-Aluminidsysteme findet man eine direkte Konkurrenz zwischen bcc- und dichtgepackten-Strukturen in der Stöchiometrie TM₃Al. In Ni-Al ist eine L1₂-Struktur stabil (s. Abb. (2.19a)), das Co-Al System weist keine stabile geordnete Struktur bei dieser Zusammensetzung auf [235], es existiert im Grundzustand eine Mischphase aus B2-CoAl und hcp-Co. In Fe-Al ist die bcc-Struktur D0₃-Fe₃Al stabil. Eine mögliche energetische Konkurrenz zwischen D0₃ und L1₂ im Fe-Al System scheint daher schon unter diesem Gesichtspunkt untersuchenswert.

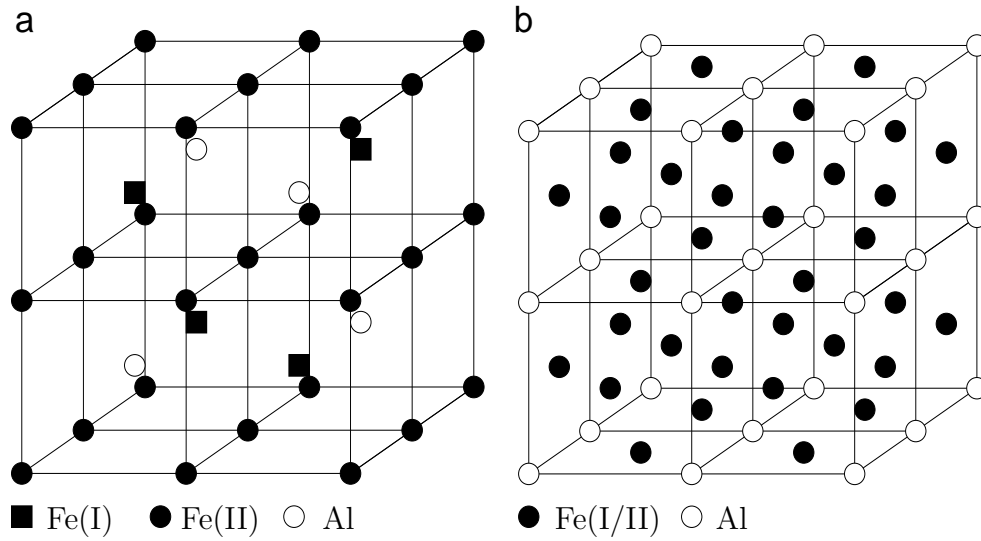
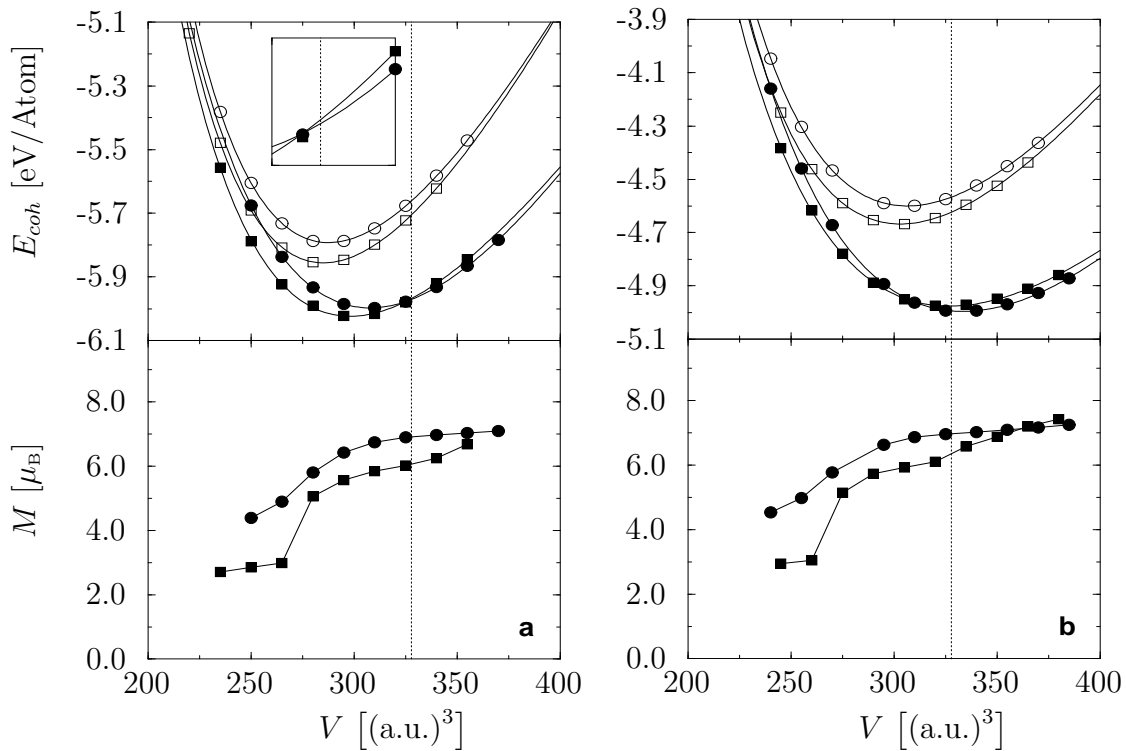
Abbildung 2.29: (a) $D0_3$ - Fe_3Al und (b) $L1_2$ - Fe_3Al .

Abbildung 2.30: Bindungskurven und magnetisches Moment in (a) LDA-CAPZ und (b) GGA-PBE von Fe_3Al . (\square) $D0_3$ -Struktur, (\circ) $L1_2$ -Struktur. Leere Symbole kennzeichnen die um-Struktur, gefüllte Symbole die fm-Struktur. Die gepunktete Linie markiert den Wert der experimentellen Gitterkonstanten.

Methode	Struktur	a	B	M_{tot}	$M_{Fe}^{(I)}$	$M_{Fe}^{(I/II)}$	$M_{Fe}^{(II)}$	M_{Al}	$\Delta E_{D0_3}^{fm-um}$	$\Delta E_{L1_2}^{fm-um}$	$\Delta E_{D0_3}^{L1_2}$
		[a.u.]	[Mbar]	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$	$\left[\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}\right]$	$\left[\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}\right]$	$\left[\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}\right]$
MBPP	um-D0 ₃	5.223	2.591								
LDA	um-L1 ₂	6.601	2.531								-63.0
CAPZ	fm-D0 ₃	5.303	1.920	5.67	2.33		1.76	-0.07	-167.2	-204.0	
	fm-L1 ₂	6.752	1.900	6.70		2.28		-0.09			-26.2
MBPP	um-D0 ₃	5.331	2.181								
GGA	um-L1 ₂	6.741	2.137								-68.2
PBE	fm-D0 ₃	5.465	1.510	6.35	2.45		2.12	-0.13	-307.1	-396.3	
	fm-L1 ₂	6.933	1.680	6.99		2.43		-0.16			21.0
FLAPW	um-D0 ₃	5.193	2.630								
LDA	um-L1 ₂	6.563	2.569								-65.9
PW92	fm-D0 ₃	5.267	2.094	5.04	2.14		1.50	-0.04	-117.6	-140.4	
	fm-L1 ₂	6.703	1.769	6.35		2.09		-0.05			-43.2
FLAPW	um-D0 ₃	5.304	2.207								
GGA	um-L1 ₂	6.709	2.168								-70.5
PBE	fm-D0 ₃	5.422	1.693	5.95	2.39		1.90	-0.07	-240.7	-316.4	
	fm-L1 ₂	6.899	1.749	6.91		2.33		-0.08			5.3
Expt.	fm-D0 ₃	5.473		5.60	2.18	[236]	1.50				
		[208]		[237]	2.12	[238]	1.46				

Tabelle 2.14: Strukturdaten von Fe_3Al . Die lokalen magnetischen Momente nach [236] stammen aus Neutronenstreuungs-, die nach [238] aus Mössbauerspektroskopie-Experimenten.

Die in der Natur stabile $D0_3$ -Struktur weist 4 Atome in der fcc-Einheitszelle auf (s. Abb. (2.29a)). Von den 3 Majoritätsatomen sind nur 2 symmetrieäquivalent. Hier im Fe_3Al -Fall sollen diese beiden im Folgenden als Fe(II)-Atome bezeichnet werden. Die Fe(II)-Atome besitzen jeweils 4 Fe- und 4 Al-Atome als Nächste-Nachbarn. Im Gegensatz dazu besteht die NN-Schale des verbleibenden Fe(I)-Atoms komplett aus weiteren Fe-Atomen. Die fcc-artige $L1_2$ -Struktur besitzt eine ebenfalls 4-atomige sc-Einheitszelle (s. Abb. (2.29b)). Alle 3 Fe-Atome der entsprechenden Fe_3Al -Verbindung sind symmetrieäquivalent und werden hier als Fe(I/II)-Atome bezeichnet. Die 12 Nächsten-Nachbarn dieser Fe(I/II)-Atome spalten auf in 8 Fe- und 4 Al-Atome.

Die Bindungskurven sowie der Verlauf des volumenabhängigen Gesamtmoments der geordneten bcc- und fcc-Struktur in LDA/GGA sind in Abb. (2.30) zu sehen. Bei beiden Strukturen und E_{xc} -Näherungen ist die Ausbildung einer ferromagnetischen Ordnung gegenüber der unmagnetischen Ordnung begünstigt²¹. Im unmagnetischen Fall ist jeweils die $D0_3$ -Struktur energetisch bevorzugt. Diese bleibt aber lediglich in der LDA-Rechnung auch im ferromagnetischen Zustand stabil. In der angestellten GGA-Rechnung wird wider Erwarten die $L1_2$ -Struktur stabilisiert. Dieses Ergebnis wurde mit deutlich höherer Abschneidenergie ($E_{cut,pw}=48$ Ryd) mit marginalen Unterschieden in den Energiedifferenzen ($< 1 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$) reproduziert. Bemerkt sei noch, dass wenn in LDA bei dem experimentellen $D0_3$ -Kristallvolumen gerechnet wird, die beiden Strukturen in der MBPP-Beschreibung energetisch fast entartet sind (s. Inset von Abb. (2.30a)). Mit einem äußerst geringem Energieunterschied wird sogar wiederum die $L1_2$ -Struktur gegenüber der $D0_3$ -Struktur als stabil ausgewiesen.

Um etwaige hier zum Tragen kommende Unzulänglichkeiten der frozen-core-Näherung ausschließen zu können, wurden vergleichende FLAPW-Rechnungen mit dem WIEN97-Programm [239] angestellt. In Tab. (2.14) sind die Detailergebnisse dieser Rechnungen, zusammen mit den gewonnenen MBPP-Resultaten, aufgelistet. Wie zu erkennen ist, bestätigen die FLAPW-Rechnungen die qualitative Aussage der MBPP-Rechnungen. Während jedoch mit dem MBPP der entscheidende Energieunterschied $\Delta E_{D0_3}^{L1_2}$ zwischen den fm-Strukturen in GGA-PBE $+21.0 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ beträgt, beläuft sich dieser Wert im Rahmen von FLAPW auf nurmehr $+5.3 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$. Insgesamt unterscheiden sich FLAPW und MBPP auf der, hier wohlgermerkt extrem kleinen, Energieskala kaum in den um-Rechnungen, weisen aber deutlichere Unterscheide in den fm-Rechnungen auf. Offensichtlich ist der Einfluss der

²¹Dieses Ergebnis ist konträr zu dem einer anderen Rechnung [219], welche einen unmagnetischen Grundzustand für hypothetisches Fe_3Al in der $L1_2$ -Struktur vorhersagt.

frozen-core-Näherung dort größer. Der Energiegewinn durch die fm-Ordnung ist in jedem Fall beträchtlich. Klar zu erkennen ist in diesem Zusammenhang, dass in GGA-PBE diese günstige Magnetisierungsenergie deutlich höher ausfällt.

Hinsichtlich der magnetischen Momente liegen die Werte nach den MBPP-Rechnungen allesamt etwas höher als die nach den FLAPW-Rechnungen. Letztere liegen daher für die $D0_3$ -Struktur geringfügig näher an den experimentellen Daten. In der $D0_3$ -Struktur weisen die Fe(I)-Atome ein höheres lokales Moment auf als die Fe(II)-Atome. Der Wert für $M_{Fe}^{(II)}$ ist nahezu identisch mit dem Wert in bcc-Fe (vgl. Tab. (2.2)). Beide Beobachtungen lassen sich anhand der jeweiligen NN-Umgebung verstehen, was in erster Näherung auch $M_{Fe}^{(II)} < M_{Fe}^{(I/II)} < M_{Fe}^{(I)}$ erklärt.

Die Ergebnisse zu den Fe_3Al -Rechnungen wurden bereits in [240] veröffentlicht.

Das Schaubild (2.31) zeigt die Bindungsladungsdichte für die $D0_3$ -Struktur. Der andersartige Charakter der beiden Fe-Atome ist auch hier deutlich zu erkennen. Offensichtlich zeigt die Bindungsladungsdichte am Ort des Fe(I)-Atoms eine ausgeprägtere orbitale Struktur als am Ort des Fe(II)-Atoms. Der bindende Bereich ist offensichtlich besonders stark in der Umgebung des Fe(I)-Atoms und erinnert tatsächlich an die Bindungen in bcc-Fe.

Der unterschiedliche Charakter der Fe-Atome in den verschiedenen Umgebungen lässt sich noch deutlicher anhand der entsprechenden Zustandsdichte der $3d$ -Zustände aufzeigen. In Abb. (2.32) ist diese Größe, gewonnen aus den GGA-PBE-Rechnungen²², für die hier interessierenden Umgebungen von oben nach unten nach wachsendem Al-Gehalt in der unmittelbaren Nachbarschaft aufgetragen.

Auf die bereits bekannte lokale d -Zustandsdichte von bcc-Fe folgt die des Fe(I)-Atoms in der $D0_3$ -Struktur. Zu erkennen ist eine ausgeprägte Verstärkung der Lokalisierungstendenzen der $3d$ -Elektronen für diese Umgebung, welche sich erst in der NNN-Schale von der in bcc-Fe unterscheidet. Die t_{2g}/e_g -Zustände sind unterhalb der Fermi-Energie in Energie und Spincharakter nahezu komplett getrennt.

Für das Fe(II)-Atom sind die Änderung bezüglich bcc-Fe konträr zum Fe(I)-Atom. Der itinerante Charakter der $3d$ -Elektronen wird überwiegend gestärkt. Scharfe Zuordnungen der Energiebereiche zu einzelnen Zuständen sind kaum noch möglich.

²²Dem prinzipiellen Charakter nach weisen die LDA-Zustandsdichten keinen Unterschied hierzu auf. Aufgrund der größeren Austauschspaltung in GGA sind lediglich feste Verschiebungen zwischen den Zustandsdichten zu beobachten. Die kleinen LDA/GGA-Unterschiede in der Gesamtenergie lassen sich anhand dessen nicht erklären.

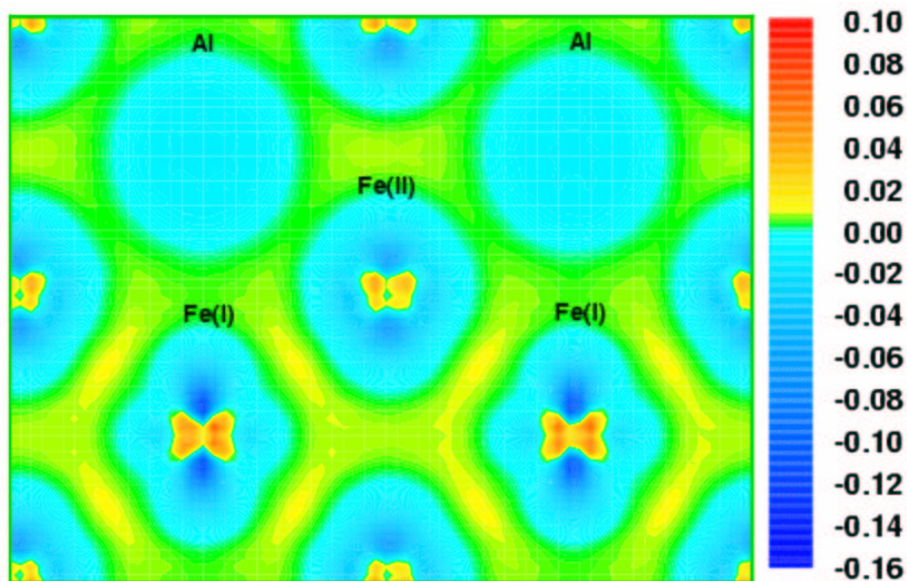


Abbildung 2.31: Bindungselektronendichte von $fm-D03-Fe_3Al$ in der (110) -Ebene. Farbskala in Elektronen/(a.u.)³.

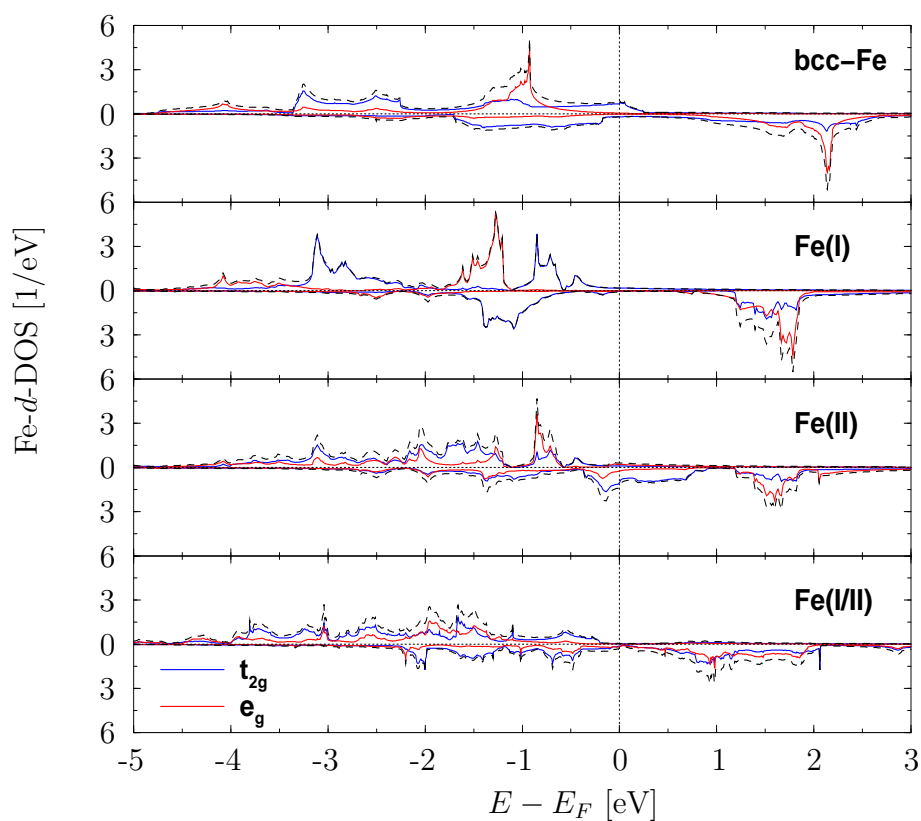


Abbildung 2.32: Lokale d -Zustandsdichte von Fe in verschiedenen Umgebungen.

Die lokale Zustandsdichte D_F bei der Fermi-Energie ist sogar etwas gegenüber einem Atom in bcc-Fe erhöht, jedoch liegt E_F jetzt im lokalen spin-down-Kanal.

Die lokale Zustandsdichte des Fe(I/II)-Atoms in der L1₂-Struktur zeigt ebenfalls stark itineranten Charakter, wenn auch D_F^d nahezu vollständig auf null zurückgeht.

Der genaue Grund für das offensichtliche Unvermögen der DFT, in GGA-PBE den korrekten experimentellen Grundzustand in Fe₃Al zu finden, ist kaum zu identifizieren. Zu klein sind die relevanten Energiedifferenzen, und aufgrund der physikalisch diffizilen GGA-Konstruktion scheint es auch unmöglich, eine direkte Relation zwischen dieser und der Physik von Fe₃Al herzustellen.

Die erhöhte Begünstigung des Magnetismus von GGA-Funktionalen [68] könnte ein Anhaltspunkt sein. Etwaige Fehlbeschreibungen hierbei, welche ansonsten zu kleinen quantitativen Fehlern führen, könnten in diesem speziellen Fall die fehlerhafte Stabilisierung von L1₂-Fe₃Al bedingen. Da in GGA, im Gegensatz zur LDA, kein Referenzsystem existiert und sich daher keine allgemein "konvergierte" Konstruktionsvorschrift für diese Funktionale etabliert hat, könnten andere GGA-Funktionale durchaus auch zu einem qualitativ anderen Ergebnis in dieser Problematik kommen. MBPP-Rechnungen mit dem zweiten in festkörperphysikalischen Anwendungen stark verbreiteten GGA-PW91-Funktional bestätigten jedenfalls das GGA-PBE-Resultat. Da die beiden Funktionale stark verwandt sind, ist dies aber nicht weiter verwunderlich.

Die Möglichkeit von tatsächlich real existierendem L1₂-Fe₃Al bei sehr tiefen Temperaturen und etwaiger entropischer Stabilisierung von D0₃-Fe₃Al bei erhöhter Temperatur kann von experimenteller Seite weitgehend ausgeschlossen werden [237,241]. Auch bei stark verlangsamter Kinetik sollte ein energetisch begünstigter martensitischer Übergang von D0₃ nach L1₂ nicht zu verhindern sein.

Das kritische LDA-Resultat bei der experimentellen Gitterkonstante von D0₃-Fe₃Al und das prägnant unterschiedliche Verhalten der 3d-Zustände der Fe(I)- und Fe(II)-Atome geben dazu Anlass, die Diskussion in eine andere Richtung zu lenken. Es scheint möglich, dass innerhalb einer DFT-Beschreibung in LDA/GGA die vielschichtige Physik der Fe₃Al-Phase grundsätzlich nicht komplett erfasst werden kann. Obwohl etwa die lokalen magnetischen Fe-Momente für stöchiometrisches Fe₃Al gut beschreiben werden, muss die Frage erlaubt sein, ob der offensichtlich ambivalente Charakter der Fe(I)/Fe(II)-Atome in diesen von einem rein itineranten System abgeleiteten Näherungen tatsächlich korrekt wiedergegeben wird.

2.6.2.1 LDA+U-Rechnungen

Manifestiert durch die beiden unterschiedliche Fe-Atome in der Einheitszelle, stellt $D0_3$ - Fe_3Al offenbar eine Verbindung dar, welche sowohl einen stark lokalen als auch einen stark itineranten Charakter beinhaltet. Nachdem im letzten Abschnitt die LDA/GGA-Rechnungen vorgestellt wurden, soll daher nun die LDA+U-Beschreibung dieses Systems vorgestellt werden.

Zur LDA+U-Behandlung wurden, mit der gleichen Definition wie für B2-FeAl, folgende Abschneideradien für die lokalisierten Fe-3d-Orbitale bestimmt:

$$r_{cut}^{Fe(I),U} = r_{cut}^{Fe(II),U} = 2.2 \text{ a.u.} \quad , \quad r_{cut}^{Fe(I/II),U} = 2.25 \text{ a.u.} \quad .$$

In Abb. (2.33) sind die Bindungskurven für die beiden relevanten Kristallstrukturen in Abhängigkeit von U , normiert auf die LDA-Gesamtenergie von $D0_3$ - Fe_3Al , aufgetragen. Die AMF-Version führt für $U \leq 2$ eV zu einer energetischen Absenkung (Anhebung) der $D0_3$ ($L1_2$)-Struktur bei der jeweiligen Gleichgewichtsgitterkonstante.

Für $U \geq 3$ eV bilden beide Strukturen über den gesamten betrachteten Volumenbereich jeweils low-spin-Phasen, welche energetisch in jedem Fall dominieren²³. In der low-spin-Phase von $D0_3$ - Fe_3Al ist das magnetische Gesamtmoment für $U=3$ eV und $U=4$ eV nahezu volumenunabhängig auf $3 \mu_B$ gepinnt.

Bezüglich der energetischen Hierarchie in der AMF-Darstellung sind zwei wichtige Beobachtungen zu vermerken. Aufgrund der unterschiedlichen Energieverschiebungen wird bereits bei kleinen U -Werten die Fastentartung zwischen $D0_3$ und $L1_2$ bei der experimentellen Gitterkonstante zugunsten der $D0_3$ -Struktur aufgehoben. In den low-spin-Zuständen ist wiederum die $L1_2$ -Struktur deutlich favorisiert.

Einfacher sind die Verhältnisse in der FLL-Version von LDA+U. Die energetischen Verschiebungen des Hubbard U sind immerzu derart, dass beide Strukturen gegenüber der reinen $D0_3$ -LDA-Energie energetisch angehoben werden. Die dabei auftretenden zusätzlichen Energiebeiträge sind absolut deutlich größer als im Fall der AMF-Darstellung. Desweiteren wird im Gegensatz zur AMF-Version in FLL das Gleichgewichtsvolumen für beide Strukturen monoton vergrößert. Neu auftretende magnetische Phasen sind im betrachteten U -Intervall nicht auszumachen.

²³In Abb. (2.33) sind immer die energetisch günstigsten Phasen gezeichnet. Lediglich bei der $D0_3$ -Struktur sind für $U=3$ eV sowohl die Bindungskurve zur low-spin-Phase als auch zur energetisch ungünstigeren high-spin-Phase, welche sich nicht zu kleineren Gitterkonstanten fortsetzen lässt, dargestellt.

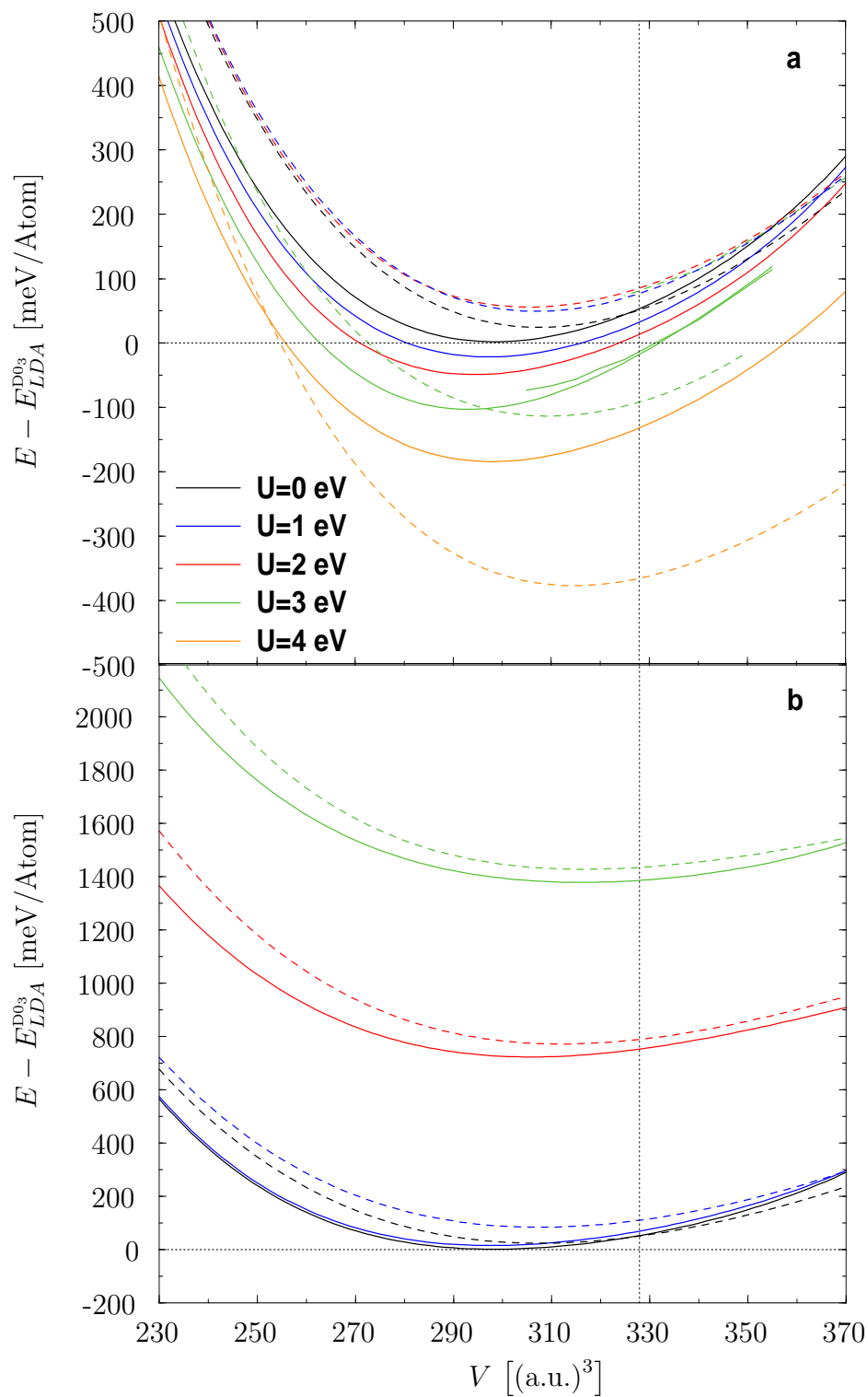


Abbildung 2.33: Bindungskurven von $D0_3$ - und $L1_2$ - Fe_3Al in (a) AMF und (b) FLL. Durchgezogene Linie: $D0_3$, gestrichelte Linie: $L1_2$. Gepunktete Linie: expt. Gitterkonstante.

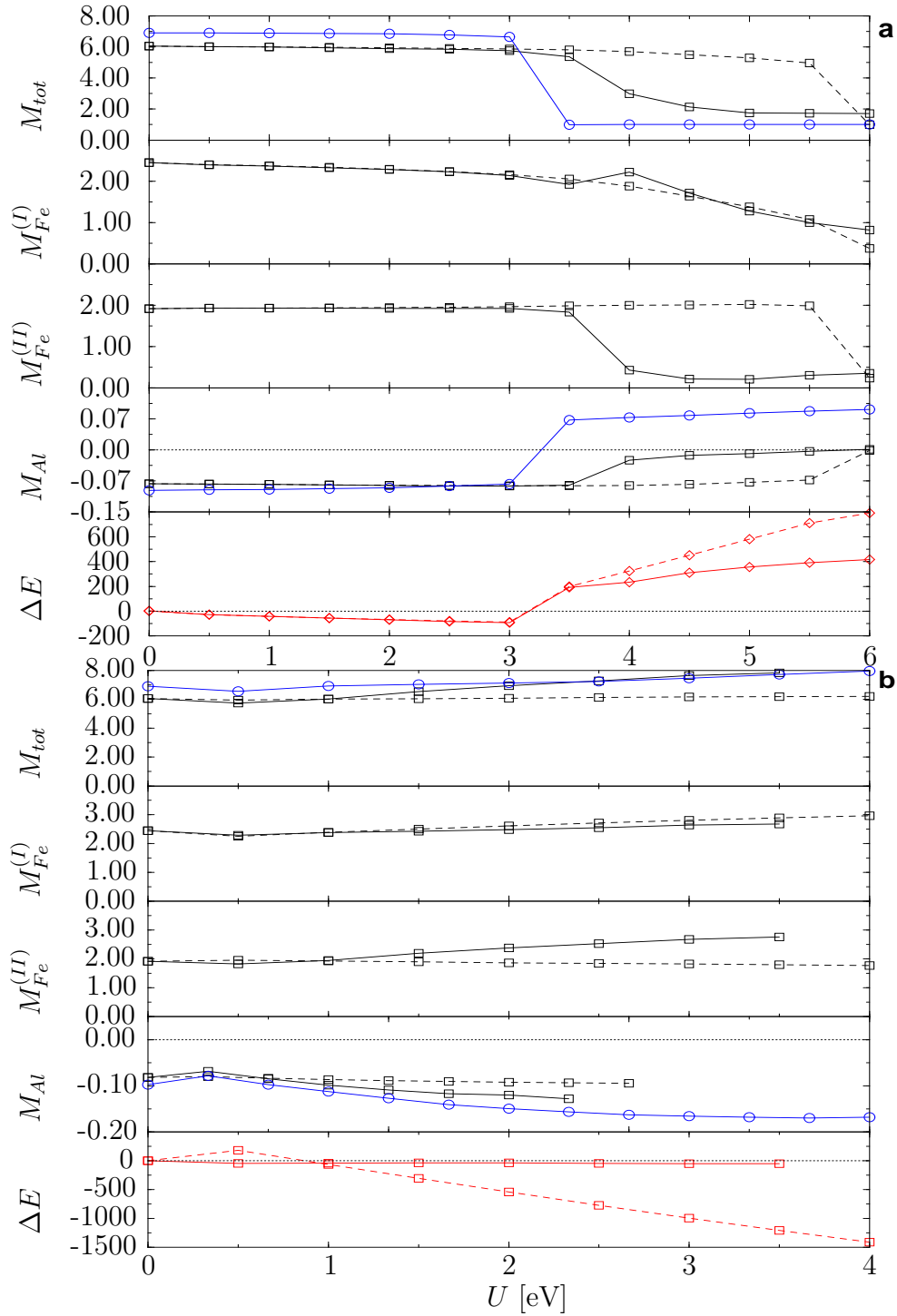


Abbildung 2.34: Magnetische Momente in μ_B und Energiedifferenz zwischen $D0_3$ und $L1_2$ in $\frac{meV}{Atom}$ in (a) AMF und (b) FLL. Schwarz-durchgezogene Linie: $D0_3$ mit U für Fe(I) und Fe(II), schwarz-gestrichelte Linie: $D0_3$ mit U nur für Fe(I), blaue Linie: $L1_2$ mit U für Fe(I/II).

Wichtig ist, dass obwohl die Energieverschiebung in der FLL-Version für $D0_3$ und $L1_2$ in dieselbe Richtung zeigt, beim Einschalten von U die $L1_2$ -Struktur prägnant stärker angehoben wird, wodurch die LDA-Fastentartung bei a_{expt} ebenfalls aufgehoben und die $D0_3$ -Struktur erneut stabilisiert wird. Dies ändert sich auch für höhere U -Werte nicht mehr.

In Abb. (2.34) sind die magnetischen Momente und die Energiedifferenz $E_{D0_3} - E_{L1_2}$ in LDA+U in Abhängigkeit von U beim experimentellen Kristallvolumen von $D0_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ aufgetragen. Dabei wurden in den Rechnungen für $D0_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ zwei unterschiedliche Schemata verfolgt. Einmal wurde U an beide symmetrieeinäquivalenten Fe-Atome "angeheftet" (1), ein andermal nur an das Fe(I)-Atom (2). Motiviert wird letzteres dadurch, dass, wie gesehen, lediglich das Fe(I)-Atom stark lokalisierte d -Zustände aufweist und daher möglicherweise die Physik besser beschrieben wird, wenn nur für dieses Atom ein Hubbard U verwendet wird.

Bei den AMF-Resultaten für $D0_3$ nach Schema (1) in Abb. (2.34a) ist klar der Übergang in die low-spin-Phase auszumachen²⁴. Für diesen Übergang zeichnet offensichtlich hauptsächlich der Zusammenbruch des lokalen Fe(II)-Moments verantwortlich. Der Umschlag in eine low-spin-Phase findet im Schema (2) erst bei viel höherem U statt. Im Fall der $L1_2$ -Struktur ist der Übergang in die low-spin-Phase mit einem Vorzeichenwechsel des Al-Moments verbunden. Auf den Verlauf der Energiedifferenz haben die Unterschiede in den Schemata keinen qualitativen Einfluss.

Die FLL-Rechnungen (s. Abb. (2.34b)) weisen in keinem Fall den Umschlag in eine stabile low-spin-Phase auf. Dem Betrag nach steigen im Gegensatz zur AMF-Behandlung sämtliche Momente für $U \geq 1$ eV an. Für denselben U -Bereich fällt allerdings die energetische Favorisierung der $D0_3$ -Struktur im Schema (1) deutlich stärker aus.

Als Resumee der LDA+U-Rechnungen für Fe_3Al lässt sich sagen, dass für moderate U -Werte tatsächlich fast generell eine Stabilisierung der $D0_3$ -Struktur folgt. Schon unter diesem Gesichtspunkt scheint daher die Berücksichtigung von Korrelationeffekten in dieser Stöchiometrie des Fe-Al Systems angebracht. Aufgrund der geringen Größe des zu korrigierenden "Defekts" in LDA/GGA ist jedoch unklar, ob LDA+U als adäquates Verfahren für den eher stark korrelierten Grenzfall generell die richtige Beschreibungsmethode darstellt.

Zum Abschluss der Betrachtungen zu Fe_3Al sei noch auf die Physik eines Derivats dieser Verbindung hingewiesen. Ersetzt man das Fe(I)-Atom in $D0_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ durch ein Vanadiuma-

²⁴Dem Schaubild (2.33) liegt ebenfalls dieses Schema zugrunde.

tom (V), so erhält man die Heusler-Struktur $L2_1\text{-Fe}_2\text{VAI}$. Diese ternäre Verbindung stellt in der Stöchiometrie ein unmagnetisches Semimetall mit einer stark erhöhten effektiven Masse der Elektronen nahe einer experimentell beobachteten Fermi-Kante dar [241,242]. Weiter zeigt eine Auftragung des Verhältnisses C/T aus spezifischer Wärme und Temperatur über T^2 Charakteristiken eines schweren Fermionensystems. Die starke Erhöhung der effektiven Masse scheint durch Spinfluktuationen verursacht zu sein.

Diese ausgeprägten Korrelationseffekte in $L2_1\text{-Fe}_2\text{VAI}$ könnten als weiteres Indiz für die Relevanz solcher Effekte bereits in $D0_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ gewertet werden.

2.7 Ni-Fe-Al

Anhand der Charakterisierung ternärer Systeme nach Meijering folgte aus der Begutachtung der ternären Paar-WW, dass das Ni-Fe-Al System als verstärkt ordnend eingestuft werden kann (s. Kapitel 2.3.1.2). Um dies zu verifizieren, wurden mit den erstellten ternären CEs die jeweiligen Grundzustände im Gibbs-Dreieck auf dem bcc- und fcc-Gitter ermittelt. Aus experimentellen Untersuchungen ist bekannt [243], dass von 0-34% Al-Gehalt allein Strukturen auf dem bcc- und fcc-Gitter stabil sind.

Als Vorbemerkung zu den Schaubildern in den Gibbs-Dreiecken soll erklärt werden, dass singuläre Erscheinungen an einzelnen Konzentrationen hinsichtlich ihrer physikalischen Bedeutung kritisch zu bewerten sind. Wegen der Tatsache, dass die Grundzustandssuche auf einem vereinfachten Monte-Carlo-Schema fußt, stellt diese ein "Computerexperiment" dar, in dem mitunter einzelne numerische Artefakte, die keine physikalische Bedeutung besitzen, auftreten können²⁵. Andererseits kann jedoch auch eine tatsächlich komplizierte Energielandschaft eine schlechte Konvergenz des Algorithmus bzw. das verstärkte Hineinlaufen in metastabile Minima mit sich führen.

In einem ersten Schritt wurden die Bildungsenergien im Grundzustand anhand der fm-Tetraeder-CEs²⁶ ermittelt (s. Abb. (2.35)). Klar zu erkennen ist, dass das System in der Tat auf beiden kubischen Grundgittern eine größtenteils negative Bildungsenergie aufweist. Auch die Topologien der 3d-Kurven sind gerade in der weiteren Umgebung des Bereichs mit 50% Al-Gehalt sehr ähnlich.

²⁵Diese Artefakte können lediglich durch nachgeschaltete Testrechnungen an den kritischen Stellen entfernt werden. Ein solcher Korrekturdurchlauf ist jedoch sehr aufwändig und wurde aufgrund des eher qualitativen Charakters dieser Untersuchung nicht im Detail durchgeführt.

²⁶Ohne weitere Bemerkungen bauen diese auf den MBPP-Rechnungen in GGA-PBE auf.

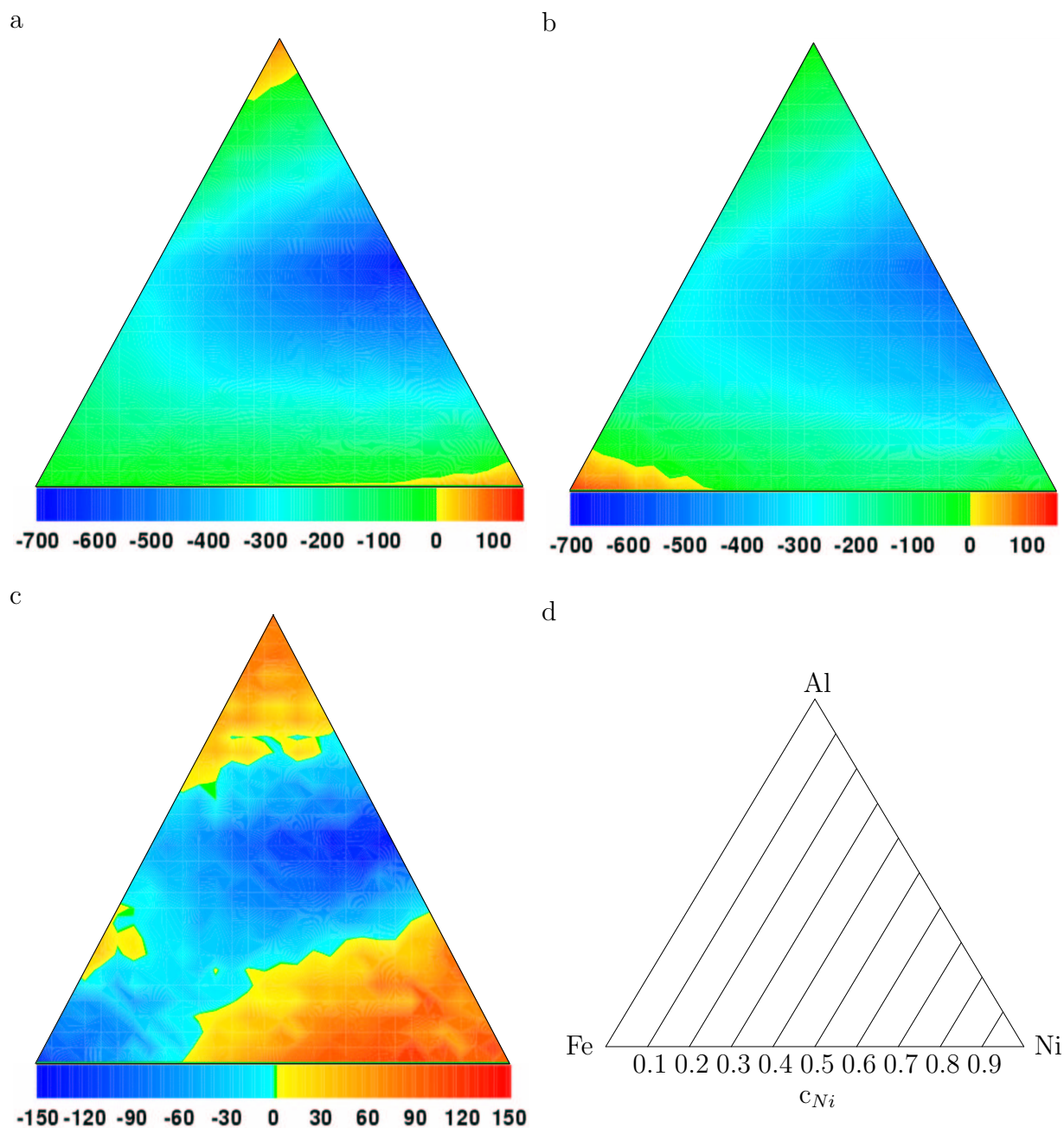


Abbildung 2.35: fm -Bildungsenergie auf (a) dem bcc- und (b) dem fcc-Gitter in Tetraeder-Näherung. (c) Differenzplot aus a und b. Alle Energien in $\frac{meV}{Atom}$. (d) Zur Orientierung und zum Verständnis der Gibbs-Dreiecke. Die Linien kennzeichnen exemplarisch die Zusammensetzungen mit konstanter Ni-Konzentration.

In dieser Region fällt jedoch die negative Bildungsenergie auf dem bcc-Gitter allgemein noch höher aus. Energetisch dominant ist, nach Diskussion der binären Systeme erwartungsgemäß, der Bereich nahe $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$. Obwohl die Ordnungstendenzen deutlich ausgeprägt sind, ist jedoch zu erwarten, dass auch im ternären System hauptsächlich die stabilen binären Phasen die Energetik bestimmen werden. Diese Vermutung gründet darauf, dass neben dem $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ -Minimum sich, wenn überhaupt, dann lediglich in den Ecken des Gibbs-Dreiecks weitere merkliche Extrema ausbilden. In der Tat sind experimentell nurmehr in der stark Al-reichen Region homogene ternäre Phasen bekannt [243,244].

Es sei an dieser Stelle noch einmal deutlich angemerkt, dass eine negative Bildungsenergie allein eine *notwendige* Bedingung für Stabilität ist. In einem ternären System konkurriert eine Struktur bei gegebener Konzentration mit allen möglichen heterogenen Mischsystemen, welche sich aus den sternförmigen Tangentenkonstruktionen an diesem Punkt im Gibbs-Dreieck ergeben (s. hierzu auch Kapitel 2.7.1).

Einen Eindruck²⁷ von der Aufteilung des Systems in bcc- und fcc- Stabilitätsbereiche gibt Abb. (2.35c). Demnach prägen die stabilen fcc-Ni- und fcc-Al-Phasen das Grundgitter unterschiedlich weit in der ternären Umgebung. Das durch bcc-Fe definierte stabile bcc-Gitter trifft in einer Übergangsregion auf das für die Aluminidphasen NiAl und FeAl ebenfalls stabile bcc-Gitter. Besagte Übergangsregion scheint in diesem Zusammenhang besonders interessant, da dort die Konkurrenz zwischen bcc- und fcc-Gitter offenbar am subtilsten ausfällt. Erkennbar ist der geringe Energieunterschied "auf der Brücke", die die stabilen bcc-Bereiche verbindet. Nahe diesem Brückenbereich liegt auch die Fe_3Al -Region, welche bekanntermaßen in den MBPP-Rechnungen als fcc-Phase stabilisiert und somit auch in den CE-Rechnungen diesen Charakter beibehält. Tatsächlich ist auch experimentell die starke Konkurrenz von bcc- und fcc-Phasen in dieser Brückenregion verifiziert (s. [243] und dortige Zitate).

Der Einfluss des Ferromagnetismus ist in Abb. (2.36) dargestellt. Die Differenzen der fm- und um-Bildungsenergien in Tetraeder-Näherung weisen die Fe-reiche-Ecke im Gibbs-Dreieck auf beiden kubischen Grundgittern erwartungsgemäß als am stärksten vom Magnetismus beeinflusst aus. Das andere ferromagnetische Element, Ni, lässt in diesem Sinne einen vergleichbar markanten energetischen Einfluss allgemein vermissen.

²⁷Die Grenzlinien sind keine Phasengrenzen, da keine heterogenen Mischphasen zwischen den beiden Grundgittern berücksichtigt sind.

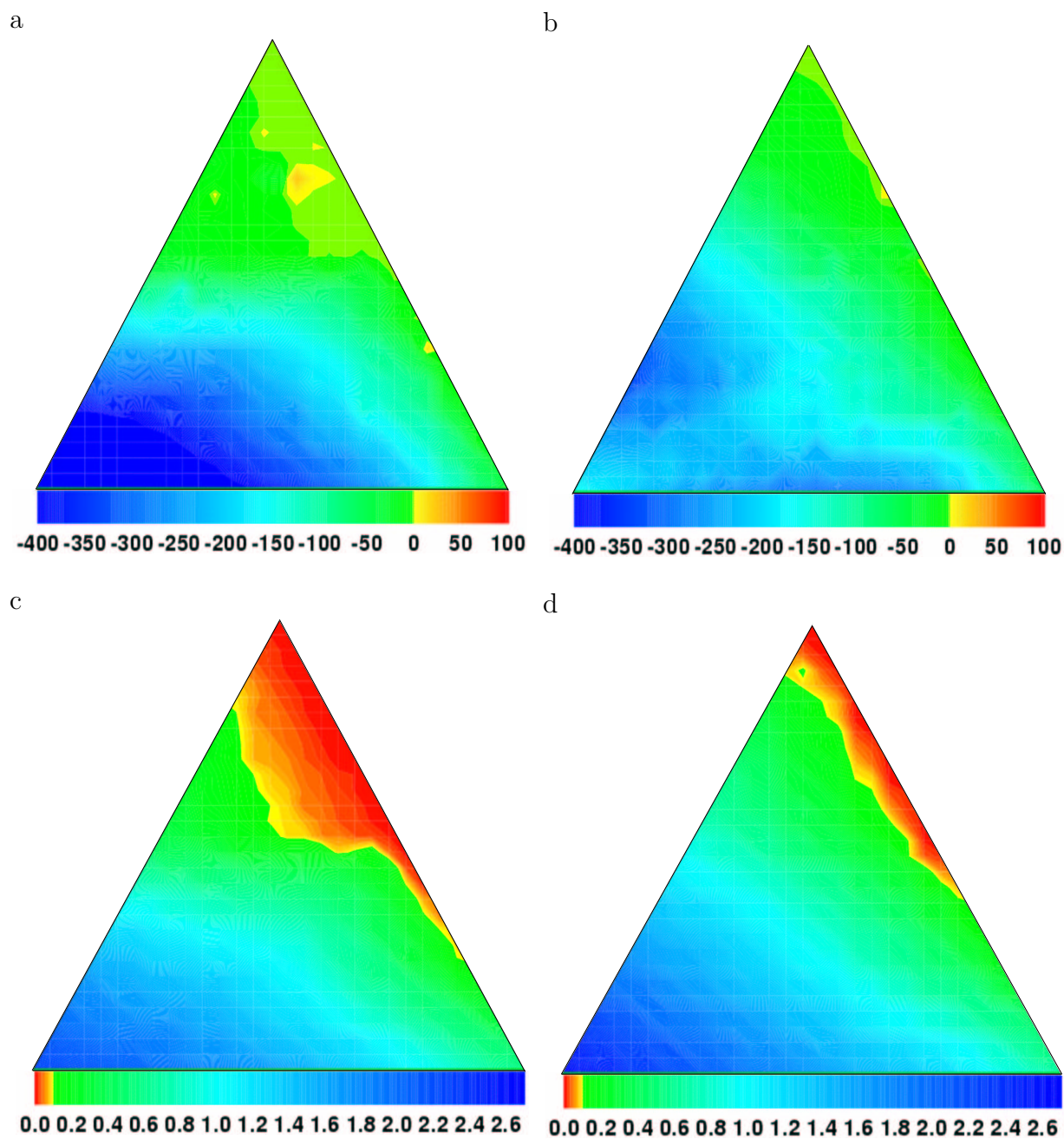


Abbildung 2.36: Differenz der fm- und um-Bildungsenergie auf (a) dem bcc- und (b) dem fcc-Gitter in Tetraeder-Näherung. Energiedifferenzen in $\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$. Ferromagnetisches Moment in $\frac{\mu_B}{\text{Atom}}$ auf (c) dem bcc- und (d) dem fcc-Gitter.

Es bestehen jedoch Unterschiede auf den Grundgittern. Während auf dem bcc-Gitter monoton mit steigendem Fe-Gehalt der Ferromagnetismus die Bildungsenergie weiter absenkt, bilden sich auf dem fcc-Gitter diesbezüglich zwei Minima aus. Eines liegt grob um die $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ -Region, das andere um das Fe_3Al -Gebiet zentriert. Die vergleichsweise offene bcc-Struktur ist, wie schon an anderer Stelle gesehen, im Fall von Fe-reichen Konfigurationen ferromagnetisch besonders begünstigt. Desweiteren ist auf dem bcc-Gitter ein deutliches Absinken der ferromagnetischen Energie an der Grenze zu 50% Al-Gehalt zu erkennen, während auf dem fcc-Gitter auch noch über diese Grenze hinaus merklicher Einfluss besteht. In Korrelation zu diesen energetischen Beobachtungen verhalten sich die magnetischen Momente. Jedoch fallen die reinen Beträge partiell konträr aus. So ist auf dem fcc-Gitter das fm-Moment in der Fe-Ecke etwas höher, wo doch die energetische Begünstigung auf dem bcc-Gitter allgemein stärker ausfällt. Außerdem sind die beiden angesprochenen energetischen Minima auf dem fcc-Gitter im Momentenbild nicht mehr auszumachen, das Verhalten ist ähnlich monoton wie auf dem bcc-Gitter.

Magnetische Energie und Moment verschwinden in der Al-reichen Ni-Al Region, halten sich jedoch in kleinen Beträgen in dem Al-reichen Fe-Al Gebiet. Allgemein scheint der Magnetismus auf dem fcc-Gitter über das gesamte Gibbs-Dreieck betrachtet leichter stabilisierbar. Jedoch sei auf den Unterschied der Tetraeder-Näherungen hingewiesen. Auf dem fcc-Gitter sind dort lediglich NN-Abstände in den beteiligten Clustern berücksichtigt.

Als Ganzes lässt sich deutlich sagen, dass die Berücksichtigung des Magnetismus in einer theoretischen Modellierung des Ni-Fe-Al Systems unbedingt angebracht ist. Weit ausgehende Bereiche im Gibbs-Dreieck werden merklich vom Magnetismus beeinflusst. Selbst Zusammensetzungen ohne dominanten Fe-Anteil sind durch ausgeprägte magnetische Momente und energetische Begünstigungen $>50 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ gekennzeichnet.

Als letzter Diskussionspunkt zur allgemeinen Energetik dieses ternären Systems wurde der Einfluss der höheren Cluster-Näherungen ebenfalls grafisch aufbereitet (s. Abb. (2.37)). Hierbei soll begutachtet werden, inwieweit sich die Bildungsenergie und das magnetische Moment in der vergleichsweise simplen Tetraeder-Näherung auf dem bcc-Gitter wiedergeben lassen. In Abb. (2.37a) und (2.37b) sind daher die Differenzen in den Bildungsenergien bezüglich den beiden höheren Pentaeder-Näherungen, unrelaxiert bzw. relaxiert, dargestellt. Dabei sollten Differenzen von der Größenordnung $\pm 20 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ infolge der etwaigen Fehler der ab-initio Methode, CEs und Grundzustandssuche realistischerweise sicherlich anzunehmen sein.

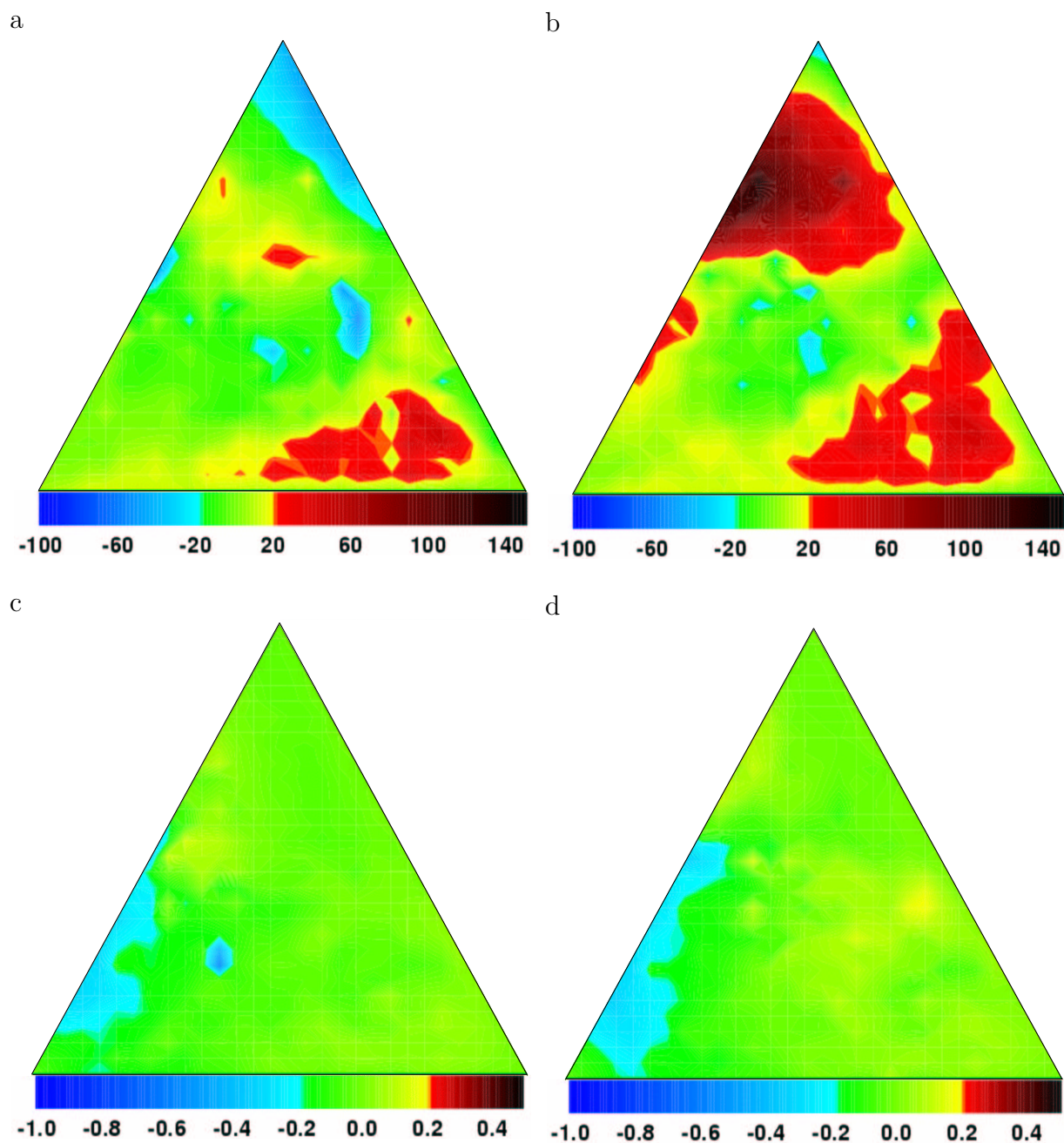


Abbildung 2.37: Differenz der fm - Bildungsenergie in Tetraeder-Näherung und (a) der fm -Bildungsenergie in Pentaeder-Näherung sowie (b) der fm -Bildungsenergie in relax-Pentaeder-Näherung. Energiedifferenzen in $\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$. (c) Differenz des fm -Moments in Tetraeder-Näherung und des fm -Moments in Pentaeder-Näherung sowie (d) des fm -Moments in relax-Pentaeder-Näherung. Beträge in $\frac{\mu_B}{\text{Atom}}$. Sämtliche Darstellungen bezüglich des bcc -Gitters.

In beiden Differenzplots sind zum einen deutliche Effekte der höheren Näherungen in der Ni-reichen Ecke mit $c_{Fe} < 0.5$ und geringer Al-Konzentration zu konstatieren. Nach Abb. (2.35c) ist in dieser Region das fcc-Gitter begünstigt. Offensichtlich wird auf dem bcc-Gitter in Tetraeder-Näherung die Bildungsenergie in dieser Region unterschätzt. Allgemein scheint beim Vergleich von Abb. (2.37b) und Abb. (2.35c) eine gewisse Korrelation zwischen dem stabilen fcc-Gebiet und dem Einfluss der Berücksichtigung höherer Cluster zu bestehen. Diese Korrelation wird durch die Mitnahme der strukturellen Relaxationseffekte offenbar noch verstärkt. Demnach könnte das Erkennen der Wichtigkeit dieser höheren Terme in der CE, jedenfalls in diesem System, ein Indiz für metastabile Konfigurationen auf einem Grundgitter sein.

Wie zu erwarten war, wird durch die Berücksichtigung der strukturellen Relaxationen die Bildungsenergie in der Al-reichen Region überwiegend abgesenkt. Etwas überraschend verhält sich in diesem Zusammenhang, wie schon im Binären, der Bereich nahe der Ni-Al Seite, der in der unrelaxierten Pentaeder-Näherung energetisch angehoben und durch die entsprechend relaxierte CE wieder in den energetischen Bereich der Tetraeder-Näherung geschoben wird.

Es bleibt zu vermerken, dass für große Bereiche im Gibbs-Dreieck die Tetraeder-Näherung auf dem bcc-Gitter ausreichend für befriedigende energetische Abschätzungen zu sein scheint. Weitgehend stabil hinsichtlich der Cluster-Näherung scheint das magnetische Moment im Gibbs-Dreieck zu sein, bei dem Schwankungen im Bereich von $0.2 \frac{\mu_B}{\text{Atom}}$ durchaus im Fehlerrahmen sein sollten. Lediglich erneut die Fe-reiche Fe-Al Region wirkt etwas sensibler in diesem Zusammenhang, was zu den Ausführungen zum rein binären System passt.

Es erscheint schwer möglich, für sämtliche getätigte Beobachtungen zur Energetik und zum Magnetismus im Ni-Fe-Al System eine saubere physikalische Erklärung zu liefern. Aufgrund des komplexen Zusammenwirkens dreier unterschiedlicher Elemente muss man an dieser Stelle meist schlicht dabei verbleiben, allein die Tatsachen als solche zu registrieren. Weitergehende Detailuntersuchungen hierzu würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

2.7.1 NiFeAl₂

Nach den allgemeinen Betrachtungen zur Energetik des Ni-Fe-Al Systems soll in diesem Abschnitt an einer speziellen Problemstellung die Aussagekraft der ternären ab-initio CEs diskutiert werden. Hierzu wurde die Möglichkeit eines geordneten Grundzustandes in der

Stöchiometrie NiFeAl_2 (s. Abb. (2.38)) untersucht.

In dieser ternären Stöchiometrie konkurrieren im Prinzip alle die Phasen, welche nach der Tangentenregel auf allen möglichen geraden Linien durch den entsprechenden Punkt im Gibbs-Dreieck liegen, was auch in Abb. (2.38) angedeutet ist. Diese Tatsache macht die Verifizierung eines möglichen Grundzustandes in einem ternären System sehr aufwändig. Speziell im Ni-Fe-Al System erlauben jedoch die bereits diskutierten Resultate in guter Näherung eine Einschränkung der Grundzustandssuche auf die NiAl/FeAl-Verbindungsline (blau-gestrichelte Linie in Abb. (2.38)). An diesen beiden Endpunkten liegen jeweils die günstigsten Bildungsenergien innerhalb der binären Aluminidsysteme. Aufgrund der generell geringen Bildungsenergie im Ni-Fe System scheidet ein binärer Tangentenendpunkt auf dieser Seite des Gibbs-Dreieck mit Sicherheit aus. Vollternäre Tangentenendpunkte sind natürlich nicht auszuschließen, scheinen jedoch aufgrund der energetischen Dominanz der rein binären Verbindungen eher unwahrscheinlich.

Bei der binären Zusammensetzung $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ stabilisiert sowohl im Experiment als auch in der ab-initio Theorie eine B2-Struktur. Unter den bcc-Strukturen mit vergleichsweise kleiner Einheitszelle weist eine solche B2-Struktur auch bei der binären Stöchiometrie $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ die theoretisch günstigste Bildungsenergie auf, wenn auch der diesbezüglich experimentelle Sachverhalt schwer aufzulösen ist (s. Kapitel 2.6.1). Die Untersuchung der Energetik speziell entlang NiAl/FeAl ist auch im Hinblick auf den Magnetismus interessant. Auf dem bcc-Gitter markiert im Gibbs-Dreieck in Richtung wachsenden Al-Gehalts diese Linie gerade die Grenze, bei dem der theoretische Einfluss des Ferromagnetismus auf die Energetik verschwindet (vgl. Abb. (2.36a)). Außerdem ist NiAl in DFT unmagnetisch, FeAl aber ferromagnetisch.

Aus dem Experiment sind nach Kenntnis des Autors keine geordneten Grundzustände auf der NiAl/FeAl-Linie bekannt. In Abb. (2.39) ist die Cluster-entwickelte Bildungsenergie zusammen mit dem entsprechenden magnetischen Moment abgebildet. Als erstes fällt auf, daß fcc-Strukturen bei diesen Zusammensetzungen energetisch keine Rolle spielen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen bcc-CEs wirken nicht dramatisch, sind aber signifikant. Sowohl die unrelaxierte- als auch die relaxierte Pentaeder-CE der Bildungsenergie verlaufen unterhalb einer hypothetischen B2-NiAl/B2-FeAl-Verbindungsline, wohingegen die der Tetraeder-CE nahezu über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich kaum von dieser Linie zu unterscheiden ist und nur hauchdünn unterhalb dieser verläuft. Eine Betrachtung der zu den gewonnenen Grundzuständen korrespondierenden Superzellstrukturen zeigt, dass atomare Umbesetzungen lediglich auf dem Übergangsmetalluntergitter

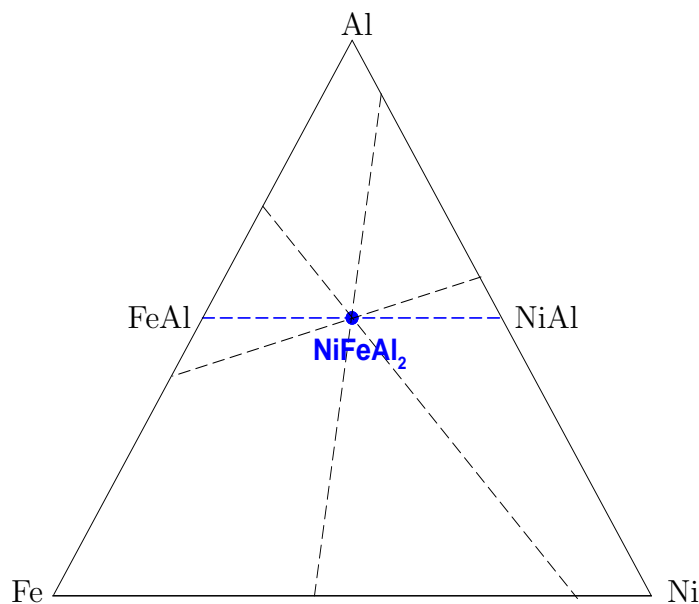


Abbildung 2.38: Zur Lage der Stöchiometrie NiFeAl_2 und der dort vorliegenden Phasenkonkurrenz.

der anfänglichen B2-Struktur stattfinden. Das Al-Untergitter bleibt durchweg starr mit Al-Atomen besetzt. Allein in der Nähe der FeAl-Stöchiometrie ist die Energetik sehr subtil und die Grundzustandssuche läuft leicht in metastabile Minima. Die durch das Experiment nahegelegte komplexe Mikrostruktur bei $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ scheint sich auch auf dieser theoretischen Beschreibungsebene bemerkbar zu machen.

In der NiFeAl_2 -Stöchiometrie besteht nach den angestellten Rechnungen die Möglichkeit eines geordneten Grundzustandes²⁸. Die Heusler-Struktur $\text{L}_{21}\text{-NiFeAl}_2$, welche in der Tetraeder-Näherung der CE noch marginal energetisch günstig erscheint, fällt in den höheren Cluster-Näherungen aus dem Kandidatenkreis. Zu diesem gehören die mit "G1" und "G2" titulierten Strukturen (s. Anhang C.1.2), die direkt der Grundzustandssuche entstammen²⁹. Die G1-Struktur, aufgebaut aus alternierenden [100]-Schichten mit reiner Ni- bzw. Fe-Besetzung auf dem Übergangsmetalluntergitter, wurde in einer ersten höheren CE, die noch nicht mit allen Clustern und Input-Strukturen der endgültigen Pentaeder-CE erstellt war, ermittelt. Diese Struktur besitzt tetragonale Symmetrie und ist in der speziellen bcc-Konfiguration nicht kräftefrei. Die Berechnung der Kräfte mit anschließender struktureller Relaxation ergab, dass die die Ni- und Fe-Schichten im NNN-Abstand trennenden Al-Schichten von den Ni-Ebenen weg, hin zu den Fe-Ebenen verschoben werden.

²⁸Der Ausdruck 'NiAl-FeAl' in Abb. (2.39) und Tab. (2.15) beschreibt die heterogene Mischphase aus B2-NiAl und B2-FeAl.

²⁹Die L_{21} -Struktur gehört bereits zum Satz der kanonischen ternären Strukturen.

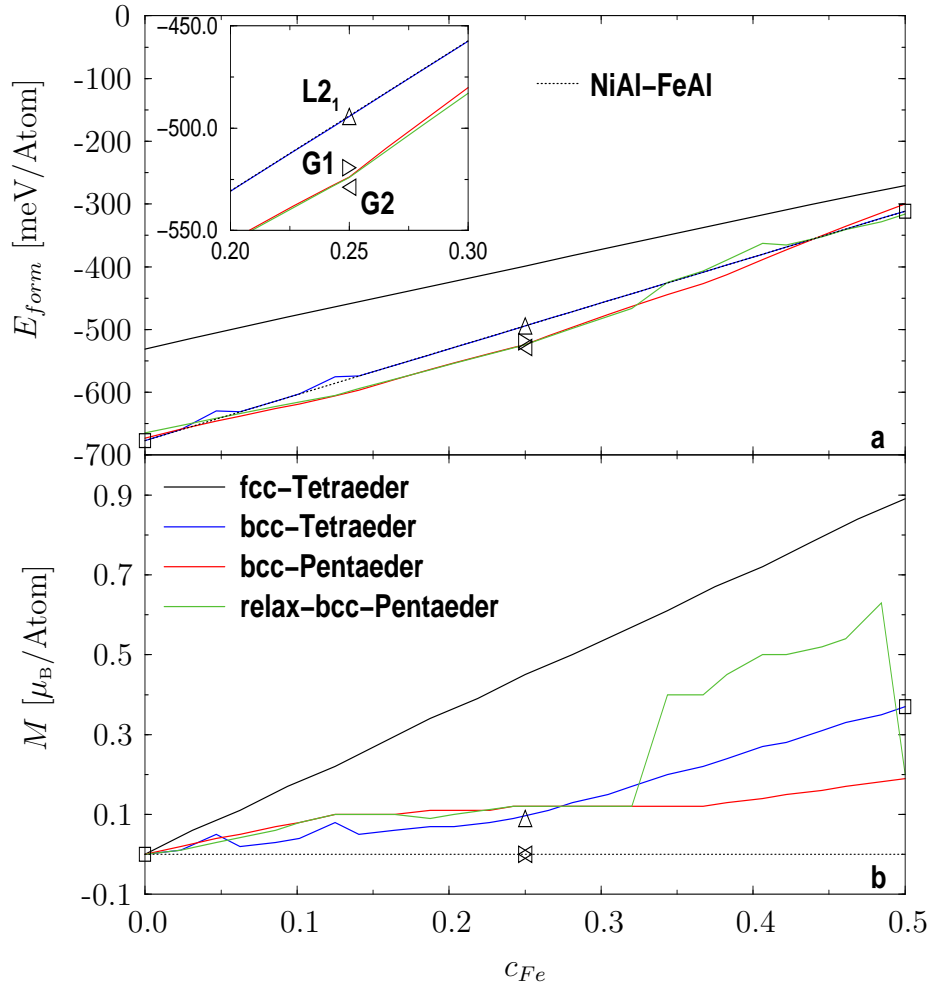


Abbildung 2.39: (a) Cluster-entwickelte *fm*-Bildungsenergien entlang der NiAl/FeAl-Linie im Gibbs-Dreieck. (b) Cluster-entwickeltes magnetisches Moment. Die Symbole gehören zu den expliziten MBPP-Werten der geordneten Strukturen.

σ	a [a.u.]	B [Mbar]	E_{form} $\left[\frac{\text{meV}}{\text{Atom}} \right]$			M [μ_B]		
			MBPP	P-CE	rP-CE	MBPP	P-CE	rP-CE
L2 ₁	5.445	1.492	-494.3	-494.3	-494.3	0.36	0.36	0.36
G1	5.443	1.586	-519.4	-503.2	-517.4	0.00	0.36	0.16
G2	5.433	1.530	-528.8	-523.9	-524.2	0.00	0.48	0.48
NiAl-FeAl			-494.1					

Tabelle 2.15: Mögliche konkurrierende *bcc*-Strukturen bei $\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{50}$.

Die tetragonale Struktur ist dann, mit etwa 4% aus ihrer bcc-Lage verschobenen Al-Ebenen, kräftefrei.

In der Pentaeder-CE, in der unter anderem auch G1 und G2 als Input-Strukturen eingehen, wird jetzt G2 im Grundzustand favorisiert. Die G2-Struktur weist ebenfalls abwechselnde Ni- und Fe-Schichten auf, jedoch in [111]-Richtung auf dem Übergangsmetalluntergitter. Obwohl also ebenfalls zum tetragonalen Kristallsystem gehörend, ist diese Struktur in der bcc-Konfiguration aber in einem energetischen Minimum und daher kräftefrei.

Ein Energieunterschied von knapp $10 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ begünstigt die G2- gegenüber der G1-Struktur. Es spricht für die Güte der Pentaeder-CEs, dass dieser strukturelle Energieunterschied sowohl qualitativ als auch quantitativ korrekt aufgelöst wird. In Tab. (2.15) ist zu erkennen, dass die L₂₁-Struktur in jeder Cluster-Näherung energetisch exakt wiedergegeben wird. Die Absenkung vermöge der strukturellen Relaxation für die G1-Struktur wird in der relax-Pentaeder-Näherung (rP-CE) sauber reproduziert.

Aufgrund der Lage der NiAl/FeAl-Linie im Gebiet einsetzender magnetischer Ordnung ist die Cluster-Beschreibung des Magnetismus problematischer. Die höheren CEs zeigen ein kleines magnetisches Moment abseits der NiAl-Stöchiometrie, das zum DFT-Moment für geordnetes FeAl leicht anwächst. Das starke Anwachsen des magnetisches Moments in rP-CE in der Fe-reichen Region wird auf die bereits erwähnten metastabilen Bereiche zurückzuführen sein. Eventuell bemerkenswert ist, dass für die G1- und G2-Struktur aus den höheren CEs ein resultierendes Moment folgt, dies jedoch in den MBPP-Rechnungen nicht existent ist³⁰, sowie die Tatsache, dass das B2-FeAl Moment in diesen CEs geringer als durch die DFT-Rechnungen nahegelegt bestimmt wird. Eine Ensemblebeschreibung im Sinne der CE könnte daher Einzelergebnisse bei festen Zusammensetzungen als möglicherweise "nicht ensemblekohärent" entlarven. Aufgrund der bereits bestehenden Unklarheiten in der DFT-Beschreibung des Magnetismus in diesem kritischen Gebiet soll aber nicht über diese Denkanstöße hinaus weiterdiskutiert werden.

Die Gitterkonstante der möglichen Grundzustandsstrukturen passt gut zu der von B2-NiAl und B2-FeAl. Gleiches gilt für den Kompressionsmodul.

Die element- und drehimpuls aufgelösten Zustandsdichten der favorisierten G2-NiFeAl₂-Struktur sind in Abb. (2.40) dargestellt. Mit einem D_F von 1.6/eV liegt die Zustandsdichte an der Fermi-Energie gerade zwischen den Werten für B2-NiAl und B2-FeAl. Das Stoner-Kriterium bleibt unerfüllt, was als Erklärung für das ausbleibende magnetische Moment gelten kann.

³⁰Im Fall von G1 verschwindet das magnetische Moment im Zuge der strukturellen Relaxation.

Die lokale Zustandsdichte der d -Zustände der Ni-Atome ähnelt stark der in B2-NiAl (vgl. Abb. (2.20)), mit einer leichten Verschiebung der Bänder zu tieferen Energien. Größere Unterschiede im Vergleich zu B2-FeAl sind für die d -Zustandsdichte der Fe-Atome auszumachen. Etwas auffallend ist die schroffe Kante im Peak der t_{2g} -Zustände direkt unterhalb der Fermi-Energie. In B2-FeAl (vgl. Abb. (2.22)) lag dort noch die charakteristische Schulter, welche die Erfüllung des Stoner-Kriterium nach sich zog. Erneut zu erkennen ist die starke Hybridisierung der Al- p -Zustände mit den d -Zuständen der Übergangsmetallatome. Mit einer energetischen Begünstigung der Größenordnung $30 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ geht die G2-NiFeAl₂-Struktur als stabile Grundzustandsstruktur gegenüber einer heterogenen Mischung aus B2-NiAl und B2-FeAl hervor. Die MBPP-Modellierung einer tatsächlichen ternären B2-Struktur ist zwar schwierig, jedoch sollte eine solche durch die CE-Rechnungen darstellbar sein. Die vorgestellten Ergebnisse lassen jedoch vermuten, dass die Ausbildung ei-

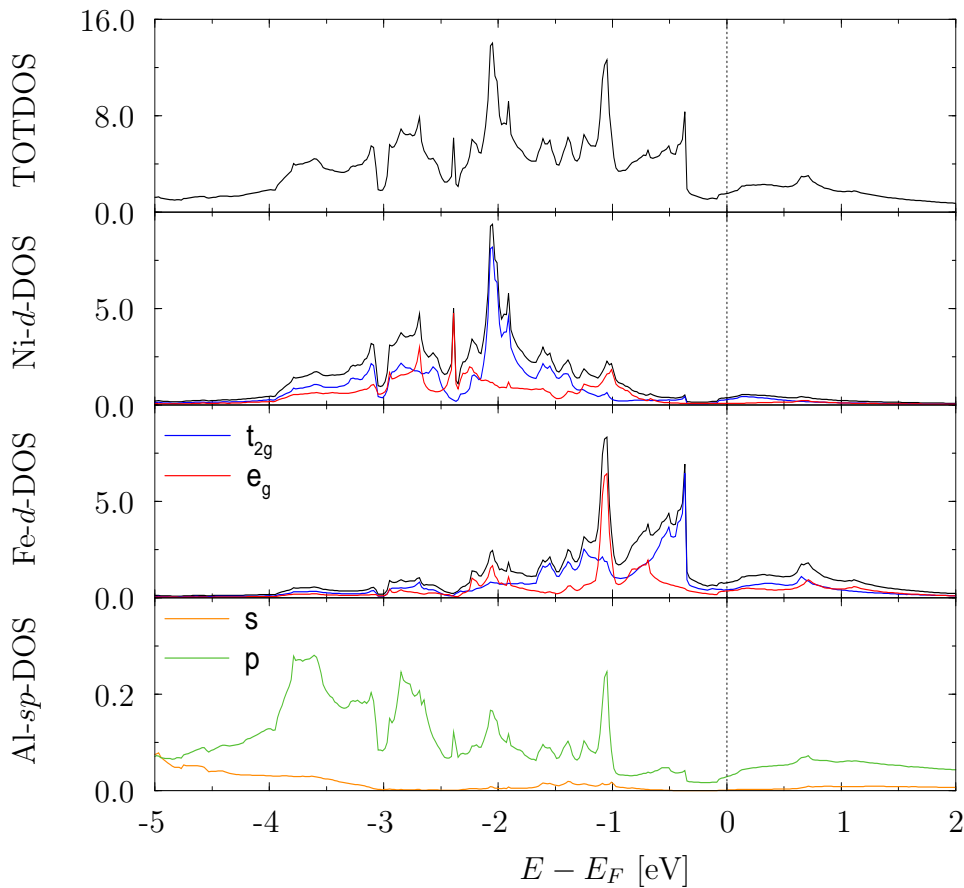


Abbildung 2.40: Zustandsdichten von G2-NiFeAl₂. Einheit: 1/eV.

ner Ordnung auf dem Übergangsmetalluntergitter gegenüber einer regellosen Anordnung ausgezeichnet ist. Leider stehen keinerlei adäquate experimentelle Vergleichsdaten zur Verfügung, was gerade hinsichtlich des kritischen FeAl-Bereichs wünschenswert wäre. Zwar existieren experimentelle Bildungsenergien auf der NiAl/FeAl-Linie [245], aber diese gehören zu $T=1073$ K und sind daher für einen Vergleich mit den hier vorgestellten ab-initio Grundzustandsdaten ungeeignet.

Teil II

$T \neq 0$: Statistische Mechanik von Materialsystemen

Kapitel 3

Theorie und Werkzeug

Die theoretischen Grundlagen und die explizite Verfahrensweise zur Beschreibung von Festkörpersystemen im thermodynamischen Gleichgewicht ist Gegenstand dieses Kapitels. Dabei sollen im einleitenden ersten Teil die thermodynamischen Relationen und Zusammenhänge, die für das Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind, wiederholt bzw. eingeführt werden.

Der zweite Teil beschäftigt sich dann mit der mikroskopischen Beschreibungsebene thermodynamischer Phänomene, der Statistischen Mechanik. Die Berechnung der systembeschreibenden Zustandssumme ist auf dieser Ebene die zentrale Aufgabenstellung. Die natürliche Erweiterung der Cluster-Entwicklung auf Fragestellungen bei endlichen Temperaturen, die Cluster-Variationsmethode, wird als ein diesbezüglich geeignetes numerisches Näherungsverfahren im Anschluss daran vorgestellt.

Das abschließende Unterkapitel soll dann dazu dienen, die Eckpunkte einer ab-initio Statistischen Mechanik zusammenfassend darzustellen und die unterschiedlichen, in einer solchen parameterfreien Theorie einzugliedernden physikalischen Prozesse auf variierender Zeit- und Längenskala zu benennen.

Da der Schwerpunkt dieser Arbeit in der Beschreibung der Grundzustandseigenschaften lag, werden die Ausführungen in diesem Kapitel nicht derart umfassend wie in Kapitel 1 sein.

3.1 Thermodynamische Grundlagen

Bei fester Konzentration c_i der Komponenten $i=1, \dots, M$ eines Materialsystems mit N Teilchen ist das beschreibende thermodynamische Potenzial bei vorherrschender Temperatur T und wirkendem Druck p durch die freie Enthalpie G gegeben. Dieses Potenzial geht aus einer Legendre-Transformation der inneren Energie U hinsichtlich der Entropie S und dem Volumen V hervor:

$$G = U - TS + pV = F + pV \quad . \quad (3.1)$$

Das verwandte Potenzial der freien Energie F entspricht der Legendre-Transformation von U lediglich bezüglich S . Der extensive Charakter der freien Enthalpie führt auf folgende alternative Relation:

$$G = \sum_i \mu_i N_i \quad , \quad \text{mit} \quad N_i = c_i N \quad . \quad (3.2)$$

Demnach ist das chemische Potenzial μ_i in einem einkomponentigen System gleichbedeutend mit der freien Enthalpie pro Teilchen. Generell gilt:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{N_{j \neq i}, T, p} \quad . \quad (3.3)$$

Die Beschreibung mehrkomponentiger Materialsysteme erfordert es, physikalische Größen für verschiedene Zusammensetzungen miteinander zu vergleichen. Dies hat bereits die Diskussion der Grundzustände in Teil I deutlich gemacht. Zu diesem Zweck muss nun eine neues thermodynamisches Potenzial gefunden werden, da G hierfür nicht flexibel genug ist.

Das große Potenzial J , welches man durch Legendre-Transformation der inneren Energie hinsichtlich der Entropie und der Teilchenzahlen erhält, scheint die in diesem Sinne natürliche Erweiterung darzustellen:

$$J = F - \sum_i \mu_i N_i = -pV \quad . \quad (3.4)$$

Für die praktische Anwendung auf manche interessierende Fragestellungen zu Materialsystemen, wie etwa die Berechnung des korrespondierenden Phasendiagrammes, ist J jedoch nicht optimal. Dies liegt darin begründet, dass in der Bestimmungsgleichung (3.3) für das chemische Potenzial μ_i die Ableitung von G bei konstanter Teilchenzahl $N_{j \neq i}$ steht. Für die anstehenden Untersuchungen ist allerdings lediglich relevant, dass auch unter Teilchenaustausch die grundlegende Normierung $\sum_i c_i = 1$ in den Rechnungen nicht verletzt

wird. Demzufolge ist es angemessen, effektive chemische Potentiale einzuführen, die kanonische Teilchenaustauschprozesse bezüglich willkürlichem, festem N beschreiben¹. Der Vorteil dabei ist, dass solche effektiven chemischen Potentiale für jede Spezies nicht unabhängig variierbar, sondern über Relationen untereinander verknüpft sind. Dies reduziert in numerischen Untersuchungen die Zahl der Freiheitsgrade².

Hinsichtlich der Konstruktion solch effektiver Potentiale bestehen gewisse Freiheiten. Eine sinnvolle symmetrische Darstellung soll im Weiteren abgeleitet werden. Hierzu startet man in folgender Weise von der auf N normierten Gleichung (3.2):

$$\begin{aligned}
 0 &= g - \sum_i \mu_i c_i \\
 \Leftrightarrow \quad \frac{1}{M} \sum_i \mu_i &= g - \sum_i \mu_i c_i + \left(\frac{1}{M} \sum_i \mu_i \right) \underbrace{\sum_i c_i}_{=1} \\
 \Leftrightarrow \quad \frac{1}{M} \sum_i \mu_i &= g - \sum_i \mu_i c_i + \frac{1}{M} \sum_{ij} \mu_j c_i \\
 \Leftrightarrow \quad \frac{1}{M} \sum_i \mu_i &= g - \sum_i \underbrace{\frac{1}{M} \left[(M-1)\mu_i - \sum_{j \neq i} \mu_j \right]}_{=\tilde{\mu}_i} c_i \quad . \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

Somit erhält man als an die Problemstellung ideal adaptiertes neues großes thermodynamische Potenzial Ω :

$$\Omega = \frac{1}{M} \sum_i \mu_i = g - \sum_i \tilde{\mu}_i c_i \quad . \quad (3.6)$$

Dieses $\Omega(T, p, \tilde{\mu}_i)$ stellt die Legendre-Transformierte von $g(T, p, c_i)$ unter der Nebenbedingung $\sum_i c_i = 1$ dar, mit

$$\tilde{\mu}_i = \frac{1}{M} \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{N, T, p} = \frac{1}{M} \left. \frac{\partial F}{\partial N_i} \right|_{N, T, V} \quad . \quad (3.7)$$

Speziell für ein binäres und ein ternäres System schreiben sich die effektiven chemischen Potentiale als

¹ N muss natürlich so groß sein, dass das Arbeiten im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) gerechtfertigt ist, d.h. ein makroskopisches System beschrieben wird.

²In (3.4) sind die chemischen Potentiale unabhängig voneinander und daher frei wählbar.

$$\begin{array}{ll}
\text{binär:} & \text{ternär:} \\
\tilde{\mu}_A = \frac{1}{2}(\mu_A - \mu_B) & \tilde{\mu}_A = \frac{1}{3}(2\mu_A - \mu_B - \mu_C) \\
\tilde{\mu}_B = \frac{1}{2}(\mu_B - \mu_A) & \tilde{\mu}_B = \frac{1}{3}(2\mu_B - \mu_A - \mu_C) \quad (3.8) \\
\Rightarrow \tilde{\mu}_B = -\tilde{\mu}_A & \tilde{\mu}_C = \frac{1}{3}(2\mu_C - \mu_A - \mu_B) \\
& \Rightarrow \tilde{\mu}_C = -(\tilde{\mu}_A + \tilde{\mu}_B) \quad .
\end{array}$$

Ersichtlich ist die Erhaltung der willkürlichen Gesamtteilchenzahl unter Wirkung dieser effektiven chemischen Potentiale. Die "Erzeugung" von Teilchen der Sorte i geht immerzu mit einer "Vernichtung" von Teilchen der verbleibenden Spezies einher. Dieser Sachverhalt drückt sich auch in der allgemeingültigen Relation

$$\sum_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (3.9)$$

aus.

Im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht muss ganz allgemein das beschreibende Potenzial $\mathcal{P}(\{Y\})$, wobei $\{Y\}$ alle $k=1, \dots, Q$ unabhängigen Variablen zusammenfasst, stationär sein. Dies übersetzt sich zu

$$d\mathcal{P} = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial Y_k \partial Y_l} \right|_{\{Y_m \neq kl\}} > 0 \quad k, l = 1, \dots, Q \quad . \quad (3.10)$$

Aufgetragen bezüglich ausgewählter Koordinaten Y_k, \dots, Y_l bedeutet dies, dass die Funktion $\mathcal{P}(Y_k, \dots, Y_l)$ konkave Gestalt zu besitzen hat. Diese Tatsache impliziert im Fall der Auftragung über den Konzentrationen beispielsweise die wichtige Tangentenregel.

Weitere wichtige Relationen gelten bei der Koexistenz zweier oder mehrerer unterschiedlicher Phasen. Nach der Gibbsschen Phasenregel (z.B. [246]) ist die Zahl der möglichen koexistierenden Phasen φ bei M Komponenten und f frei wählbaren inneren intensiven Variablen des Systems gegeben durch

$$\varphi = M + 2 - f \quad . \quad (3.11)$$

Daher können in einem binären System maximal 4, in einem ternären System maximal 5 Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander sein. In der Realität sind jedoch zumeist Phasenkoexistenzgebiete bei variierender Temperatur und veränderlichem Druck bzw. Volumen von Interesse. In diesem Fall reduzieren sich die entsprechenden Zahlen jeweils um 2.

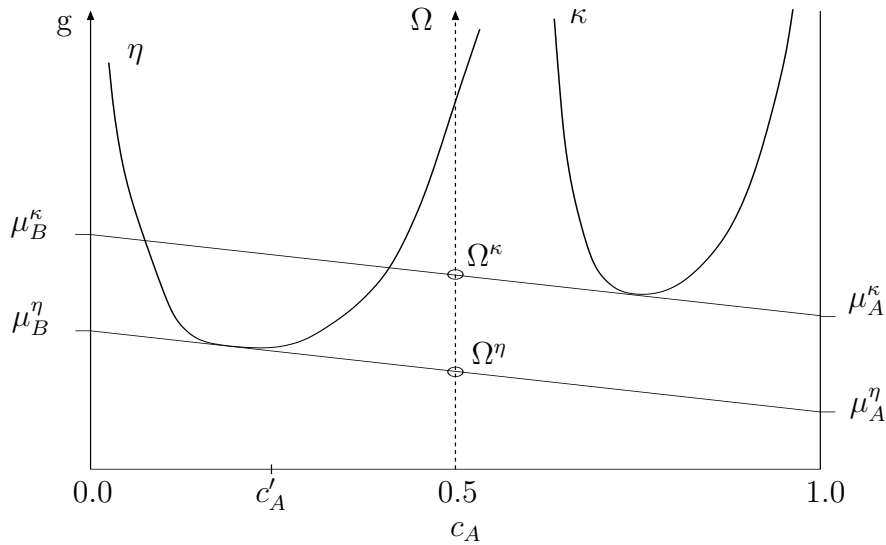


Abbildung 3.1: Schematische Kurven der freien Enthalpie für konstantes T und p . Das effektive chemische Potenzial $\tilde{\mu}_A$ ist so gewählt, dass η stabil bei $c_A=c'_A$ ist.

Bei einer festen Konzentration der Komponenten müssen bei gegebener Temperatur und einheitlichem Druck auch die jeweiligen chemischen Potentiale in den koexistierenden Phasen identisch sein:

$$\forall i : \quad \mu_i^\eta = \mu_i^\kappa \quad \eta, \kappa = 1, \dots, \varphi \quad (3.12)$$

Es ist sofort einsichtig, dass dieser Sachverhalt auch für die effektiven chemischen Potentiale gilt. Natürlich kann aber die freie Enthalpie g in diesen Phasen unterschiedlich sein, da die jeweiligen Konzentrationen der Komponenten nicht einheitlich sein müssen (vgl. (3.2)). Der große Vorteil des effektiven großen Potentials Ω ist nun der, dass dieses sehr wohl identisch für koexistierende Phasen ist, da es sich nach (3.6) allein aus den chemischen Potentiale errechnen lässt.

Zur Veranschaulichung des bisher Erarbeiteten sei auf Abb. (3.1) verwiesen. Diese Abbildung zeigt die Stabilitätsverhältnisse in einem binären System bei eingestelltem $\tilde{\mu}_A = -\tilde{\mu}_B$. Zu erkennen ist, dass in diesem Fall der Wert des zur jeweiligen Phase zugeordneten großen Potentials Ω bei der Konzentration $c_A=0.5$ als arithmetisches Mittel der tatsächlichen chemischen Potentiale μ_A und μ_B abzulesen ist (vgl. (3.6)). Werden die beiden Phasen η und κ durch eine gemeinsame Tangente verbunden, so ist $\tilde{\mu}_A$ so gewählt, dass η und κ koexistieren, also eine heterogene Mischphase bilden. Dann sind wiederum sowohl die tatsächlichen chemischen Potentiale einheitlich, als auch Ω^η und Ω^κ identisch. Detailliertere Ausführun-

gen zu den in den letzten Absätzen gemachten Aussagen finden sich auch in [145].

Die effektiven chemischen Potentiale $\tilde{\mu}_i$ bilden zusammen mit dem effektiven großen Potenzial Ω demnach ideale Beschreibungsgrößen, um das Stabilitätsverhalten mehrkomponentiger Systeme wirkungsvoll zu untersuchen.

3.2 Zentrale Größen der Statistischen Mechanik

Die *phänomenologische Thermodynamik* liefert nur sehr eingeschränkte Einblicke in die dem makroskopischen Verhalten zugrundeliegenden Prozesse auf mikroskopischer Ebene. Diese sind Dreh- und Angelpunkt der *Statistischen Mechanik*. Das Zusammenspiel der beiden Zugänge zur Physik im thermodynamischen Gleichgewicht ist eben Gegenstand des zweiten Teils dieser Arbeit.

Aufgrund der Tatsache, dass die Beschreibungsobjekte der Statistischen Mechanik ebenfalls Vielteilchensysteme darstellen, ähnelt das theoretische Gerüst stark dem der im 1. Kapitel vorgestellten quantenmechanischen Vielteilchentheorie im Grundzustand. War es dort die Vielteilchenwellenfunktion, welche die gesamte physikalische Information eines Systems bei fester Konzentration der $i=1, \dots, M$ beteiligten Komponenten in sich trug, ist dies jetzt die sogenannte *kanonische Dichtematrix* $\rho(T, V, \{N_i\})$. Deren Diagonalelemente³ schreiben sich als

$$\rho(T, V, \{N_i\}, \boldsymbol{\sigma}) = \frac{e^{-\beta E(\boldsymbol{\sigma})}}{Z_k} \quad , \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.13)$$

und geben die Wahrscheinlichkeiten an, mit der spezielle *Mikrokonfigurationen*⁴ $\boldsymbol{\sigma}$ im thermodynamischen Gleichgewicht anzutreffen sind. Eine Mikrokonfiguration ist für kristalline Festkörpersysteme etwa durch eine gegebene Struktur auf dem vorliegenden Gitter repräsentiert. Die Größe $E(\boldsymbol{\sigma})$ ist die zugeordnete Konfigurationsenergie, und Z_k ist die wichtige *kanonische Zustandssumme*, gegeben durch

$$Z_k = Z_k(T, V, \{N_i\}) = \sum_{\boldsymbol{\sigma}} e^{-\beta E(\boldsymbol{\sigma})} \quad . \quad (3.14)$$

Im letzten Abschnitt wurden im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik große Potentiale zur effizienteren Beschreibung von Problemstellungen, welche zentral mit einer

³Die Dichtematrix ρ der Statistischen Mechanik hat Diagonalgestalt.

⁴Generell sind in der kanonischen Gesamtheit festes Volumen V und feste Teilchenzahlen $\{N_i\}$ die Mikronebenbedingungen. Die Verwendung der Makronebenbedingung fester Druck p anstatt der Mikronebenbedingung festes Volumen V bedingt einen Energiebeitrag pV zur Konfigurationsenergie.

Variation der Teilchenzahlen bzw. -konzentrationen verbunden waren, eingeführt. Analog hierzu lassen sich auch in der Statistischen Mechanik eine Wahrscheinlichkeit ρ und eine zugeordnete großkanonischen Zustandssumme Z_{gk} definieren:

$$\rho(T, V, \{\mu_i\}, \boldsymbol{\sigma}) = \frac{e^{-\beta[E(\boldsymbol{\sigma}) - \sum_i \mu_i N_i(\boldsymbol{\sigma})]}}{Z_{gk}} \quad , \quad (3.15)$$

$$Z_{gk}(T, V, \{\mu_i\}) = \sum_{\boldsymbol{\sigma}} e^{-\beta[E(\boldsymbol{\sigma}) - \sum_i \mu_i N_i(\boldsymbol{\sigma})]} \quad . \quad (3.16)$$

Der Charakter der Zustandssumme als systemdefinierende Größe liegt in der Tatsache begründet, dass sich sämtliche thermodynamischen Zustandsgrößen daraus errechnen lassen. Die fundamentale Zusammenführung von phänomenologischer Thermodynamik und Statistischer Mechanik manifestiert sich demnach beispielsweise durch folgende ausgewählte Relationen:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k = \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} + \sum_i \frac{\mu_i}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu_i} \right) \ln Z_{gk} \quad (3.17)$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_k \quad (3.18)$$

$$J = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{gk} \quad (3.19)$$

Bekanntermaßen vollzieht sich der Übergang zwischen den beschreibenden thermodynamischen Potenzialen zum Zwecke des Informationserhalts vermöge Legendre-Transformation. In der Statistischen Mechanik sind die entsprechenden Übergänge zwischen den verschiedenen Gesamtheiten durch eine verallgemeinerte Laplace-Transformation realisiert. Die Kohärenz beider Beschreibungsebenen gelingt durch die Annahme der Näherung des mit der Laplace-Transformation verbundenen Integrals durch den Wert des Integranden am stationären Punkt. Die Plausibilität dieser Näherung liegt im Skalenverhalten der extrinsischen und intrinsischen Zustandsvariablen im thermodynamischen Limes begründet (z.B. [247]).

Im Folgenden werden die anstehenden Diskussionen zur konkreten Berechnung der Zustandssumme obdA in der kanonischen Gesamtheit durchgeführt. Ebenfalls wird die Betrachtung auf die in dieser Arbeit interessierenden kristallinen Festkörpersysteme beschränkt bleiben. Die exakte Berechnung der Diagonalelemente (3.13) ist, analog zur Bestimmung der Vielteilchenwellenfunktion, für reale System unmöglich handhabbar. Ein System mit M Komponenten hat bei N Gitterplätzen M^N unterschiedliche Mikrokonfigurationen⁵. Diese

⁵Falls nur Besetzungsfreiheitsgrade berücksichtigt werden.

für Systeme im thermodynamischen Limes astronomische Zahl an Konfigurationen ist auf direktem Weg nicht zu durchscannen.

Die zentrale Erkenntnis zur Bewältigung dieses *sampling-Problems* ist die, dass nur sehr wenige Mikrokonfigurationen maßgeblich zu (3.14) beitragen. Um dies einzusehen, ist es sinnvoll, (3.14) umzuschreiben auf

$$Z_k = \sum_{\sigma} e^{-\beta E(\sigma)} = \sum_E g(E) e^{-\beta E} \quad . \quad (3.20)$$

Die Größe $g(E)$ ist der sogenannte *Entartungsfaktor*, der die Zahl der Strukturen σ mit derselben Konfigurationsenergie wiedergibt. Das Produkt aus $g(E)$ und Exponentialfunktion hat nun ein Maximum bei einer speziellen Energie E_{max} . Dies liegt darin begründet, dass $g(E)$ rasch anwächst, wohingegen $e^{-\beta E}$ exponentiell abfallend ist. Dieses Maximum gewinnt mit wachsender Teilchenzahl N an Schärfe. Demzufolge ist es bei sehr großem N gerechtfertigt, die Zustandssumme durch den zu E_{max} gehörenden Term zu ersetzen. Dies spiegelt die Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit wider.

In der Anwendung auf reale Systeme haben sich über die Jahre zwei Verfahren zur Behandlung des *sampling-Problems* etabliert. Das erste bildet die Monte-Carlo-Simulation (MCS), die in anderer Form schon bei den Ansätzen zur Berechnung der Vielteilchenwellenfunktionen erwähnt wurde. Das zweite ist die sogenannte *Cluster-Variationsmethode (CVM)*, eine auf die Statistische Mechanik erweiterte Version der Cluster-Entwicklung, welche bereits in dieser Arbeit ihre Anwendung fand.

In der MCS (z.B. [248]) werden die thermodynamischen Erwartungswerte $\langle O \rangle$ direkt anhand einer Mittelung über mögliche Konfigurationen σ berechnet:

$$\langle O \rangle = \sum_{\sigma} \rho(T, \sigma) O(\sigma) \quad . \quad (3.21)$$

Das Durchscannen des Konfigurationsraums geschieht allerdings mit einem sogenannten *importance-sampling* derart, dass die Konfigurationen mit ihrer jeweiligen Boltzmann-Wahrscheinlichkeit ρ in diesem "Computer-Experiment" auftauchen. Dies gelingt vermöge des sogenannten *Metropolis-Algorithmus*, bei dem die einzelnen Iterationsschritte, nach denen die neuen Konfigurationen ausgewählt werden, eine sogenannte *Markov-Kette* bilden, d.h. die Schritte hängen jeweils nur von der vorhergehenden Iteration ab.

Da die MCS nicht im thermodynamischen Limes arbeitet, ist die möglich werdende direkte Berechnung der Observablen jedoch sensitiv gegenüber der Superzellgröße und den angelegten Randbedingungen. Probleme hinsichtlich des ergodischen Charakters und der

Gefahr des Hineinlaufens in metastabile Bereiche sind ebenfalls zu beachten.

Der trotzdem verbleibende immense Rechenaufwand der MCS bedingte über die Jahre subtile und komplexe Verfeinerungen des vergleichsweise simplen Standard-Metropolis-Algorithmus. Trotz dieser Schwierigkeiten müssen MCS bei korrekter Durchführung als beste numerische Verfahren zur Behandlung der Statistischen Mechanik von realen Systemen betrachtet werden. Die Länge der berücksichtigten Korrelation ist allein durch die Größe der Superzelle begrenzt. Als kleiner Nachteil bleibt, dass in Analogie zu einem wirklichen Experiment die Entropie S sowie die beschreibenden thermodynamischen Potenziale nicht direkt berechnet werden können. Dies muss anhand geeigneter ausgelagerter Integrationsverfahren geschehen.

3.3 Cluster-Variationsmethode (CVM)

Die Cluster-Variationsmethode (CVM) [249,190,144,250] orientiert sich im Gegensatz zur MCS an der Tatsache, dass die Kenntnis von E_{max} und des Entartungsfaktors $g(E_{max})$ im thermodynamischen Limes ausreichend für die korrekte Berechnung der thermodynamischen Potenziale und der Entropie ist. Natürlich ändert die Konzentration auf die Größen g und E_{max} nichts am Schwierigkeitsgrad der zu bewältigenden Aufgabe.

Die Gleichung (3.20) lässt sich demnach mit (3.18) als

$$F = U - TS = E_{max} - k_B T \ln g(E_{max}) \quad (3.22)$$

schreiben. Die beiden zentralen, gekoppelten Größen E_{max} und $g(E_{max})$ werden in der CVM über die Variation eines Funktionals der freien Energie iterativ bestimmt. Variiert wird dabei nach der Dichtematrix ρ bzw. deren Diagonalelementen.

Dieses Funktional der freien Energie ist folgendermaßen definiert⁶:

$$\mathcal{F}[\rho] = \text{Tr} \rho E + k_B T \text{Tr} \rho \ln \rho \quad , \quad \text{mit} \quad \text{Tr} \rho = 1 \quad . \quad (3.23)$$

Da die freie Energie als thermodynamisches Potenzial minimal im thermodynamischen Gleichgewicht ist, erhält man einen Wert für dieselbe aus

$$\mathcal{F}_0 = \min_{\rho} \mathcal{F}[\rho] \quad . \quad (3.24)$$

⁶Der Spuroperator "Tr" über alle Mikrokonfigurationen σ wirkt auf einzelne Funktionen sowie Produkte aus Funktionen.

Es kann gezeigt werden [250], dass immerzu $\mathcal{F}_0 \geq F$ gilt. Die aus der Variation gewonnene freie Energie stimmt dann und nur dann mit dem wahren F überein, wenn die Dichtematrix ρ ebenfalls der tatsächlichen im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht.

Die Darstellung der inneren Energie U in diesem Funktional erfordert bei Einbindung der bereits in Kapitel 1.6 eingeführten Cluster-Entwicklung keine gesonderte Annahmen hinsichtlich ρ . So gilt:

$$U = \text{Tr} \rho E \approx \text{Tr} \rho \sum_{\alpha m} K_{\alpha m} \phi_{\alpha m} = \sum_{\alpha m} K_{\alpha m} \text{Tr} \rho \phi_{\alpha m} = \sum_{\alpha m} K_{\alpha m} \xi_{\alpha m} \quad , \quad (3.25)$$

wobei die $\xi_{\alpha m}$ Cluster-Korrelationsfunktionen zum Cluster α beschreiben. So übertragen sich die bereits in der Energiedarstellung der reinen CE gemachten Näherungen hinsichtlich der mitgenommenen Cluster in diesen Teil des Funktionals der freien Energie.

Zur Darstellung des Entropieterms in Abb. (3.23) muss die Gestalt der wahren Dichtematrix genähert werden. Die Ableitung dieser Näherung erfolgt in [249,190] oder auch [251] physikalisch intuitiv. Hier soll ein mehr formaler Weg, analog [250], besprochen werden.

Im Sinne der CE ist folgender Produktansatz⁷ für die Separation der vollständigen Dichtematrix in einzelne Cluster-Größen $\tilde{\rho}_\alpha$ naheliegend:

$$\rho(\boldsymbol{\sigma}) = \prod_{\alpha} \tilde{\rho}_{\alpha}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}) \quad \Leftrightarrow \quad \ln \rho(\boldsymbol{\sigma}) = \sum_{\alpha} \ln \tilde{\rho}_{\alpha}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}) \quad . \quad (3.26)$$

Ebenso kann man natürlich auch für jeden einzelnen Cluster α schreiben:

$$\rho_{\alpha}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}) = \prod_{\beta \subseteq \alpha} \tilde{\rho}_{\beta}(\boldsymbol{\sigma}_{\beta}) \quad \Leftrightarrow \quad \ln \rho_{\alpha}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}) = \sum_{\beta \subseteq \alpha} \ln \tilde{\rho}_{\beta}(\boldsymbol{\sigma}_{\beta}) \quad . \quad (3.27)$$

Gesucht ist jetzt eine Darstellung für die unbekanntes $\tilde{\rho}_\alpha$. Da der Cluster α notgedrungen selbst in dem Produkt bzw. der Summe (3.27) enthalten sein muß, bietet sich eine rekursive Inversion dieser Gleichung als erster Schritt zur Lösung an [250,145]. In ihrer allgemeinen Form entspricht diese der sogenannten *Möbius-Transformation* [252,253]:

$$\tilde{\rho}_{\alpha}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}) = \prod_{\beta \subseteq \alpha} \rho_{\beta}^{(-1)^{|\alpha|-|\beta|}}(\boldsymbol{\sigma}_{\beta}) \quad \Leftrightarrow \quad \ln \tilde{\rho}_{\alpha}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}) = \sum_{\beta \subseteq \alpha} (-1)^{|\alpha|-|\beta|} \ln \rho_{\beta}(\boldsymbol{\sigma}_{\beta}) \quad . \quad (3.28)$$

Der Beweis hierfür ist in Anhang D.1 angeführt. Bisher wurde noch keine Näherung vollzogen, die Zerlegung von ρ und die Inversion (3.28) sind exakt.

Die Minimierung von $\mathcal{F}[\rho]$ muss bezüglich aller möglichen Dichtematrizen, welche die

⁷Da die Diagonalelemente von ρ Wahrscheinlichkeiten darstellen, ist es mathematisch klar, dass die einzelnen Cluster-Terme multiplikativ koppeln müssen.

Nebenbedingung $\text{Tr}\rho=1$ erfüllen, erfolgen. Diese Forderung übersetzt sich betreffend der oben aufgestellten Gleichungen dahingehend, dass sämtliche möglichen Cluster α in (3.26) berücksichtigt werden müssen. Dies ist natürlich für die erforderlichen großen Teilchenzahlen N nicht möglich, d.h. es muss wie schon bei der CE eine Näherung hinsichtlich der mitgenommenen Cluster erfolgen.

Die Einführung der Größen $\tilde{\rho}_\alpha$ ermöglicht nun eine physikalisch saubere Beurteilung einer solchen Näherung, die, wie gleich zu sehen ist, exakt wird im Grenzfall $T \rightarrow \infty$. Dort muss nämlich jegliche Korrelation zwischen den einzelnen Gitterplätzen verschwinden und demzufolge folgende Relation gelten:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \rho_\alpha = \prod_{p \in \alpha} \rho_p \quad , \quad \text{mit } p : \text{ einzelner Gitterplatz} \quad . \quad (3.29)$$

Diese simple Separation der Gesamtwahrscheinlichkeit in ein Produkt aus Punktwahrscheinlichkeiten wird auch *Bragg-Williams-Näherung* [254] genannt. Durch einfaches Ausschreiben der Summe (3.28) für ausgewählte Cluster macht man sich schnell klar, dass wegen (3.29) folgt:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \tilde{\rho}_\alpha = 1 \quad \text{wenn} \quad |\alpha| > 1 \quad . \quad (3.30)$$

In der Anwendung der CVM wird nun für alle Cluster α , welche nicht in (3.26) mitgenommen werden, die entsprechende Größe $\tilde{\rho}_\alpha$ für beliebige Temperaturen T gleich 1 gesetzt. Dies gewährleistet die Korrektheit der CVM im Grenzfall $T \rightarrow \infty$. Somit schreibt sich (3.26) als

$$\rho(\boldsymbol{\sigma}) \approx \rho_{CVM}(\boldsymbol{\sigma}) = \prod_{\alpha \subseteq \{\alpha_M\}} \tilde{\rho}_\alpha(\boldsymbol{\sigma}_\alpha) \quad , \quad (3.31)$$

mit $\{\alpha_M\}$ als Synonym für die Begrenzung der mitgenommenen Cluster auf Sub-Cluster von maximalen Clustern. Im Folgenden soll bei Cluster-Produkten und -Summen, wenn nicht anders bemerkt, immer diese Begrenzung gelten.

Vermöge der Möbius-Transformation können nun die $\tilde{\rho}_\alpha$ über den Weg der Einführung eines Abzählkoeffizienten a_α durch die eigentlichen Cluster-Wahrscheinlichkeiten ersetzt werden [250,145]:

$$\rho_{CVM} = \prod_{\alpha} \rho_\alpha^{a_\alpha} \quad , \quad \text{mit} \quad a_\alpha = \sum_{\beta \supseteq \alpha} (-1)^{|\beta|-|\alpha|} \quad . \quad (3.32)$$

Die allein von der Konnektivität des Grundgitter abhängenden Abzählkoeffizienten a_α lassen sich am einfachsten mittels folgender Rekursionsformel berechnen [144,250]:

$$\forall \beta : \quad \sum_{\alpha \supseteq \beta} a_\alpha = 1 \quad . \quad (3.33)$$

Somit stellt der Koeffizient a_α also sicher, dass jeder Cluster in seinem Beitrag zur übergeordneten Cluster-Wahrscheinlichkeit exakt nur einmal gezählt wird.

Schlussendlich gewinnt man in CVM-Näherung folgenden Ausdruck für die Entropie⁸:

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \text{Tr} \rho \ln \rho \stackrel{(3.32)}{\approx} -k_B \text{Tr} \rho \sum_{\alpha} a_{\alpha} \ln \rho_{\alpha} \\
 &= -k_B \sum_{\alpha} a_{\alpha} \text{Tr} \rho \ln \rho_{\alpha} \\
 &= -k_B \sum_{\alpha} a_{\alpha} \text{Tr}^{(\alpha)} \rho_{\alpha} \ln \rho_{\alpha} \quad .
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

Herzstück der CVM ist demnach die Näherung der Entropie des Gesamtsystems durch eine Linearkombination von Cluster-Entropien S_{α} :

$$S \approx S_{CVM} = \sum_{\alpha} a_{\alpha} S_{\alpha} \quad , \quad \text{mit} \quad S_{\alpha} \equiv -k_B \text{Tr}^{(\alpha)} \rho_{\alpha} \ln \rho_{\alpha} \quad . \tag{3.35}$$

Durch die Kombination von (3.25) und (3.34) erhält man die gesuchte Darstellung des Funktionals $\mathcal{F}[\rho]$ der freien Energie zu

$$\mathcal{F}[\rho] = \sum_{\alpha} \left(\sum_m K_{\alpha m} \xi_{\alpha m} + k_B T a_{\alpha} \text{Tr}^{(\alpha)} \rho_{\alpha} \ln \rho_{\alpha} \right) \quad . \tag{3.36}$$

Die Cluster-Korrelationsfunktionen $\xi_{\alpha m}$ und die Cluster-Wahrscheinlichkeiten ρ_{α} sind eindeutig ineinander transformierbar und stellen lediglich zwei unterschiedliche Basen zur Darstellung der Dichtematrix dar. In allgemeiner Form geschieht diese Transformation mittels der sogenannten *V-Matrix* [257,258,145]:

$$\rho_{\alpha}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}) = \sum_{\beta \subseteq \alpha} \sum_{m \setminus \{0\}} V_{\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}, \boldsymbol{\sigma}_{\beta m}} \xi_{\beta m} \quad . \tag{3.37}$$

Die explizite Minimierung von (3.36) und damit letztlich die Lösung des Problems der Bestimmung der genäherten freien Energie führt auf die sogenannten *CVM-Gleichungen* [144,259]:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \xi_{\alpha m}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho_{\alpha}(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha})} = 0 \quad . \tag{3.38}$$

Bevor im nächsten Abschnitt ein Verfahren zur effizienten Lösung der CVM-Gleichungen vorgestellt wird, ein paar grundsätzliche Anmerkungen zur Cluster-Variationsmethode.

Die CVM ist eine verallgemeinerte Mean-Field-Theorie. Im Gegensatz zur klassischen

⁸Äquivalente Darstellungen wurden auch von Hijmans und de Boer [255] und Barker [256] abgeleitet.

Mean-Field-Theorie, der BW-Näherung, erlaubt es die CVM, Korrelationen in der Besetzung der Gitterplätze bis zu den maximalen mitgenommenen Clustern korrekt zu berücksichtigen. Abseits der unmittelbaren Umgebung von Phasenübergängen 2. Ordnung, welche in realen Systemen ehemals spärlich vertreten sind, bietet die CVM eine effiziente, physikalisch wohlformulierte Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts.

Im Vergleich zu Monte-Carlo-Simulationen ist die CVM etwa um einen Faktor 100 schneller. Während die MCS eine genaue, aber aufgrund der numerischen Streuung unpräzise, Methode darstellt, ist die CVM ein präzises, aber ungenaues Verfahren. Die Präzision der CVM hat ihre Ursache im analytischen Charakter der Theorie. Obwohl die CVM-Gleichungen in letzter Instanz numerisch gelöst werden müssen, liefern diese doch eindeutige Werte für die interessierenden thermodynamischen Größen⁹.

Ein verbleibendes Problem der CVM ist, dass die Bedingung $\text{Tr}\rho_\alpha=1$ für Cluster α , die nicht im Satz der mitgenommenen Cluster enthalten sind, nicht unbedingt erfüllt sein muß. Dies liegt daran, dass diese Normierungsbedingung in der Ableitung der CVM nicht benutzt wurde. Somit kann es bei willkürlichen Cluster-Näherungen zu unphysikalischen Resultaten, gerade bei höheren Ableitungen des thermodynamischen Potentials, kommen. Aus diesem Grund ist darauf zu achten, dass eine "sinnvolle" Cluster-Näherung, sowohl hinsichtlich der Energetik als auch der Entropiedarstellung, verwendet wird. Richtlinien hierzu finden sich zum Beispiel in [156,250,146].

3.3.1 Natural Iteration Method (NIM)

Ein wirkungsvolles Verfahren zur Lösung der CVM-Gleichungen, das im Gegensatz zu Standard-Newton-Raphson-Verfahren (z.B. [260]) speziell auf die Eigenheiten der CVM abgestimmt ist, wurde von Kikuchi [185] mit der sogenannten *Natural Iteration Method* (NIM) vorgestellt. Diese Lösungsmethode bietet sich insbesondere bei einem einzelnen maximalen Cluster Υ an.

In diesem Fall lässt sich nach Transformation der Cluster-Korrelationsfunktionen $\xi_{\alpha m}$ auf die Cluster-Wahrscheinlichkeiten ρ_α anhand (3.37) das Funktional $\mathcal{F}[\rho]$ der freien Energie als allein von den Wahrscheinlichkeiten ρ_Υ des maximalen Clusters abhängig schreiben¹⁰ [145]. An dieser Stelle soll sofort die symmetrieadaptierte Form $\mathcal{F}[\rho_\Upsilon]=\mathcal{F}[\rho_y]$ angegeben werden. Dabei beschreibt y den Orbit von Υ , der durch die Raumgruppe des Grundgitters

⁹Im besonderen direkte Werte für das thermodynamische Potenzial und die Entropie.

¹⁰Die Wahrscheinlichkeiten für die Sub-Cluster erhält man durch einfaches Aussparen.

definiert wird:

$$\mathcal{F}[\rho_y] = N \left[\text{Tr}^{(y)} \rho_y K_y + k_B T \sum_{x \leq y} b_x \text{Tr}^{(x)} \left(\text{Tr}^{(y-x)} \rho_y \ln \text{Tr}^{(y-x)} \rho_y \right) \right] . \quad (3.39)$$

Dabei sind die K_y die besetzungsabhängigen Cluster-WWn, welche sich durch Verwendung der Transformationsvorschrift (3.37) aus (3.25) gewinnen lassen [145], und die Größe x symbolisiert den Orbit eines Sub-Clusters von Υ . Der Faktor b_x stellt jetzt das Produkt aus dem Koeffizienten a_x und der Anzahl an entsprechenden Clustern pro Gitterpunkt dar. Wie schon an anderer Stelle motiviert, ist es zur allgemeineren thermodynamischen Beschreibung von Materialsystemen sinnvoll, in einem (pseudo)großkanonischen Ensemble zu arbeiten. Aus diesem Grund soll anstatt der freien Energie im Folgenden das effektive große Potenzial Ω als beschreibendes Potenzial dienen. Da für Normaldruck in guter Näherung $f \approx g$ gilt, schreibt sich dieses jetzt als

$$\Omega(T, \{\tilde{\mu}_i\}) = \text{Tr}^{(y)} \rho_y K_y + k_B T \sum_{x \leq y} b_x \text{Tr}^{(x)} \left(\text{Tr}^{(y-x)} \rho_y \ln \text{Tr}^{(y-x)} \rho_y \right) - \sum_i^M \tilde{\mu}_i c_i(\rho_y) . \quad (3.40)$$

Bei der Minimierung von Ω muss die Nebenbedingung $\text{Tr}^{(y)} \rho_y = 1$ gewährleistet sein. Dies gelingt durch die Aufnahme eines zusätzlichen Langrange-Parameters λ in (3.40):

$$\begin{aligned} \check{\Omega} = & \text{Tr}^{(y)} \rho_y K_y + k_B T \sum_{x \leq y} b_x \text{Tr}^{(x)} \left(\text{Tr}^{(y-x)} \rho_y \ln \text{Tr}^{(y-x)} \rho_y \right) \\ & - \sum_i^M \tilde{\mu}_i c_i(\rho_y) - \lambda \left(1 - \text{Tr}^{(y)} \rho_y \right) . \end{aligned} \quad (3.41)$$

Die CVM-Gleichungen resultieren dann aus

$$\left. \frac{\partial \check{\Omega}}{\partial \rho_y(\sigma_y)} \right|_{T, \{\tilde{\mu}_i\}} = 0 . \quad (3.42)$$

Im folgenden Abschnitt soll der weitere explizite Ablauf der NIM am Beispiel der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Tetraeder-Näherung auf dem bcc- und fcc-Gitter erläutert werden.

3.3.1.1 Konkretes Beispiel: Tetraeder-Näherung

Der maximale Cluster Υ ist in dieser Näherung für kubische Symmetrie der kleinste irreguläre bzw. reguläre Tetraeder auf dem bcc- bzw. fcc-Gitter. Diese Cluster eröffnen

zum Zwecke der Darstellung von ferngeordneten Strukturen die Möglichkeit, das jeweilige Grundgitter in 4 Untergitter zu unterteilen. Im Fall des bcc-Gitters haben diese Untergitter fcc-, im Fall des fcc-Gitters sc-Charakter (s. Abb. (3.2) und (3.3). Die unterschiedliche dominante Besetzung dieser Untergitter durch die beteiligten Komponenten, spiegelt verschiedene homogene Phasen mit bestehender Fernordnung wider [257]. Die jeweils ungeordnete Phase, A2 auf dem bcc- und A1 auf dem fcc-Gitter, zeichnet sich durch Gleichbesetzung der Untergitter im thermodynamischen Gleichgewicht aus.

Für die weiteren Ausführungen soll folgende angepasste Nomenklatur für die Tetraeder-Wahrscheinlichkeiten verwendet werden:

$$\rho_y(\boldsymbol{\sigma}_y) = \rho_{tet}(\boldsymbol{\sigma}_{tet}) = \rho_{abcd}^{(1234)} \quad , \quad (3.43)$$

wobei die hochgestellten Indizes die Untergitter und die tiefgestellten Indizes die zugehörigen Besetzungen bezeichnen. Die Sub-Cluster-Wahrscheinlichkeiten erhält man durch Ausspüren:

$$\begin{aligned} \rho_{abc}^{(123)} &= \sum_d \rho_{abcd}^{(1234)} & \rho_{ab}^{(12)} &= \sum_{cd} \rho_{abcd}^{(1234)} & \rho_a^{(1)} &= \sum_{bcd} \rho_{abcd}^{(1234)} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & . \end{aligned} \quad (3.44)$$

Mit der abkürzenden Schreibweise $L(w) = -w \ln w$ schreibt sich die Entropie (3.34) für das bcc-Gitter in Tetraeder-Näherung dann als [261,262]

$$\begin{aligned} \frac{s}{k_B} &= \frac{1}{4} \sum_a [L(\rho_a^{(1)}) + L(\rho_a^{(2)}) + L(\rho_a^{(3)}) + L(\rho_a^{(4)})] \\ &\quad - \sum_{ab} [L(\rho_{ab}^{(13)}) + L(\rho_{ab}^{(14)}) + L(\rho_{ab}^{(23)}) + L(\rho_{ab}^{(24)})] \\ &\quad - \frac{3}{2} \sum_{ab} [L(\rho_{ab}^{(12)}) + L(\rho_{ab}^{(34)})] \\ &\quad + 3 \sum_{abc} [L(\rho_{abc}^{(123)}) + L(\rho_{abc}^{(124)}) + L(\rho_{abc}^{(134)}) + L(\rho_{abc}^{(234)})] \\ &\quad - 6 \sum_{abcd} L(\rho_{abcd}^{(1234)}) \quad . \end{aligned} \quad (3.45)$$

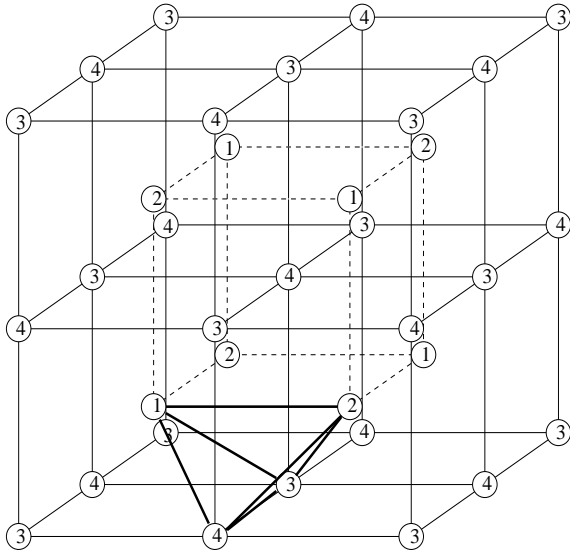


Abbildung 3.2: Unterteilung des bcc-Gitters in 4 fcc-Gitter. Hervorgehoben ist der irreguläre Tetraeder.

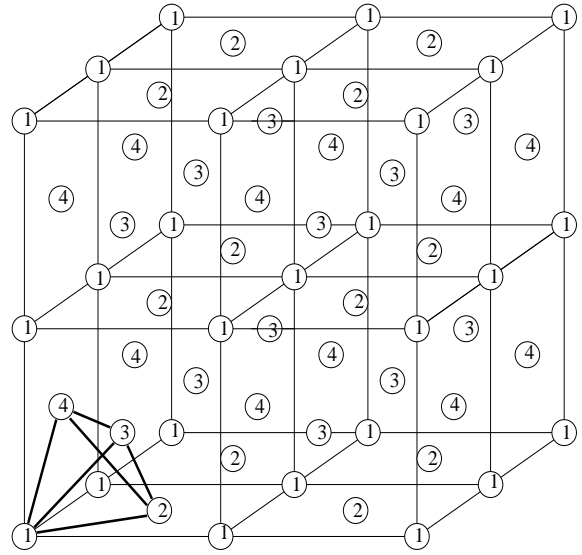


Abbildung 3.3: Unterteilung des fcc-Gitters in 4 sc-Gitter. Hervorgehoben ist der reguläre Tetraeder.

Für das fcc-Gitter gilt entsprechend [249]

$$\begin{aligned} \frac{s}{k_B} = & -\frac{5}{4} \sum_a [L(\rho_a^{(1)}) + L(\rho_a^{(2)}) + L(\rho_a^{(3)}) + L(\rho_a^{(4)})] \\ & + \sum_{ab} [L(\rho_{ab}^{(12)}) + L(\rho_{ab}^{(13)}) + L(\rho_{ab}^{(14)}) + L(\rho_{ab}^{(23)}) + L(\rho_{ab}^{(24)}) + L(\rho_{ab}^{(34)})] \\ & - 2 \sum_{abcd} L(\rho_{abcd}^{(1234)}) \quad . \end{aligned} \quad (3.46)$$

Wie zu sehen ist, taucht das Dreieck nicht in der Entropiedarstellung für das fcc-Gitter auf, obwohl es natürlich ein Sub-Cluster der Tetraeders darstellt. Dies liegt daran, dass diese Figur nicht aus einer Überlappung benachbarter Tetraeder entsteht. Daher wird das Dreieck in der Entropiesumme bereits durch den Tetraeder mitgezählt¹¹ und tritt nicht mehr eigenständig in (3.46) auf.

Einsetzen der jeweiligen Entropiedarstellung in (3.41) und Durchführung der Minimierung (3.42) führt im Fall des bcc-Gitters auf folgende Bestimmungsgleichungen für die Tetraeder-Wahrscheinlichkeiten (z.B. [263])

$$\rho_{abcd}^{(1234)} = U_{abcd}^{\frac{1}{2}} V_{abcd}^{-\frac{1}{4}} Y_{abcd}^{-\frac{1}{6}} X_{abcd}^{\frac{1}{24}} \exp\left(\frac{-4K_{abcd}^{\text{bcc}} + \tilde{\mu}_a + \tilde{\mu}_b + \tilde{\mu}_c + \tilde{\mu}_d}{24k_B T}\right) \exp\left(\frac{\lambda}{6k_B T}\right) \quad , \quad (3.47)$$

¹¹Für den maximalen Cluster gilt per Definition $a_\alpha=1$.

mit

$$\begin{aligned} U_{abcd} &= \rho_{abc}^{(123)} \rho_{abd}^{(124)} \rho_{acd}^{(134)} \rho_{bcd}^{(234)} \quad , \quad V_{abcd} = \rho_{ab}^{(12)} \rho_{cd}^{(34)} \quad , \\ Y_{abcd} &= \rho_{ac}^{(13)} \rho_{ad}^{(14)} \rho_{bc}^{(23)} \rho_{bd}^{(24)} \quad , \quad X_{abcd} = \rho_a^{(1)} \rho_b^{(2)} \rho_c^{(3)} \rho_d^{(4)} \quad . \end{aligned} \quad (3.48)$$

Die entsprechenden CVM-Gleichungen für das fcc-Gitter lauten [185]

$$\rho_{abcd}^{(1234)} = Y_{abcd}^{\frac{1}{2}} X_{abcd}^{-\frac{5}{8}} \exp\left(\frac{-4K_{abcd}^{\text{fcc}} + \tilde{\mu}_a + \tilde{\mu}_b + \tilde{\mu}_c + \tilde{\mu}_d}{8k_B T}\right) \exp\left(\frac{\lambda}{2k_B T}\right) \quad , \quad (3.49)$$

mit

$$Y_{abcd} = \rho_{ab}^{(12)} \rho_{ac}^{(13)} \rho_{ad}^{(14)} \rho_{bc}^{(23)} \rho_{bd}^{(24)} \rho_{cd}^{(34)} \quad , \quad X_{abcd} = \rho_a^{(1)} \rho_b^{(2)} \rho_c^{(3)} \rho_d^{(4)} \quad . \quad (3.50)$$

In Analogie zu (3.15) lassen sich die die Funktionen $\exp\left(-\frac{\lambda}{6k_B T}\right)$ und $\exp\left(-\frac{\lambda}{2k_B T}\right)$ als effektive großkanonische CVM-Zustandssummen auffassen. Unter Verwendung der Normierungsbedingung $\text{Tr}^{(abcd)} \rho_{abcd}^{(1234)} = 1$ lässt sich dann geschlossen schreiben:

$$\begin{aligned} Z_{gk,CVM}^{\text{bcc}} &\equiv \exp\left(-\frac{\lambda}{6k_B T}\right) = \sum_{abcd} U_{abcd}^{\frac{1}{2}} V_{abcd}^{-\frac{1}{4}} Y_{abcd}^{-\frac{1}{6}} X_{abcd}^{\frac{1}{24}} \exp\left(\frac{-4K_{abcd}^{\text{bcc}} + \tilde{\mu}_a + \tilde{\mu}_b + \tilde{\mu}_c + \tilde{\mu}_d}{24k_B T}\right) \\ Z_{gk,CVM}^{\text{fcc}} &\equiv \exp\left(-\frac{\lambda}{2k_B T}\right) = \sum_{abcd} Y_{abcd}^{\frac{1}{2}} X_{abcd}^{-\frac{5}{8}} \exp\left(\frac{-4K_{abcd}^{\text{fcc}} + \tilde{\mu}_a + \tilde{\mu}_b + \tilde{\mu}_c + \tilde{\mu}_d}{8k_B T}\right) \quad . \end{aligned} \quad (3.51)$$

Dahinter steckt eben die Näherung, sämtliche Kristallkonfigurationen über Tetraeder-Konfigurationen darstellen zu können. Zu diesem Zweck stellen die Vorfaktoren U, V, X und Y die entsprechenden Gewichte dar.

Die hergeleiteten Gleichungen definieren in der NIM nun einen Iterationszyklus. Im ersten Schritt werden Punkt-Wahrscheinlichkeiten, bezogen auf die einzelnen Untergitter, zur Initialisierung einer homogenen Phase gewünschter Symmetrie vorgegeben. Die höheren Cluster-Wahrscheinlichkeiten, die für die Berechnung der Vorfaktoren (3.48) bzw. (3.50) benötigt werden, gewinnt man zu Anfang in einer einfachen BW-Näherung:

$$\rho_{ab}^{(12)} = \rho_a^{(1)} \rho_b^{(2)} \quad , \quad \dots \quad . \quad (3.52)$$

Ist dies geschehen, so kann die jeweilige Zustandssumme (3.51) errechnet werden. Aus dieser werden dann vermöge (3.47) bzw. (3.49) die Tetraeder-Wahrscheinlichkeiten $\rho_{abcd}^{(1234)}$ ermittelt. Durch Ausspüren (3.44) resultieren daraus die neuen Sub-Cluster-Wahrscheinlichkeiten, mit denen dann die neue Zustandssumme berechnet werden kann, usw. .

Dieser Zyklus wird nach p Iterationen als konvergiert angesehen, wenn gilt:

$$\Delta_p = \sum_{abcd} \left[\rho_{abcd}^{(1234)}(p) - \rho_{abcd}^{(1234)}(p-1) \right] < \epsilon \quad . \quad (3.53)$$

Nach Erreichen der Selbstkonsistenz stimmt das effektive große Potenzial Ω mit dem Lagrange-Parameter λ überein und kann aus der Zustandssumme extrahiert werden:

$$\Omega^{\text{bcc}} = -\frac{6}{\beta} \ln Z_{gk,CVM}^{\text{bcc}} \quad , \quad \Omega^{\text{fcc}} = -\frac{2}{\beta} \ln Z_{gk,CVM}^{\text{fcc}} \quad . \quad (3.54)$$

Aus dem so gewonnenen effektiven großen Potenzial und den gegebenen effektiven chemischen Potenzialen, lassen sich dann mit (3.6) und (3.8) in einfacher Weise die freie Energie und die tatsächlichen chemischen Potenziale ermitteln.

Die Natural Iteration Method ist ein speziell auf die Cluster-Beschreibung zugeschnittenes Lösungsverfahren der CVM-Gleichungen. Seine mathematische Einfachheit und Robustheit bei fester Cluster-Näherung zeichnet es gegenüber herkömmlichen numerischen Standardverfahren aus.

Kikuchi [185] konnte zudem zeigen, dass das beschriebene thermodynamische Potenzial während des Selbstkonsistenzzyklus monoton fällt. Damit ist das Hineinlaufen in einen stationären Zustand, stabil oder metastabil, gewährleistet. Die Konvergenz des Newton-Raphson-Verfahrens ist demgegenüber nicht generell gesichert. Wenn aber letzteres konvergiert, dann immer schneller als die NIM.

Beim Erreichen eines kontinuierlichen Phasenübergangs divergiert die Zahl p der erforderlichen Iterationen. Fernab kritischer Bereiche liegt p zwischen 100 und 1000. Aufgrund der Einfachheit der NIM-Gleichungen ist die erforderliche CPU-Zeit aber auch in der Nähe solcher Bereiche, etwa verglichen gegenüber der von Monte-Carlo-Simulationen, gering.

Wird mit der NIM eine Phase beschrieben, welche zumindest metastabil für die gewählten chemischen Potenziale ist, so bleibt während des Selbstkonsistenzzyklus die zu Anfang vorgegebene Symmetrie in den Besetzungen erhalten. Diese Tatsache erlaubt eine einfache Berechnung von Phasenübergängen 1. Ordnung, da somit die auftretenden Hysteresekurven ohne Probleme durchfahren werden können.

Als großer Vorteil der NIM ist zu werten, dass die Struktur der Gleichungen unabhängig von der Zahl der zu behandelten Komponenten M ist. Ohne großen Aufwand lässt sich daher die Numerik auf beliebig hochkomponentige Systeme erweitern. Im Grenzfall kontinuierlicher Besetzungszahlen müssen die Summen über die Komponenten durch entsprechende Integrale ersetzt werden. Ein Anwendungsbeispiel hierfür sind etwa Auslenkungen der Atome von ihren angestammten Gitterplätzen, die bei einem dynamischen Prozess dann auf die Phononen führen [264,250].

3.4 Ab-initio Statistische Mechanik

Zum Abschluss dieses Kapitels sollen noch einmal zusammenfassend die Bestandteile einer ab-initio Statistischen Mechanik dargelegt und die Problematik in der korrekten Beschreibung der entstehenden Schnittstellen erörtert werden.

Die grundsätzliche Struktur, nach der speziell in dieser Arbeit verfahren wurde, sieht dabei in einem ersten Schritt die Abbildung von ab initio berechneten Grundzustandsenergien auf geeignete Cluster-WW vermöge der SIM vor. Diese Problematik wurde im ersten Teil, speziell in Kapitel 2.3, bereits diskutiert. Der zweite Schritt besteht dann darin, mit diesen Cluster-WW das thermodynamische Gleichgewicht im Rahmen der CVM wiederzugeben. Wichtig hierbei ist zu erkennen, dass physikalische Prozesse auf unterschiedlicher Zeit- und Längenskala in einer solchen parameterfreien Theorie beschrieben werden müssen.

Wie schon mehrfach erwähnt, ist eine zentrale Größe der Statistischen Mechanik die Zustandssumme

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E(\sigma)} \quad . \quad (3.55)$$

Dabei stellt die Konfigurationsenergie $E(\sigma)$ eine Summe unterschiedlicher Energierterme mit individuellen thermischen Anregungsspektren dar. Die Aufspaltung in die wichtigsten dieser Energiebeiträge sieht im allgemeinen folgendermaßen aus¹²:

$$E(\sigma) = E_{chem} + E_{relax} + E_{vac} + E_{mag} + E_{vib} + E_{elec} \quad . \quad (3.56)$$

Die Trennung und abgegrenzte Diskussion dieser einzelnen Beiträge ist sehr schwierig, da diese in der Realität oft stark untereinander gekoppelt sind. Die lineare Darstellung (3.56) soll daher mehr symbolisch verstanden werden. Im Folgenden soll trotzdem versucht werden, die einzelnen Energien zu charakterisieren

Der Energiebeitrag infolge der Kristallbindung, E_{chem} , liefert in vielen Fällen den Hauptbeitrag zur Konfigurationsenergie. In einem unmagnetischen System ändert sich bei $T=0$ bei Ersetzung eines Atoms einer Sorte an einem ausgewählten Gitterplatz bei konstantem Kristallvolumen bis auf den energetischen Beitrag der veränderten Nullpunktsschwingung lediglich E_{chem} .

In dieser Definition von E_{chem} sind dann natürlich Energien, die infolge der entstehenden Spannungen wegen der Ersetzung bei festem Volumen auftreten, enthalten. Diese Verspannungsenergien können unter anderem dann mittels E_{relax} abgebaut werden. In letzterer

¹²Reine konstante Aufpunktenergien, wie etwa die atomaren Energien der Konstituenten, sind unerheblich für die Energetik und werden daher nicht aufgeführt.

Relaxationenergie werden gemeinhin Energiewerte aufgenommen, welche entweder durch ein verändertes Kristallvolumen und/oder Abweichungen der Atompositionen von hochsymmetrischen Gitterplätzen entstehen.

Die Berücksichtigung dieser wichtigen Beiträge zur Konfigurationenergie kann prinzipiell auf zwei Arten geschehen [265–268,145]. Entweder implizit, durch die Berücksichtigung in den berechneten Grundzustandsenergien, oder explizit. In der letzteren Variante müssen zusätzliche neue Freiheitsgrade in das zu minimierende thermodynamische Potenzial, wie etwa das Kristallvolumen V , das c/a -Verhältnis, etc., aufgenommen werden. In dieser Arbeit wurde die implizite Verfahrensweise verwendet. Auch wenn in der exakten CE im Prinzip solche Energiebeiträge berücksichtigt sind, wird die Konvergenz der notgedrungen genäherten CE dadurch verschlechtert¹³. Andererseits steigt der Aufwand in der Darstellung und den direkten Rechnungen bei expliziter Berücksichtigung, gerade bei höherkomponentigen Systemen, doch merklich. Außerdem ist nicht unbedingt sichergestellt, dass die dann parameterabhängigen Cluster-WW im gekoppelten Minimierungsprozess die Physik prinzipiell besser beschreiben.

Selbst wenn man in der Theorie von einem idealen Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht ausgeht, sind Defekte in der Regel nicht zu vernachlässigen. Zwar sind etwaige Oberflächeneinflüsse bei der Behandlung von bulk-Systemen generell marginal und im, wohlgermerkt unrealistischen, Idealfall treten auch keine Versetzungen auf. Jedoch ist die Bildung von Leerstellen bei Erhöhung der Temperatur eine intrinsische Eigenschaft eines jeden Festkörpers. Solche Punktdefekte können gerade in mehrkomponentigen Verbindungen Anlass zu korrelierten Mehrfachdefekten geben [269] oder aber sind auch in der Lage, das Ordnungsverhalten massiv zu beeinflussen [270,271]. Eine Berücksichtigung der Leerstellen ist daher in vielen Fällen essentiell. In der vorliegenden Arbeit ist dies speziell für das Ni-Al System geschehen (s. Kap. 4.2.2).

Wie am Beispiel des Ni-Fe Systems gesehen, können magnetische Energiebeiträge, subsumiert in E_{mag} , ebenfalls entscheidend zur Energetik beitragen. Grundsätzlich unterschieden wird gemeinhin zwischen intraatomarer und interatomarer Energie. Die dominante intraatomare Energie ist mit dem Aufbau des lokalen magnetischen Moments infolge der chemischen Umgebung verbunden. Die interatomare Energie wird durch die, möglicherweise ordnend wirkende, Kopplung zwischen den einzelnen Momenten festgelegt und ist im allgemeinen deutlich kleiner als die intraatomare Energie.

Mit steigender Temperatur kann nun die interatomare Energie stark variieren, da die Kopp-

¹³Vgl. hierzu die CE in Pentaeder- und relax-Pentaeder-Näherung in Kapitel 2.3.

lung der Momente durch Anregung von kollektiven Entordnungsmoden geschwächt wird. Die Variation des intraatomaren Moments ist im Gegensatz dazu in erster Näherung von der Änderung der lokalen chemischen Umgebung abhängig, was wiederum in einer CE relativ gut beschrieben werden kann. Daher sollte eine implizite Berücksichtigung, wie sie in dieser Arbeit verfolgt wurde, eine gute Näherung für den dominanten magnetischen Energiebeitrag bei endlicher Temperatur sein. Liegt außerdem die Curie- oder Néel-Temperatur weit oberhalb der chemischen Entordnungstemperatur, so sollte die chemische Entordnung bei relativ fester interatomarer Kopplung ablaufen, und die implizite Methode ist als allgemein gute Näherung anzusehen.

Die explizite ab-initio Untersuchung von gemeinsamer chemischer und magnetischer Entordnung bei erhöhter Temperatur in realen Materialien ist wegen der komplexen Kopplung von diskreten und kontinuierlichen Freiheitsgraden theoretisch sehr schwierig und aufwändig. Dies ist aktuell nur eingeschränkt in Ansätzen und starken Näherungen möglich (s. [272,273,102] und dortige Zitate). Schon die einwandfreie ab-initio Beschreibung reiner magnetischer Entordnung im Fall der ferromagnetischen Elemente ist noch Gegenstand aktueller theoretischer Anstrengungen und bedarf einer subtilen Kenntnis der elektronischen Struktur [167,173,274].

Die vibronischen Beiträge E_{vib} zur Zustandssumme sind grundsätzlich ebensowenig zu vernachlässigen. Gerade die Schwingungsentropie hat mitunter merklichen Einfluss auf chemische Entordnungstemperaturen. Da es sich hierbei jedoch auch um kontinuierliche Freiheitsgrade handelt, ist deren saubere ab-initio Modellierung erneut schwierig und aufwändig [275]. Auf eine Berücksichtigung dieser Beiträge wurde in dieser Arbeit ebenfalls verzichtet.

Die Energiemodifizierungen durch elektronische Anregungen bei erhöhter Temperatur, E_{elec} , sind im Gegensatz zu den anderen Termen meist vernachlässigbar. Nur vereinzelt zeigt sich die mögliche Relevanz dieses Terms [276].

Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen, in denen die zu den verschiedenen Prozessen gehörenden Anregungsspektren thermalisiert werden, kann oftmals die Zustandssumme der "schnellen" Prozesse absepariert werden [146]. So erreichen das Spinsystem, die Phononen sowie die elektronischen Anregungen sicherlich schneller das thermodynamische Gleichgewicht als atomare Umbesetzungen und ausgedehnte Gitterverzerrungen. In guter Näherung kann man deshalb bei minimaler Kopplung der Prozesse schreiben:

$$Z = \sum_{\sigma} Z_{mag}(\sigma) Z_{vib}(\sigma) Z_{elec}(\sigma) e^{-\beta(E_{chem}(\sigma) + E_{relax}(\sigma)) + E_{vac}(\sigma)} \quad . \quad (3.57)$$

Diese Entkopplung kann in der expliziten Rechnung mitunter von Vorteil sein. So können in einfacherer Weise freie Energie-Darstellungen für die "schnellen" Prozesse in eine beispielsweise reine Konfigurations-CVM eingegliedert werden.

Kapitel 4

Das Ni-Fe-Al System

Analog zum ersten Teil dieser Arbeit folgt nach den theoretischen Ausführungen zur Thermodynamik und Statistischen Mechanik von Materialsystemen im letzten Kapitel nun die Diskussion der konkreten Anwendung auf das Ni-Fe-Al System.

Da der technologische Arbeitsbereich realer Materialien zumindest bei Raumtemperatur, meist ab sogar im weiter erhöhten Temperaturbereich liegt, besteht von dieser Seite der Anwendung starkes Interesse an einer fundierten Beschreibung der diesbezüglichen Werkstoffeigenschaften. Aufgrund der Bemerkungen im letzten Abschnitt des vorangegangenen Kapitels ist eine umfassende ab-initio Modellierung bei endlichen Temperaturen aber als oftmals schwerer einzustufen als eine reine Beschreibung der Grundzustände. Aus diesem Grund sind auch die im Folgenden dargestellten Resultate mehr hinsichtlich ihrer qualitativen denn ihrer quantitativen Natur nach zu beurteilen. Ab-initio Methoden können auf quantitativer Ebene heutzutage noch nicht mit empirischen Modellierungen, wie z.B. der CALPHAD-Methode [277], konkurrieren.

Neben dem Anspruch des Theoretikers, physikalische Prozesse ohne die Zuhilfenahme experimenteller Informationen beschreiben zu können, ist der parameterfreien Betrachtung der Vorteil inhärent, physikalische Wechselwirkungen prinzipiell beliebig an- und ausschalten zu können. Letzteres ist für der Beurteilung des Einflusses einzelner Wechselwirkungen auf die thermodynamischen Eigenschaften unerlässlich.

Die folgenden Ergebnisse sollen auch weiteres Licht in das Zusammenspiel der in ihren elementaren Eigenschaften meist stark unterschiedlichen Komponenten eines Materialsystems bringen. In diesem Sinne wird zu sehen sein wie bereits aufgezeigte subtile Unterschiede in der Energielandschaft das Verhalten bei erhöhter Temperatur charakterisieren.

4.1 Vorbemerkungen

Sämtliche thermodynamischen Resultate dieses Kapitels wurden mit eigens erstellten unterschiedlichen CVM-Computerprogrammen erzielt. Gemein ist allen Programmen eine CVM in Tetraeder-Näherung, wobei die entstehenden jeweiligen CVM-Gleichungen mit der NIM gelöst wurden. In sämtlichen CVM-Rechnungen wurde lediglich die Konfigurationsentropie berücksichtigt. Andere entropische Beiträge wurden vernachlässigt. Die Programme variieren hinsichtlich der Zahl der behandelbaren Komponenten und des betrachteten Ensembles. Grundsätzlich wurde im bereits vorgestellten $\tilde{\mu}_i$ - Ω -Formalismus, also einem eingeschränkten großkanonischen Ensemble, gearbeitet. Rechnungen bei fester Konzentration wurden so durchgeführt, daß mittels eines geeigneten Algorithmus die effektiven chemischen Potentiale bei der jeweiligen Temperatur so adjustiert wurden, dass die gewünschte Referenzkonzentration erhalten wurde. Dies ist aufgrund der durchweg positiven Krümmung der Kurven der freien Energie als Funktion der Konzentration in einfacher Weise möglich. Ein Auskonvergieren des Ω -Potenzials auf 10^{-10} Rydberg ist wegen der Einfachheit der Iterationsgleichungen ohne weiteres zu erreichen.

Der explizite Programmablauf zur Berechnung etwa eines Phasendiagrammes gestaltet sich derart, dass nach der Initialisierung der betrachteten Phasen bei fester Temperatur die effektiven chemischen Potentiale durchgescannt werden und für jede beteiligte Phase das effektive große Potenzial ermittelt wird. Die Phase mit minimalem Ω ist stabil. In einer äußeren Schleife wird dann die Temperatur hoch- bzw. heruntergefahren. Die Phasen müssen in der hier vorgenommenen Näherung auf dem bcc- oder dem fcc-Gitter darstellbar sein. Dabei können wegen der Untergitteraufteilung (s. Kap. 3.3.1.1) lediglich die Strukturen beschrieben werden, deren Symmetrie im Satz der kanonischen Strukturen repräsentiert ist.

Phasenübergänge machen sich durch die Änderung der stabilen Phase bei einem solchen Scan bemerkbar. Die zugehörige Phasengrenze, bei der die effektiven Größen der beteiligten Phasen übereinstimmen müssen, wird dann numerisch exakt mit einem passenden Schachtelungsalgorithmus bestimmt.

Die Berechnung von Mischungslücken, also heterogene Phasenbereiche in einer ansonsten homogenen Einzelphase, gestaltet sich prinzipiell ähnlich. Es werden hierzu beim Durchlaufen der Hystereseschleife (z.B. [145]), die Daten vor dem Sprung an der Spinodalgrenze von der einen in die anderen homogene Randphase gespeichert. Der Abgleich der effektiven Größen und damit die Bestimmung der Phasengrenzen geschieht dann erneut durch eine

stetige Reduzierung der Schrittweite der effektiven chemischen Potentiale in der unmittelbaren Umgebung der Mischungslücke.

Speziellere Bemerkungen zur Berechnungsweise werden, wenn nötig, an den entsprechenden Stellen im folgenden Kapitel angeführt.

4.2 Die binären Systeme

Vor einer Betrachtung und schlüssigen Diskussion des ternären Systems steht natürlich eine Begutachtung der binären Subsysteme hinsichtlich deren thermodynamischen Eigenschaften. Zentral ist dabei das Verständnis des entsprechenden chemischen bzw. magnetischen Phasendiagrammes in der c - T -Ebene. Diese beiden Diagramme subsumieren die maßgebliche Thermodynamik der betreffenden potentiell magnetischen Materialsysteme.

Da in dieser Arbeit keine explizite Modellierung des Magnetismus bei $T \neq 0$ durchgeführt wurde, entfällt auch die Untersuchung des entsprechenden Phasendiagrammes an dieser Stelle. Grundlegende Sachverhalte zur Konstruktion und zum allgemeinen Verständnis von Phasendiagrammen finden sich beispielsweise in [278,279,194].

4.2.1 Ni-Fe

Das experimentelle Phasendiagramm von Ni-Fe, ohne eine mögliche $L1_0$ -NiFe-Phase, ist in Abb. (4.1) gezeigt. Neben den chemischen Phasengrenzen¹ ist dort auch der Verlauf der Curie-Temperatur T_C eingezeichnet.

Die einzige Phase, welche sich von einer geordneten Struktur im Grundzustand ableitet, ist die Ni_3Fe -Phase mit $L1_2$ -Fernordnung. Diese Phase geht in Übergängen 1. Ordnung in ungeordnete A1-Phasen auf dem fcc-Gitter bzw. bei tiefen Temperaturen in Verbindung mit einem weit ausgedehnten heterogenen Phasengebiet in eine ungeordnete A2-Phase auf dem bcc-Gitter über. Bei hohen Temperaturen ist über das ganze Phasengebiet vor Erreichen des Schmelzpunktes eine homogene A1-Phase über einen weiten Temperaturbereich stabil. Grundsätzlich kann das inkohärente² Ni-Fe System physikalisch recht klar in Ni- und Fe-reiche Region unterteilt werden.

¹Die unbeschrifteten Regionen in den binären Phasendiagrammen gehören allgemein zu heterogenen Mischphasen der bei fester Temperatur angrenzenden homogenen Einzelphasen. Horizontale Phasengrenzen treten zur Sicherstellung der Gültigkeit der Gibbsschen Phasenregel (3.11) auf.

²Dies bedeutet, dass kein einheitliches Grundgitter über den gesamten Konzentrationsbereich existent ist.

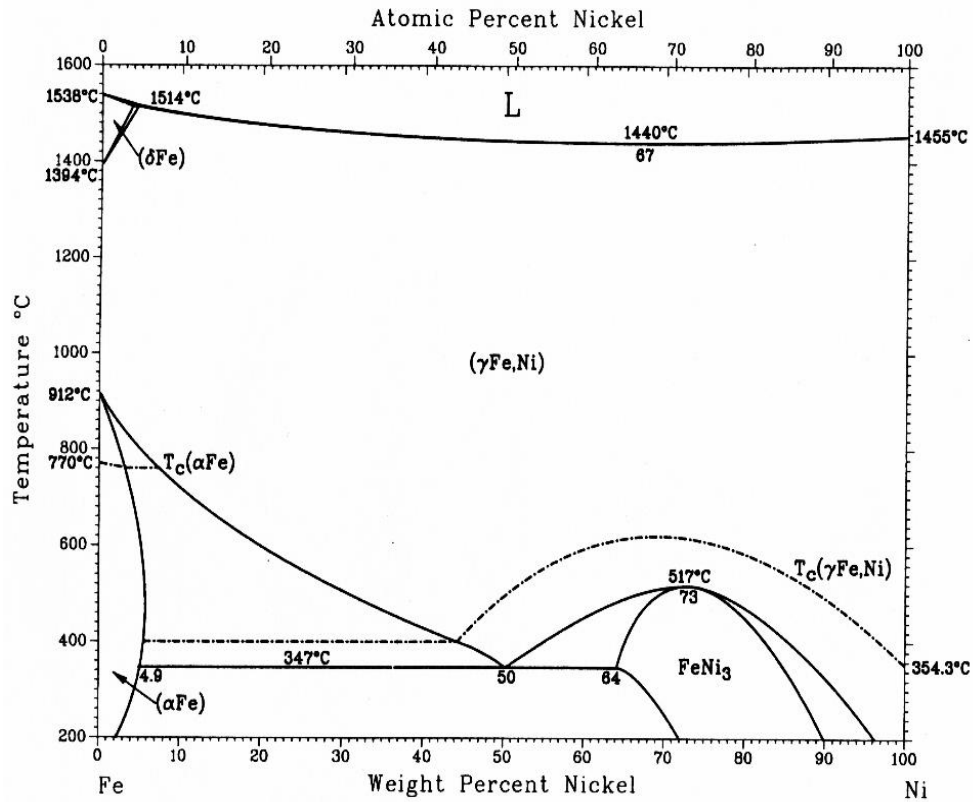


Abbildung 4.1: Experimentelles Phasendiagramm von Ni-Fe [280].

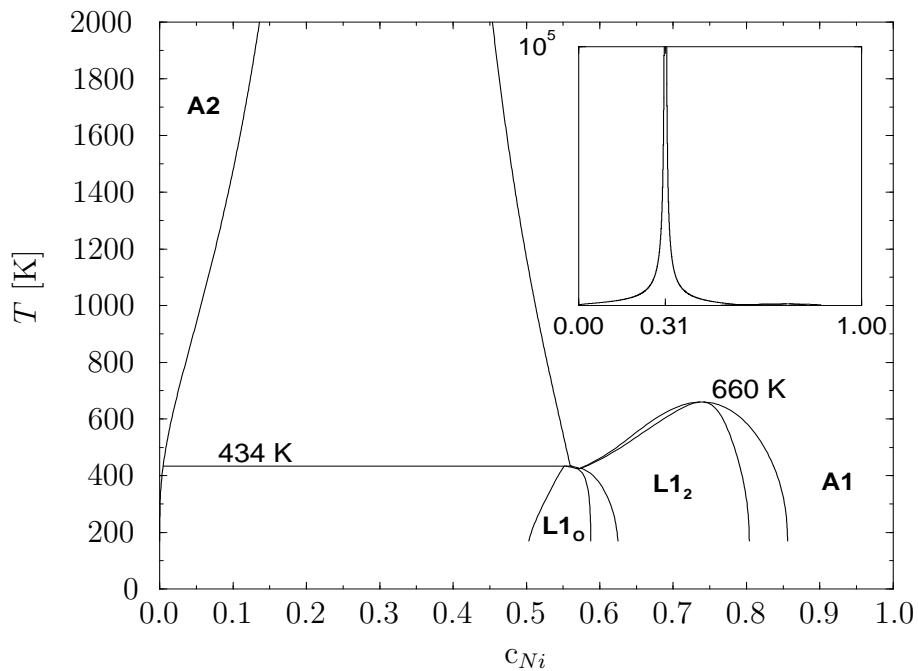


Abbildung 4.2: Ab-initio Phasendiagramm von Ni-Fe in CVM-Tetraeder-Näherung.

Das Ni-reiche Gebiet ist dominant fcc-artig, und der Verlauf der Phasengrenzen besitzt starken Modellcharakter, mit anderen Worten passt gut zu Prototyprechnungen mit simplen chemischen antiferromagnetischen NN-WWn (vgl. z.B. [259] und dortige Zitate). Die Fe-reiche Region ist beherrscht von der Konkurrenz zwischen bcc- und fcc-Grundgitter. Die Ordnungsenergie ist zu gering, um eine homogene Phase zu begünstigen. Diese Beobachtungen sind sämtlich stimmig zu den in Kapitel 2.4 ausgeführten ab-initio Grundzustandsbetrachtungen. Dies sollte zur Hoffnung Anlass geben, dass ein ebenfalls ab-initio gerechnetes Phasendiagramm zumindest qualitative Übereinstimmungen mit dem experimentellen Phasendiagramm zeigt. Ein solches errechnetes Phasendiagramm ist in Abb. (4.2) abgebildet. Es wurde mit der CVM in Tetraeder-Näherung erstellt. Die Darstellung der inneren Energie erfolgte dabei mit der in Kap. 2.3.1.1 vorgestellten fm-Tetraeder-CE für dieses System. Zur Erinnerung, in dieser CE wurde in der SIM-Abbildung die high-spin-fm-Energie für fcc-Fe verwendet.

In diesem parameterfreien Phasendiagramm taucht jetzt auch eine NiFe-Phase mit $L1_0$ -Fernordnung auf, da in den zugehörigen MBPP-Grundzustandsrechnungen diese Konfiguration im Satz der kanonischen Strukturen eine stabile Grundzustandsstruktur darstellte. Die $L1_2$ - Ni_3Fe -Phase wird qualitativ in Übereinstimmung mit dem experimentellen Phasendiagramm wiedergegeben, wenn auch der Verlauf der Phasengrenzen differiert. Die chemische Entordnungstemperatur wird mit 660 K im Vergleich zum experimentellen Wert von 790 K, etwas überraschend, *unterschätzt*. Dies ist deshalb überraschend, weil in der Tetraeder-Näherung oft die Entordnungstemperaturen aufgrund der Vernachlässigung weitreichender Korrelationen gerade in der ungeordneten Phase [281,250] *überschätzt* werden. Zumal hier auch kein phononischer Beitrag zur Entropie, keine Gitterrelaxation bei Entordnung sowie keine zu erwartende Abnahme der interatomaren magnetischen Kopplung berücksichtigt wurde. Da die experimentelle Curie-Temperatur jedoch deutlich oberhalb der chemischen Entordnungstemperatur liegt, sollte letztere Näherung hier nicht allzu schlecht sein. Diese gegenläufige Beschreibung weist daher möglicherweise auf eine zu wenig günstige Bildungsenergie von $L1_2$ - Ni_3Fe in der elektronentheoretischen Behandlung hin. Dramatisch aber wird der Unterschied im Fe-reichen Gebiet. Die CVM-Modellierung ist außerstande, die bcc-fcc Konkurrenz qualitativ korrekt wiederzugeben. Es kommt bei hohen Temperaturen nicht zu einer Dominanz der ungeordneten fcc-Phase, sondern die Phasengrenzlinie entwickelt eine Peak-Struktur bei $c_{Ni}=0.309$, dem rein energetischen Umschlagspunkt von fcc- nach bcc-Stabilität (vgl. Abb. (2.17)). Neben den allgemeinen Beschränkungen dieser ab-initio CVM-Beschreibung in Tetraeder-Näherung kommen als wei-

tere Gründe hierfür die Nichtberücksichtigung wichtiger nichtkollinearer Spinstrukturen in diesem Gebiet [133] und natürlich hauptsächlich die in diesem Rahmen nicht modellierbare phononisch getriebene Transformation von bcc- α -Fe nach fcc- γ -Fe in Frage. Schon aufgrund der Tatsache, dass die bcc-CVM NNN-Abstände berücksichtigt und die fcc-CVM lediglich NN-Abstände, wird, auch bei einem günstigeren fcc-Anregungsspektrum im Konfigurationsraum, die Entropie inkohärent beschreiben. Dies macht eine Stabilisierung der fcc-Phase bei hohen Temperaturen in diesem Fall unwahrscheinlich.

Es wurden analoge Phasendiagrammrechnungen angestellt, bei denen anstatt der hs-fm-fcc-Fe Bildungsenergie die günstigere Bildungsenergie zu afm-Z2-fcc-Fe (s. Kapitel 2.2.2.3) in der Tetraeder-SIM verwendet wurde. Mit dieser Modifikation stellten sich allerdings keine qualitativ anderen Resultate ein.

4.2.2 Ni-Al

Im Gegensatz zum Ni-Fe System weist Ni-Al im experimentellen Phasendiagramm (s. Abb. (4.3)) mehrere homogene Einzelphasen auf. Dominiert wird dabei dieses System von einer weit ausgedehnten B2-NiAl-Phase. Diese erreicht, ohne vorher komplett zu entordnen, bei 1638 °C ihren maximalen Schmelzpunkt. Dass dieser um ein Vielfaches höher liegt als etwa bei Ni₃Fe, wird anhand der weitaus günstigeren Bildungsenergie von B2-NiAl verständlich. Im Ni-reichen Gebiet findet eine martensitische Transformation von bcc nach fcc statt, infolgedessen sich mit der L1₂-Ni₃Al-Phase eine neue stabile Einzelphase bildet. Im betreffenden Übergangsbereich kristallisiert bei tiefen Temperaturen zudem eine orthorhombische "Ga₃Pt₅"-Ni₅Al₃-Phase. In der Al-reichen Region wird das bcc-Gitter ebenfalls verlassen, und es bilden sich, aufgrund der dort vorliegenden geringen Ordnungsenergie, die komplexen Strukturen D5₁₉-Ni₂Al₃ und D0₁₁-NiAl₃.

Mit der Beschränkung auf das bcc- und fcc-Gitter als mögliche Grundgitterart erhält man das in Abb. (4.4) gezeigte Phasendiagramm. Dabei wurde zur Terminierung der festen Phasen auch eine semiempirische Beschreibung der flüssigen Phase analog [165] als modifiziert fcc-ungeordnet durchgeführt:

$$F^{\text{liq}} = F^{\text{A1}} + c_{\text{Ni}} \left(\Delta E_{\text{fcc-Ni}}^{\text{m}} - T \frac{\Delta E_{\text{fcc-Ni}}^{\text{m}}}{T_{\text{fcc-Ni}}^{\text{m}}} \right) + (1 - c_{\text{Ni}}) \left(\Delta E_{\text{fcc-Al}}^{\text{m}} - T \frac{\Delta E_{\text{fcc-Al}}^{\text{m}}}{T_{\text{fcc-Al}}^{\text{m}}} \right). \quad (4.1)$$

Dabei ist F^{A1} die freie Energie der A1-Phase. Die Schmelzwärmen von fcc-Ni und fcc-Al, $\Delta E_{\text{fcc-Ni}}^{\text{m}}$ und $\Delta E_{\text{fcc-Al}}^{\text{m}}$, sowie die jeweiligen Schmelztemperaturen, $T_{\text{fcc-Ni}}^{\text{m}}$ und $T_{\text{fcc-Al}}^{\text{m}}$, stellen experimentelle Werte dar, die thermodynamischen Tabellen [282] entnommen wurden.

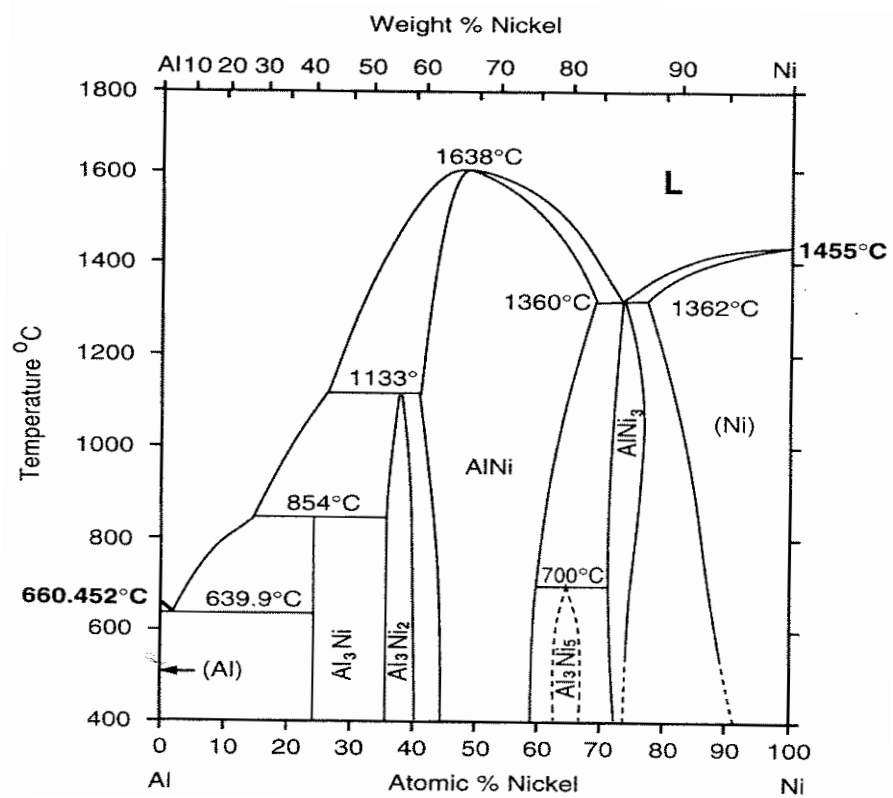


Abbildung 4.3: Experimentelles Phasendiagramm von Ni-Al [283,284].

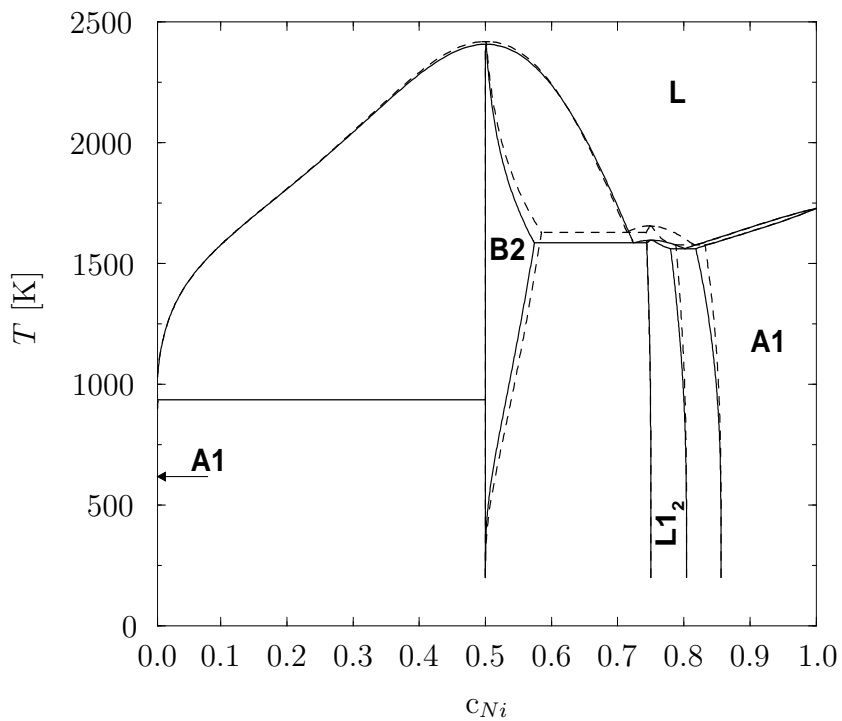


Abbildung 4.4: Ab-initio Phasendiagramm von Ni-Al in CVM-Tetraeder-Näherung. Durchgezogene Linien: fm-Bildungsenergien, gestrichelte Linien: um-Bildungsenergien.

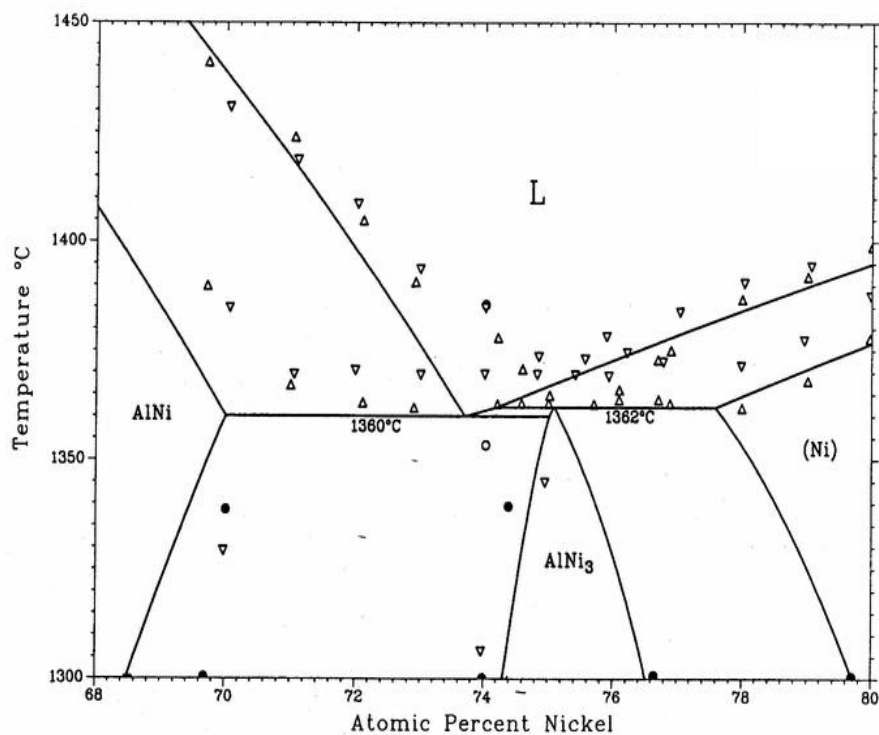


Abbildung 4.5: Experimentelle Schmelzregion von Ni_3Al [284].

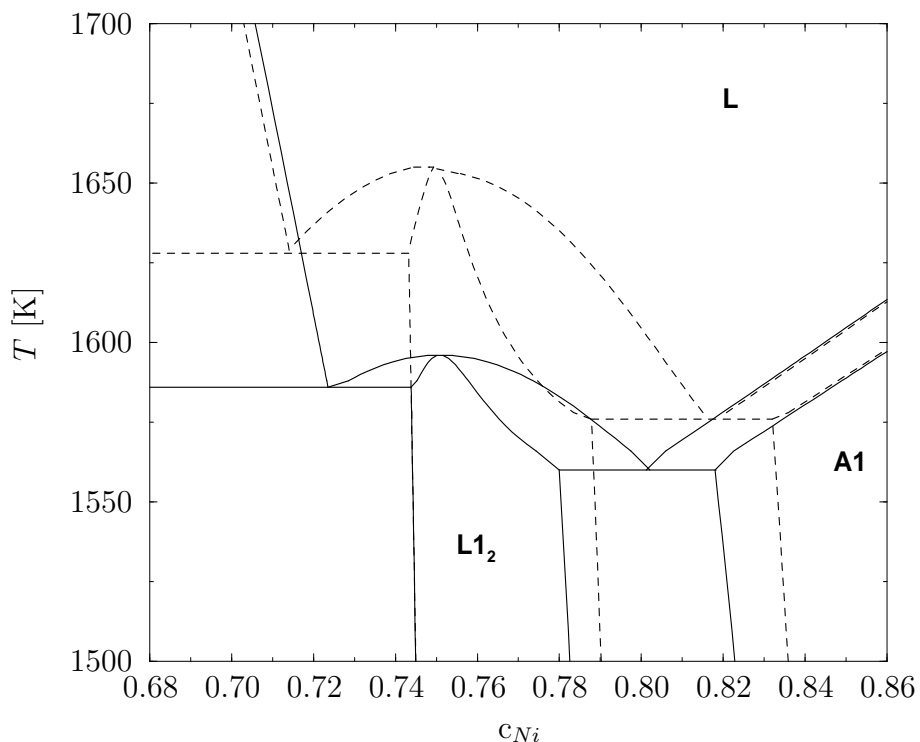


Abbildung 4.6: Theoretische Schmelzregion von Ni_3Al in CVM-Tetraeder-Näherung. Durchgezogene Linien: fm-Bildungsenergien, gestrichelte Linien: um-Bildungsenergien.

Das Ergebnis zeigt, dass die Topologie des experimentellen Diagrammes grob wiedergegeben wird. Allerdings wird zum einen allgemein die bcc-fcc-Übergangsregion im Ni-reichen Gebiet als zu weit ausgedehnt beschrieben, und zum anderen bleibt die Ausdehnung der B2-Phase ins Al-reiche Gebiet nahezu komplett aus.

Eine bessere Beschreibung des erstgenannten Problems würde notgedrungen höhere CE's erfordern, um etwa die mit der martensitischen Transformation verbundenen Verzerrungsenergie realistischer zu erfassen. Speziell der Entordnungsbereich der Ni₃Al-Phase nahe des Schmelzpunkts ist jedoch auch sehr sensibel hinsichtlich kleinster Unterschiede in der freien Energie [283,284]. Dies liegt daran, dass in diesem engen Phasengebiet 4 Einzelphasen aufeinandertreffen. In diesem Zusammenhang gibt die theoretische Modellierung zwar den Übergang von peritektisch zu eutektisch bei $c_{Ni}=0.75$ wieder, es tritt aber eine zusätzliche heterogene Ni₃Al-flüssig-Mischphase auf der Ni-reichen Seite von Ni₃Al auf, die im experimentellen Phasendiagramm nicht zu finden ist (s. Abb. (4.5) und (4.6)).

Der angesprochene Bereich zeigt außer Temperaturverschiebungen auch weitere kleine Unterschiede zwischen der Verwendung der binären fm- und um-CE. In den Rechnungen mit der fm-CE ist erwartungsgemäß die Ni₃Al-Phase im Vergleich zu den Rechnungen mit der um-CE gegenüber der B2-Phase etwas stärker begünstigt³. Zudem ist in diesen Rechnungen, näher zum Experiment, das "Wegbiegen" der Ni₃Al-Phase von der ungeordneten A1-Phase verstärkt.

Wie im nächsten Unterabschnitt erörtert werden soll, kann das zweite Problem der nichtvorhandenen Ausdehnung der B2-Phase ins Al-reiche Gebiet durch die Vernachlässigung der in dieser Region wichtigen Leerstellen erklärt werden.

4.2.2.1 Berücksichtigung von Leerstellen

Jeder Festkörper wird bei erhöhter Temperatur zwecks Absenkung der freien Energie Leerstellen bilden. Allein der Energieaufwand, die sogenannte *Leerstellenbildungsenergie*, der hierzu erforderlich ist, kann bei manchen Systemen so groß sein, dass die Bildung von Leerstellen erst bei sehr hoher Temperatur einsetzt. Rein entropisch ist die Leerstellenbildung immerzu begünstigt.

Neben diesen sogenannten *thermischen Leerstellen* tauchen oftmals in mehrkomponentigen Verbindungen auch sogenannte *strukturelle Leerstellen* auf, deren Bildung sich allein aus energetischen Betrachtungen ableiten lässt. Ohne Leerstellen muss nämlich abseits der

³Die Bildungsenergie von L1₂-Ni₃Al liegt in den fm-Rechnungen $6 \frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ niedriger als in den um-Rechnungen.

Stöchiometrie eine solche Verbindung σ Antistrukturdefekte zur Wahrung der veränderten Zusammensetzung in das Kristallgitter einbauen⁴. Es kann jedoch mitunter energetisch günstiger sein, stattdessen Leerstellen auf einem oder mehreren Untergittern zu bilden.

Die Eingliederung von Leerstellen in den ab-initio CVM-Formalismus ist eigentlich naheliegend. Durch das Auffassen einer Leerstelle als weitere "chemische Komponente" steht einer CVM-Beschreibung prinzipiell nichts im Wege. Natürlich muss auf die besonderen physikalischen Unterschiede, verglichen zum Verhalten eines wahren Atoms im System, Rücksicht genommen werden. Zum einen treten Leerstellen zumeist als Punktdefekte in, im Vergleich zu den wahren Elementen, geringer Konzentration auf. Dies bedeutet, dass hinsichtlich der ab-initio Referenzenergien für eine ab-initio Leerstellen-CVM in der SIM entsprechende Referenzkonfigurationen gefunden werden müssen, die auch diesem Charakter der Leerstellen gerecht werden. Zum anderen gilt für Leerstellen generell $\mu_{vac}=0$, d.h. das zugeordnete chemische Potenzial verschwindet. Dies liegt daran, dass die Zahl der Leerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht nicht frei einstellbar ist⁵, sondern sich infolge der restlichen festgelegten Zustandsvariablen adjustiert.

Im Weiteren soll oBdA der für uns interessante Spezialfall eines binären Systems mit Leerstellen vorliegen. Eine Leerstellen-CE/CVM im obigen Sinn entspricht dann formal einer ternären CE/CVM. Auf die Wahl der entsprechenden Referenzkonfigurationen zur Konstruktion der CE soll später eingegangen werden.

Will man in der thermodynamischen Beschreibung weiterhin im $\tilde{\mu}_i$ - Ω -Formalismus arbeiten, so schreibt sich die maßgebliche Gleichung in der Näherung $f \approx g$ als (vgl. Gl. (3.6))

$$\Omega = \frac{1}{3}(\mu_A + \mu_B + \mu_{vac}) = f - \tilde{\mu}_A c_A^* - \tilde{\mu}_B c_B^* - \tilde{\mu}_{vac} c_{vac}^* \quad . \quad (4.2)$$

Der "*" an den Konzentrationen soll deutlich machen, dass diese nun explizit auf die Zahl N_G der Gitterplätze normiert sind. Im jetzigen Fall stimmt N_G natürlich nicht mehr unbedingt mit der tatsächlichen Teilchenzahl N überein. Die Normierung auf N_G muß aber erfolgen, um die in der NIM erforderliche Bedingung $c_A^* + c_B^* + c_{vac}^* = 1$ sicherzustellen. Wie sich leicht verifizieren lässt, gewinnt man die mit dem Experiment vergleichbaren Atomkonzentrationen aus

$$c_A = \frac{c_A^*}{c_A^* + c_B^*} \quad , \quad c_B = \frac{c_B^*}{c_A^* + c_B^*} \quad , \quad c_{vac} = \frac{c_{vac}^*}{c_A^* + c_B^*} \quad . \quad (4.3)$$

⁴Ansonsten würde es etwa im Binären sofort zu einer Phasenseparation in σ + Elementphase kommen.

⁵Es existiert kein "Leerstellenreservoir".

Da nun $\mu_{vac}=0$ gilt, folgt für Gleichung (4.2) mit (3.8):

$$\Omega = \frac{1}{3}(\mu_A + \mu_B) \quad \text{und} \quad (4.4)$$

$$\tilde{\mu}_{vac} = -\frac{1}{3}(\mu_A + \mu_B) \quad , \quad \tilde{\mu}_A = \frac{1}{3}(2\mu_A - \mu_B) \quad , \quad \tilde{\mu}_B = \frac{1}{3}(2\mu_B - \mu_A) \quad . \quad (4.5)$$

Da nun also in diesem Spezialfall $\tilde{\mu}_{vac}=-\Omega$ gilt, ist letztlich folgende Gleichung zu lösen:

$$\Omega = f - \tilde{\mu}_A c_A^* - \tilde{\mu}_B c_B^* + \Omega c_{vac}^* \quad . \quad (4.6)$$

Eine numerische Lösung dieser Gleichung lässt sich am einfachsten dadurch bewerkstelligen, dass man (4.6) als Iterationsgleichung

$$\Omega^{(p+1)} = f^{(p)} - \tilde{\mu}_A c_A^{*(p)} - \tilde{\mu}_B c_B^{*(p)} + \Omega^{(p)} c_{vac}^{*(p)} \quad , \quad (4.7)$$

mit der Abbruchbedingung $|\Omega^{(p+1)} - \Omega^{(p)}| < \epsilon$, auffasst. Unter Vorgabe der effektiven chemischen Potentiale $\tilde{\mu}_A$ und $\tilde{\mu}_B$ und eines Startwerts $\Omega^{(0)}$ wird (4.7) so lange im Rahmen der NIM (s. Kapitel 3.3.1) iteriert, bis Selbstkonsistenz erreicht ist. In den expliziten Rechnungen hat sich dabei gezeigt, dass ein lineares Mixing der Form

$$\Omega^{(p+1)} = x\Omega^{(p)} + (1-x)\Omega^{(p-1)} \quad , \quad \text{mit } x \in [0, 1] \quad , \quad (4.8)$$

die Konvergenz deutlich beschleunigt. Dieser Formalismus wurde sodann auf das Ni-Al System angewandt.

Die MBPP-Berechnung der für die Konstruktion der CE erforderlichen Bildungsenergien geschah in LDA, verwendet wurde das Perdew/Zunger-Funktional, und im Gegensatz zu den bisherigen Rechnungen wurde ausdrücklich im restricted-Schema gerechnet. Da jedoch im Ni-Al System der Einfluss des Magnetismus, wie gesehen, marginal ist, sollte der qualitative Charakter der so gewonnenen Schlussfolgerung allgemeingültig für dieses System sein.

In einer weiteren Näherung werden hier nur Ergebnisse vorgestellt, welche auf Bildungsenergien zu strukturell unrelaxierten Referenzstrukturen gründen. Natürlich sind gerade bei der Leerstellenproblematik strukturelle Relaxationen wichtig [269], jedoch ist für die Berücksichtigung dieses Energiebeitrags die Tetraeder-CE nicht ausreichend. Dies machte sich durch eine deutlich schlechtere Konvergenz der CE und auftretende Artefakte beim anschließenden Arbeiten bemerkbar. In diesem Sinne soll die hier durchgeführte Modellierung als eine erste Näherung verstanden werden, die nicht den Anspruch erhebt, quantitative physikalische Vorhersagen zu liefern.

Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die hier vorgestellte und durchgeführte CVM-Behandlung der Leerstellenproblematik hinsichtlich der Berücksichtigung der Korrelationen, über die bisher in der Literatur diesbezüglich existierenden ab-initio Beschreibungen, etwa auch [269,285], hinausgeht [286]. So können jetzt erstmals Leerstellenkorrelationen in einer binären Verbindung, auf beliebigen Gitterplätzen und erhöhter Temperatur bis zu einem gewissen Grad ab initio wiedergegeben werden. Interessante Phänomene, wie etwa eine mögliche Ordnung der Leerstellen, sind damit einer parameterfreien Beschreibung zugänglich.

bcc-Gitter

Die B2-Phase im Ni-Al System stellt offenbar gerade eine Verbindung dar, bei der die Leerstellen eine wichtige Rolle spielen (s. [269,285] und dortige Zitate). So soll in der exakten Stöchiometrie $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ dominant ein sogenannter *Triple-Defekt* angeregt werden:



wobei der Subscript jeweils eines der beiden vorhandenen Untergitter, entweder bevorzugt mit Ni- oder mit Al-Atomen besetzt, in der B2-Struktur kennzeichnet. Nach dieser Reaktion nimmt also der Ordnungsgrad im bulk infolge der Bildung von zwei Ni-Leerstellen und einem Ni-Antistrukturatome ab. An der Oberfläche des Kristalls bildet sich bei diesem Prozess eine neue NiAl-Einheitszelle aus.

Abseits der 50:50-Zusammensetzung werden zur Aufrechterhaltung der B2-Ordnung bevorzugt Einzeldefekte generiert. Auf der Ni-reichen Seite sind dies Ni-Antistrukturatome, auf der Al-reichen Seite Ni-Leerstellen. Die Existenz von strukturellen Ni-Leerstellen scheint bereits durch die hohe elastische Energie, die der Einbau der vergleichsweise großen Al-Antistrukturatome auf dem Ni-Untergitter bedingen würde, naheliegend.

Zur CVM-Untersuchung des Einflusses der Leerstellen in Tetraeder-Näherung wurde für die Konstruktion der zugrundeliegenden CE erneut die SIM mit exakter Inversion herangezogen. Neben den Bildungsenergien der kanonischen, reinen NiAl-Strukturen erforderte diese nun zusätzlich die Bildungsenergien von 15 geeignet gewählten Leerstellenstrukturen als Input. Im Ni-Al System stellt die B2-Phase die einzige existierende bcc-Struktur dar. Da deren Beschreibung daher Priorität besitzt, wurde eine B2-NiAl-Superzelle, bestehend aus 32 Gitterplätzen, als Ausgangspunkt für die Konstruktion der Leerstellenkonfigurationen gewählt. Die daraus abgeleiteten 15 symmetrieeinäquivalenten Referenzstrukturen unterscheiden sich in Anzahl und Anordnung der Leerstellen auf dem zentralen Tetraeder

dieser Superzelle.

Aufgrund des gesteigerten Rechenaufwands für solche Superzellrechnungen wurden allgemein die Konvergenzparameter für diese CE kleiner gewählt. So galt $E_{cut,pw}=12.5$ Ryd, und die Zahl der Chadi/Cohen-Unterteilungen, bezogen auf die 2-atomige B2-Struktur⁶, belief sich auf 12.

Auf eine detaillierte Auflistung und Diskussion der Bildungsenergien der Defektstrukturen und der letztlich gewonnenen ternären Leerstellen-CE soll an dieser Stelle verzichtet werden. Vertiefende Einblicke in die Energetik der Einzeldefekte in B2-NiAl liefern [124,269, 285] und die dortigen Zitate. Die Bildungsenergien der in der CE berücksichtigten Mehrfachdefekte liegen generell energetisch höher.

Die Beurteilung der Güte der Tetraeder-Leerstellen-CE geschah u.a. über den Vergleich von direkt berechneten und Cluster-entwickelten Defektbildungsparametern [269] von nicht in der SIM behandelten Defektstrukturen. Die Abweichung in den erzielten Resultaten zwischen den beiden Berechnungsverfahren lag durchweg unter 4%. Damit sollte eine qualitativ korrekte Beschreibung der physikalischen Verhältnisse angenommen werden können.

Die mit dem vorgestellten Formalismus erreichte Bestätigung der Dominanz des Triple-Defekts bei der äquiatomaren Zusammensetzung ist in Abb. (4.7) gezeigt. Die Konzentration der Ni-Leerstellen und die der Ni-Antistrukturatome unterscheidet sich bei Temperaturen fernab der Entordnungstemperatur gerade um den Faktor 2. Erst oberhalb 3500 K werden merklich die Al-Defekte angeregt. Nahe der Entordnungstemperatur dominieren die Antistrukturdefekte auf beiden Untergittern. Die Ni-Leerstellen werden dabei sogar wieder aufgefüllt. Bei 6980 K ist B2-NiAl in dieser Näherung dann vollständig entordnet. Der Betrag der Entordnungstemperatur ist einmal natürlich hypothetisch, da B2-NiAl in der Natur schmilzt bevor es chemisch entordnet. Andererseits liegt diese Temperatur aufgrund der Tetraeder-Näherung und der Vernachlässigung der phononischen Entropiebeiträge auch theoretisch zu hoch. Dies sollte jedoch die qualitative Aussagekraft der Modellierung nicht einschneidend schmälern.

Die Auftragung der 2. Ableitung der Konzentrationen aus Abb. (4.7) in Abb. (4.8) macht deutlich, dass schon bei etwa 1900 K ein Maximum hinsichtlich der Bildung des Triple-Defekts erreicht ist.

⁶Für die anderen Strukturen, insbesondere die Superzellkonfigurationen, wurde diese Zahl zur Erhaltung der k-Punkt-Dichte entsprechend adaptiert.

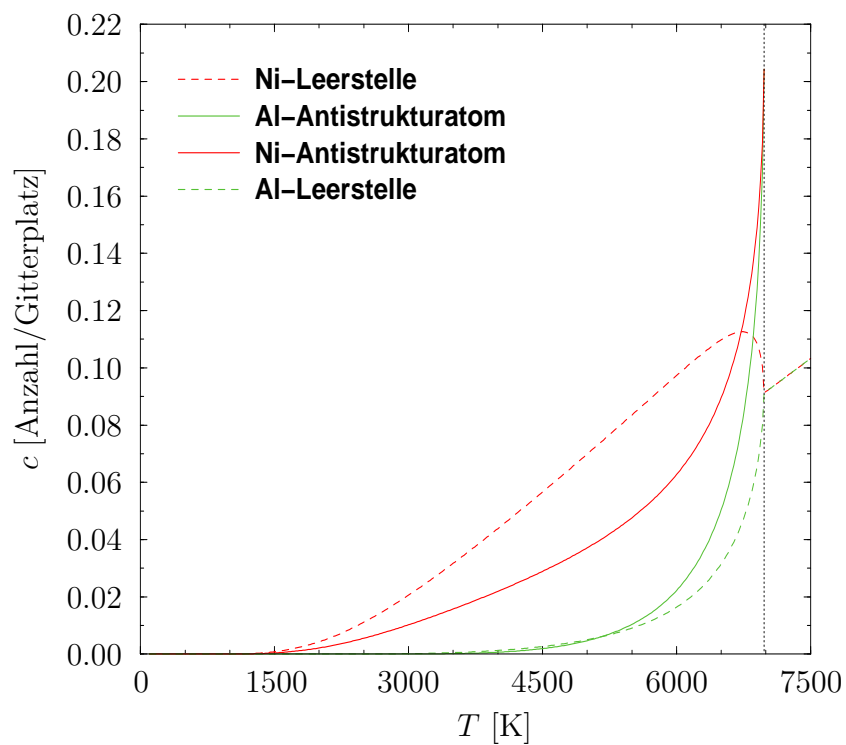


Abbildung 4.7: Punktdefekte in B2-NiAl in der Stöchiometrie $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$.

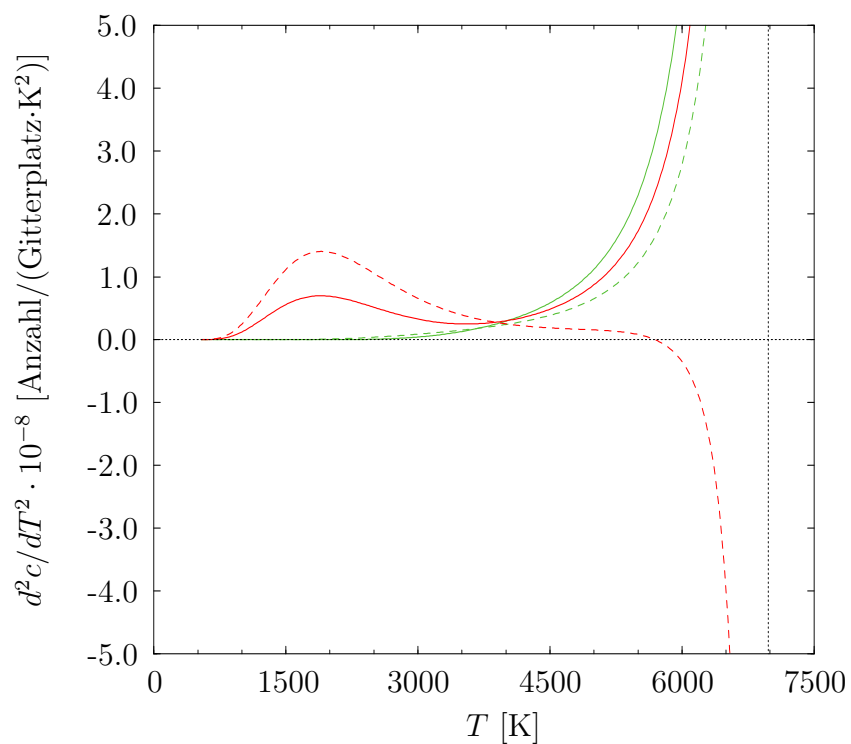


Abbildung 4.8: 2. Ableitung der Konzentrationen aus Abb. (4.7).

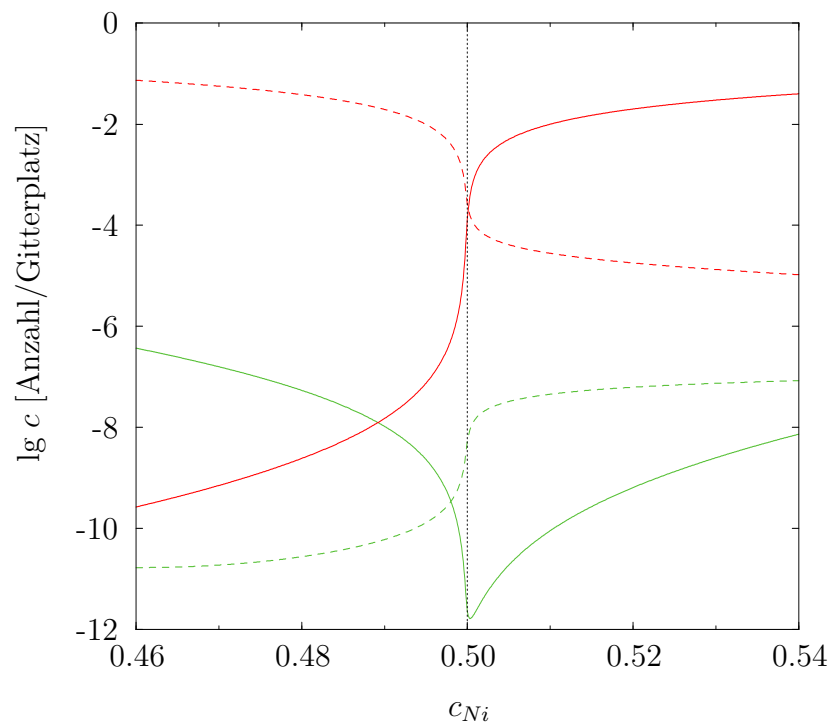


Abbildung 4.9: Punktdefektkonzentrationen im B2-NiAl-Phasenbereich bei 1273 K.

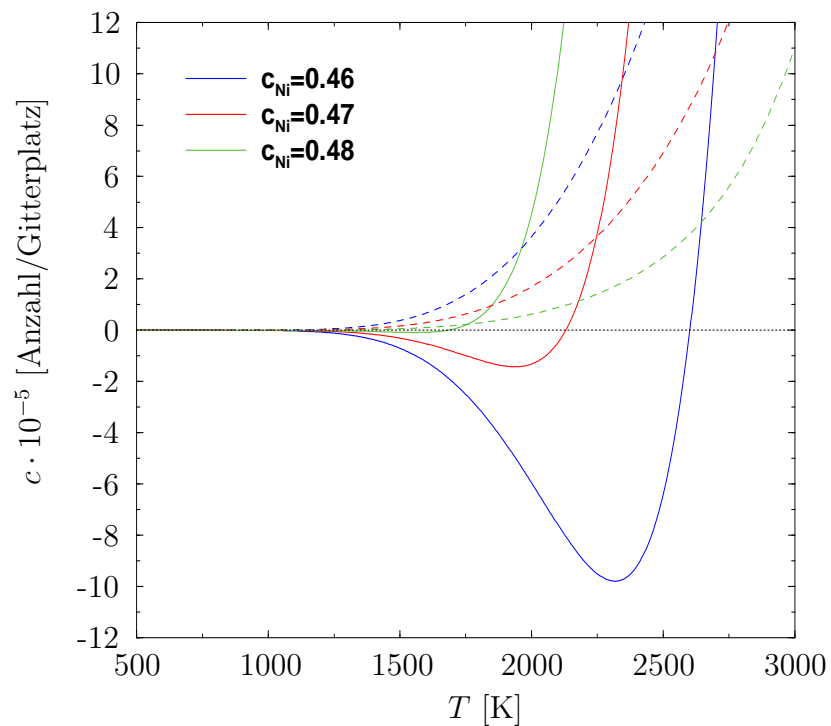


Abbildung 4.10: Annihilation struktureller Ni-Leerstellen (durchgezogene Linien) durch Al-Antistrukturatome (gestrichelte Linien) in Al-reichem B2-NiAl.

Die Abb. (4.9) zeigt, dass abseits der exakten Stöchiometrie tatsächlich auf der Ni-reichen Seite Ni-Antistrukturatome und auf der Al-reichen Seite Ni-Leerstellen die ausgezeichneten Punktdefekte in B2-NiAl darstellen. Aus der darunterliegenden Abb. (4.10) ist zu entnehmen, dass die strukturellen Ni-Leerstellen auf der Al-reichen Seite von B2-NiAl in bestimmten Temperaturintervallen durch Al-Antistrukturatome aufgefüllt werden, ehe die thermischen Ni-Leerstellen dominieren.

Bei all diesen Betrachtungen darf nicht vergessen werden, dass obwohl von Punktdefekten gesprochen wird, in der theoretischen Modellierung sehr wohl wahre Mehrfachdefekte⁷, also Doppelleerstellen, Antistruktur-Leerstelle-Komplexe, etc., berücksichtigt sind. In den bisher gezeigten Plots sind zwar lediglich die "ausgespurten" Defektkonzentrationen aufgetragen, die jedoch implizit die höheren Defekte beinhalten. Zur Verdeutlichung dieser Korrelationen sei auf Abb. (4.11) verwiesen. Dort ist als Beispiel die bedingte Wahrscheinlichkeit

$$\rho_b(X/\text{Ni-Anti}) = \rho(X, \text{Ni-Anti}) / \rho(\text{Ni-Anti}) \quad , \quad (4.9)$$

bei $c_{\text{Ni}}=0.54$ aufgetragen. Diese gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Gitterplatz mit X besetzt ist, wenn ein Ni-Antistrukturatome in der Nachbarschaft auftritt. In (4.9) stellt $\rho(X, \text{Ni-Anti})$ die Wahrscheinlichkeit dar, ein Ni-Antistrukturatome gepaart mit einer Besetzung X in der Nachbarschaft zu finden, und $\rho(\text{Ni-Anti})$ die, dass ein Ni-Antistrukturatome, unabhängig von der Umgebung, auftaucht.

Wie in Abb. (4.11) zu sehen ist, geht $\rho_b(\text{NN-Ni-Atom}/\text{Ni-Anti})$ für kleine Temperaturen gegen 1, was bedeutet, dass jedes Ni-Antistrukturatome in diesem Limit ebenfalls ein Ni-Atom auf dem Ni-Untergitter als Nachbarn besitzt. Die analoge bedingte Wahrscheinlichkeit $\rho_b(\text{NNN-Al-Atom}/\text{Ni-Anti})$ für das Al-Untergitter geht mit fallender Temperatur schwächer gegen 1, was wegen des Vorhandenseins vieler Ni-Antistrukturatome auf diesem Untergitter bei dieser Konzentration (s. Abb. (4.9)) verständlich wird, erreicht diesen Limit aber trotzdem offensichtlich bei sehr tiefen Temperaturen. Somit treten im Grundzustand die strukturellen Ni-Antistrukturatome als Einzeldefekte auf, die Punktdefekte stoßen sich gegenseitig ab. Die anderen Defektypen, also die Leerstellen und Al-Antistrukturatome, treten erst bei sehr hohen Temperaturen gemeinsam mit den Ni-Antistrukturatomen in Erscheinung.

Wichtig ist, dass nur bei vollständig unkorrelierten Punktdefekten $\rho_b(X/Y)=\rho(X)$ gilt. So

⁷Die den Triple-Defekt konstituierenden Einzeldefekte treten offensichtlich tatsächlich individuell im Kristall auf [201], d.h. es existiert kein gebundener Triple-Defekt-Komplex.

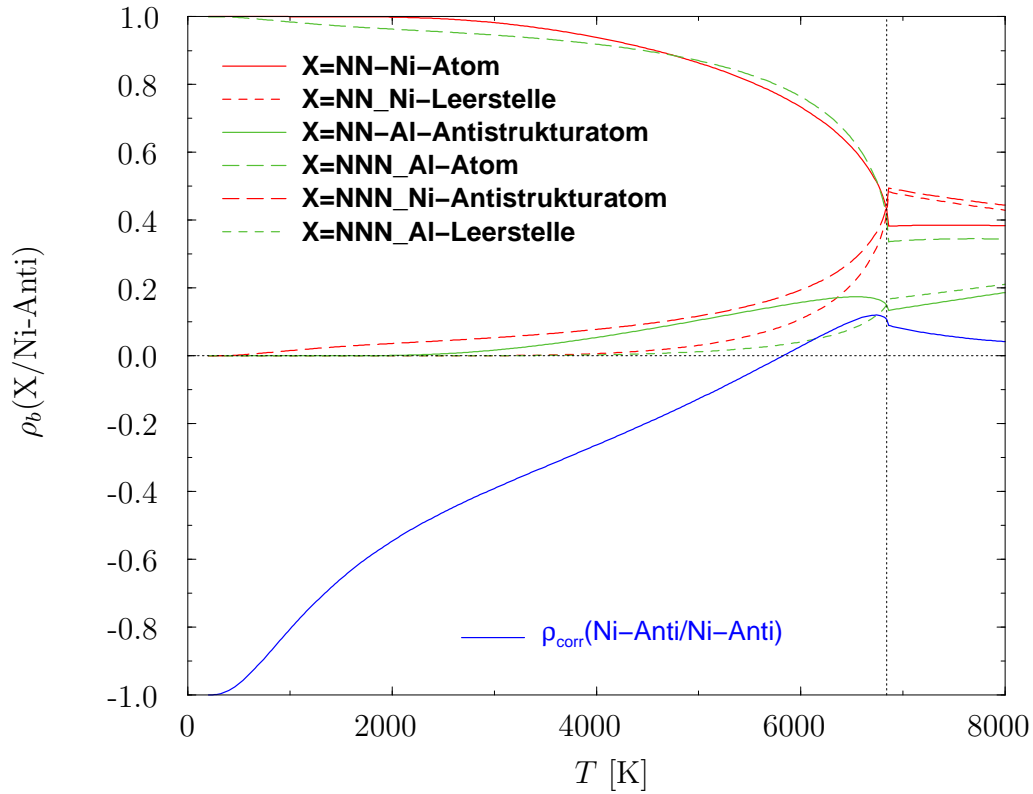


Abbildung 4.11: Bedingte Wahrscheinlichkeiten für die unmittelbare Nachbarumgebung eines Ni-Antistrukturatoms bei $c_{Ni}=0.54$.

ist die Differenzgröße

$$\rho_{corr}(X/Y) = \frac{\rho_b(X/Y) - \rho(X)}{\rho(X)} \quad (4.10)$$

ein direktes Maß für die Besetzungskorrelation zwischen X und Y. Die Paarkorrelation des Ni-Antistrukturdoppeldefekts $\rho_{corr}(Ni-Anti/Ni-Anti)$ ist als Beispiel zusätzlich in Abb. (4.11) geplottet. Da erst bei 5840 K der Vorzeichenwechsel von ρ_{corr} ins Positive stattfindet, wird deutlich, dass in diesem Fall der Doppeldefekt erst bei sehr hohen Temperaturen über die Einzeldefekte dominiert. Bei tiefen Temperaturen geht ρ_{corr} gegen -1, d.h. die Defekte sind vollständig voneinander isoliert.

Natürlich lassen sich auch höhere als reine Paarbesetzungskorrelationen ermitteln, in der Tetraeder-Näherung eben bezüglich sämtlicher im irregulären Tetraeder enthaltenen Gitterplätze.

CVM-Rechnungen zu Leerstellen in B2-NiAl wurden auch bereits von Shinoda *et al.* [287] durchgeführt. Allerdings wurden dort nur empirische Paar-WWn berücksichtigt, und das

thermodynamische Berechnungsschema hatte spezielleren Charakter. Angesichts der komplizierten elektronischen Struktur von Übergangsmetallverbindungen [205] scheint ein solches einfaches Paarmodell jedoch der Problemstellung nicht angemessen.

Nach diesem Einblick in die Betrachtungen zu den Konzentrationen der einzelnen Defekte soll nun der direkte Einfluss der Leerstellen auf die Topologie des bcc-Phasendiagrammes erörtert werden. Hierzu wurde dieses zum Vergleich einmal mit einer herkömmlichen rein binären ab-initio CE und einmal mit der ab-initio Leerstellen-CE in CVM-Tetraeder-Näherung berechnet⁸. In beiden Rechnungen wurde hierbei keine flüssige Phase als konkurrierende Phase zugelassen. Das Ergebnis ist in Abb. (4.12) zu sehen.

Mehrere Dinge fallen auf. Einmal ist die maximale Entordnungstemperatur der B2-Phase in der Rechnung mit Leerstellen signifikant abgesenkt. Dies leuchtet sofort ein, da vermöge der Leerstellen ein weiterer "Entordnungs kanal" zugänglich wird. Desweiteren hat sich auch die horizontale Lage dieser maximalen Entordnungstemperatur leicht ins Al-reiche Gebiet verschoben.

Als nächstes kann man beobachten, dass die Stabilität der B2-Phase bei Berücksichtigung der Leerstellen merklich in das Al-reiche Gebiet ausgedehnt wird. Dies lässt sich eben dadurch erklären, dass ohne Leerstellen in dieser Region lediglich Antistrukturatome zur Entordnung zur Verfügung stehen. Gerade aber die Bildung der hier entscheidenden Al-Antistrukturatome ist, wie gesehen, energetisch äußerst ungünstig. Daher fällt dann auch die zugeordnete freie Energie hoch aus. Im Endeffekt bricht die B2-Phase dort ohne Leerstellen schnell zusammen, da es für das System thermodynamisch günstiger ist, eine B2/A2-Mischphase zu bilden. Bietet man dem System aber Leerstellen zur Entordnung an, so bleibt die B2-Phase auch im Al-reichen Gebiet in einem gewissen Konzentrationsbereich die stabile Phase. Die dortige Existenz der Ni-Leerstellen wurde bereits diskutiert.

Im Gegensatz dazu ist in der Ni-reichen Region der Einfluss der Leerstellen auf den Verlauf der Phasengrenzen marginal. Lediglich bei hohen Temperaturen treten bei der Entordnung der B2-Phase merkliche Unterschiede zutage.

Eine weiteres wichtiges Resultat ist das Auftauchen der neuen NiAl₂-Phase in den Rechnungen mit Leerstellen. Diese Phase besitzt D₀₃-Symmetrie und lässt sich aus der B2-Struktur dadurch ableiten, dass jede zweite [111]-Ebene mit Ni-Atomen in NiAl₂ unbesetzt bleibt. Damit kann diese neue Phase als eine Art kubische Version der tatsächlich in dieser Region stabilen Ni₂Al₃-Phase verstanden werden. Letztere unterscheidet sich von NiAl₂ dadurch,

⁸Dabei können die Leerstellen im *gesamten* Konzentrationsbereich auftreten, nicht nur in der B2-Phase.

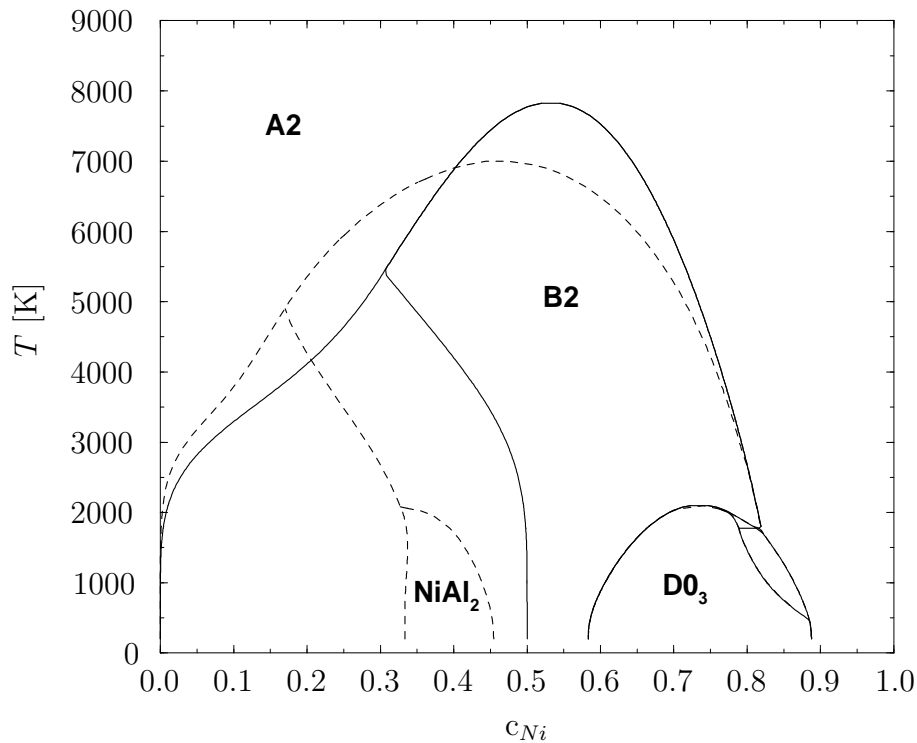


Abbildung 4.12: Vergleich des bcc-Phasendiagrammes von Ni-Al in Tetraeder-Näherung mit (gestrichelte Linien) und ohne (durchgezogene Linien) die Berücksichtigung von Leerstellen.

dass dort jede *dritte* Ni-[111]-Ebene leer ist [270], was auf eine trigonale Symmetrie führt. Während der B2/Ni₂Al₃-Übergang von 1. Ordnung ist, verläuft der B2/NiAl₂-Übergang außerdem kontinuierlich.

fcc-Gitter

Neben B2-NiAl ist die stabile fcc-Struktur L1₂-Ni₃Al von großer technologischer Relevanz. Hinsichtlich des Defektverhaltens weisen sowohl theoretische als auch experimentelle Arbeiten darauf hin, dass in und außerhalb der Stöchiometrie Antistrukturatome als maßgeblicher Defektyp in Erscheinung treten (s. [288] und dortige Zitate). Obwohl es experimentelle Hinweise auf geringe Konzentrationen von strukturellen Leerstellen gibt, spielen diese Defekte anscheinend keine ausgeprägte Rolle in Ni₃Al.

Nach dem gleichen Schema wie für B2-NiAl wurden auch ab-initio CVM-Rechnungen mit einer fcc-Leerstellen-CE angestellt. In der vorgeschalteten SIM wurde zur Berücksichtigung der Leerstellen als Referenzkonfigurationen erneut die variierenden Besetzungen des zen-

tralen Tetraeders einer, nun $L1_2$ - Ni_3Al -, Superzelle aus 32 Atomen gewählt.

Die aus diesen Rechnungen gewonnenen Defektkonzentrationen sind in Abb. (4.13) dargestellt. Klar zu erkennen ist, dass tatsächlich auch in diesen Rechnungen eine generelle Dominanz der Antistrukturdefekte nahegelegt wird. Auf beiden Seiten der Stöchiometrie $Ni_{75}Al_{25}$ verbleibt bei verschwindender Temperatur jeweils das Antistrukturatom der Majoritätsspezies als struktureller Defekttyp. Lediglich auf der Al-reichen Seite dieser Zusammensetzung deutet sich ein stärkerer Beitrag der Leerstellen auf den beiden Untergittern an. In der exakten Stöchiometrie bilden sich bis zur Entordnungstemperatur die beiden Antistrukturdefekte in fast gleicher Konzentration aus.

Da wegen der geringen Leerstellenkonzentrationen keine dramatischen thermodynamischen

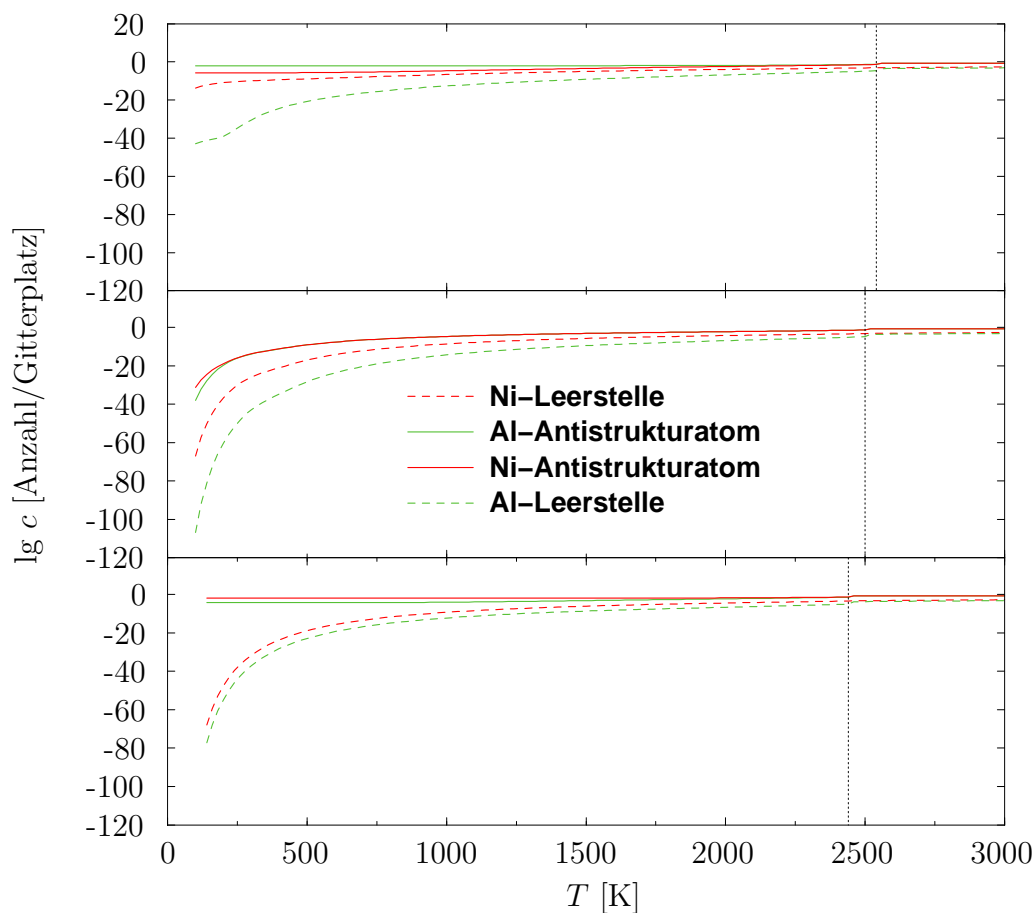


Abbildung 4.13: Punktdefekte in $L1_2$ - Ni_3Al , von oben nach unten für die Konzentrationen $c_{Ni}=0.74$, $c_{Ni}=0.75$ und $c_{Ni}=0.76$. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Entordnungstemperaturen des Phasenübergangs 1. Ordnung beim Arbeiten im kanonischen Ensemble.

Effekte aufgrund dieser Defekte nahe der wichtigen Ni₃Al-Region zu erwarten waren, wurde auf eine fcc-Phasendiagrammberechnung analog zum bcc-Gitter verzichtet.

Inkohärentes System

Nach den Betrachtungen zum reinen bcc- bzw. fcc-Gitter soll nun das inkohärente Ni-Al System und dabei speziell das inkohärente Phasendiagramm unter dem Einfluss der Leerstellen diskutiert werden. Da im Al-reichen Gebiet fcc-Konfigurationen erst bei sehr hoher Al-Konzentration thermodynamisches Gewicht besitzen und, wie bereits bemerkt, der Leerstelleneinfluss im Ni-reichen Gebiet auf dem fcc-Gitter offensichtlich marginal ist, wurden bei der Berechnung des entsprechenden inkohärenten Phasendiagrammes lediglich mögliche Leerstellen auf dem bcc-Gitter berücksichtigt.

Um in dieser Näherung, also bcc-Gitter ternär (Ni, Al und Leerstelle) und fcc-Gitter binär (Ni und Al), weiterhin sicherzustellen, dass an den inkohärenten Phasengrenzen

$$\mu_{Ni}^{bcc} = \mu_{Ni}^{fcc} \quad \text{und} \quad \mu_{Al}^{bcc} = \mu_{Al}^{fcc} \quad (4.11)$$

gilt, müssen nach der Rechnung auf dem bcc-Gitter, $\tilde{\mu}_{Ni}^{bcc}$, $\tilde{\mu}_{Al}^{bcc}$ und Ω^{bcc} folgendermaßen umskaliert werden (vgl. Gl. (3.6), (3.8)):

$$\Omega_{neu}^{bcc} \equiv \frac{3}{2}\Omega^{bcc} \quad \text{und} \quad \tilde{\mu}_{Ni,neu}^{bcc} \equiv \frac{1}{2}(\tilde{\mu}_{Ni}^{bcc} - \tilde{\mu}_{Al}^{bcc}) \equiv -\tilde{\mu}_{Al,neu}^{bcc} \quad (4.12)$$

$$\Leftrightarrow \quad \Omega_{neu}^{bcc} = \frac{1}{2}(\mu_{Ni}^{bcc} + \mu_{Al}^{bcc}) \quad \text{und} \quad \tilde{\mu}_{Ni,neu}^{bcc} = \frac{1}{2}(\mu_{Ni}^{bcc} - \mu_{Al}^{bcc}) = -\tilde{\mu}_{Al,neu}^{bcc} \quad (4.13)$$

Wie man leicht nachprüft, sind, wenn diese neuen effektiven Größen mit den effektiven fcc-Größen aus der binären CVM-Rechnung übereinstimmen, die Gleichungen (4.11) erfüllt. Das resultierende Phasendiagramm einer solchen "Hybridrechnung" ist im Vergleich zum Phasendiagramm ohne Leerstellen in Abb. (4.14) gezeigt. Auf der Al-reichen Seite ist eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Phasendiagramm (s. Abb. (4.3)) klar zu erkennen. So bleibt die Stabilisierung der B2-Phase in dieser Region aufgrund der Leerstellen auch im inkohärenten System erhalten. Zudem ist die starke Verwandtschaft der weiterhin stabilen, leerstellengeordneten NiAl₂-Phase zur wahren Ni₂Al₃-Phase jetzt auch am Verlauf der Phasengrenzen nachzuvollziehen (vgl. mit Abb. (4.3)). Desweiteren ist der höchst gelegene Schmelzpunkt der B2-Phase deutlich ins Al-reiche verschoben. Die Phasengrenzen der festen Phasen sind, natürlich auch wegen der Art der vorgenommenen Näherung, im Ni-reichen Gebiet kaum modifiziert. Eine höhere Cluster-Entwicklung ist zur sauberen Beschreibung der martensitischen Transformation in dieser Region erforderlich.

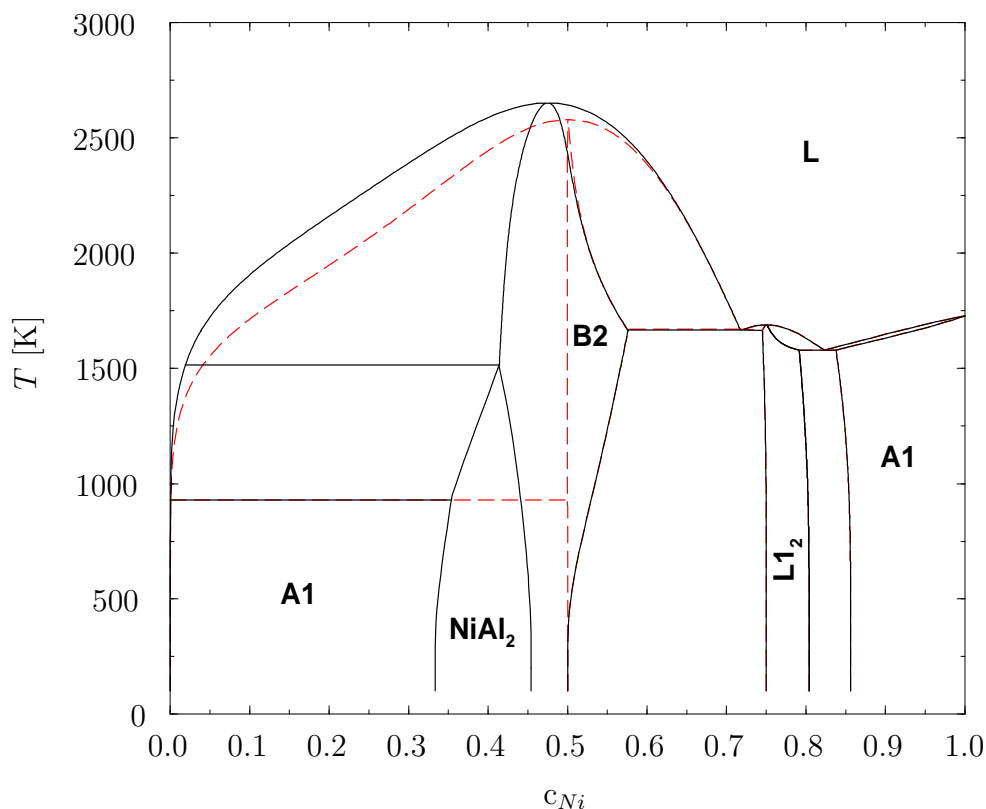


Abbildung 4.14: Das inkohärente Phasendiagramm von Ni-Al mit (schwarz durchgezogen) und ohne (rot gestrichelt) den Einfluss von Leerstellen.

Die fest-flüssig Phasengrenzen sind gegenüber der binären Rechnung ebenfalls verändert. Da die flüssige Phase in beiden Rechenschemata gleich beschrieben wird, ist bei Berücksichtigung der Leerstellen die freie Energie der festen bcc-Phasen abgesenkt. Demzufolge bleiben letztere bei Erhöhung der Temperatur gegenüber der rein binären Rechnung länger stabil.

Zum Abschluss dieses Unterkapitels zur Berücksichtigung von Leerstellen in Ni-Al sei noch erwähnt, dass die hier vorgestellten Ergebnisse bereits veröffentlicht wurden [289,290].

4.2.3 Fe-Al

Genau wie bereits in den Grundzustandsbetrachtungen ist das Fe-Al System auch bei eingeschalteter Temperatur als am komplexesten unter den binären Subsystemen in Ni-Fe-Al

anzusehen. Das experimentelle Phasendiagramm (s. Abb. (4.15)) ist reich an Regionen mit schwer zu modellierender Physik. Im Al-reichen Gebiet stabilisieren Phasen, deren Komplexität die der stabilen Al-reichen Phasen in Ni-Al deutlich übersteigt⁹. Die dort vorherrschende geringe Ordnungsenergie gibt Anlass zu Strukturen mit großer Einheitszelle.

Von einem etwas fundamentaleren Gesichtspunkt interessant ist jedoch die Fe-reiche Region. Die vergleichsweise, ähnlich wieder wie in Ni-Al, hoch geordneten Phasen würden prinzipiell eine simple Modellierung bedingen, wäre nicht die subtile Elektronenstruktur für eine ausgemacht komplizierte Kopplung von Magnetismus und Struktur verantwortlich. Dies zeigt sich beispielsweise bei $T \neq 0$ darin, dass die, ebenfalls in Abb. (4.15) eingezeichnete, Curie-Temperatur von der gleichen Größenordnung wie die chemische Entordnungstemperatur ist. So wechseln sich im weiter gefassten Fe_3Al -Bereich aus- und einsetzende chemische und magnetische Ordnung gegenseitig ab.

Hinzu kommt, dass in Fe-Al erwartungsgemäß auch die Leerstellen eine nicht zu vernachlässigende Rolle im thermodynamischen Gleichgewicht spielen. Wiederum kommt hier erschwerend dazu, dass der Leerstellenbildungsmechanismus, erneut gerade wegen des potentiell mitwirkenden Magnetismus, nicht ganz so eindeutig scheint wie in Ni-Al [291–293]. Aufgrund der simplen bcc-Strukturen im Fe-reichen Gebiet, aber eben auch wegen des ansonsten raren Auftauchens von chemischen Ordnungs-Unordnungsübergängen 2. Ordnung, stellt Fe-Al ein Prototypsystem dar, an dessen Modellierung sich bereits eine ganze Heerschar von Theoretikern versucht hat (s. z.B. [294–296] und [210] für weitere Zitate). Trotz der vielen Anläufe ist es bis heute nicht gelungen, diesen Phasenbereich, auch unter Verwendung empirischer Datensätze, qualitativ kohärent korrekt¹⁰ zu beschreiben.

Wie sich gezeigt hat, ist bei Anwendung der Cluster-Theorie eine simple Tetraeder-Näherung für die komplexe Physik bei weitem nicht ausreichend. So erfordert beispielsweise die Reproduktion des trikritischen Punktes an der B2-A2-Phasengrenze mit ziemlicher Sicherheit die Berücksichtigung von 4. NN-WW [297].

Offene Fragen existieren auch noch bezüglich möglicher Eigenheiten der B2-Phase im Fe-reichen Gebiet. So teilten Köster *et al.* [216,298] diesen Phasenbereich in 4 unterschiedliche Teilphasen auf, obwohl mit Streumethoden nur die bekannte B2-Ordnung gefunden werden kann. Desweiteren berichtete Thomas [299,300] von einem sogenannten *k-state* im Al-Konzentrationsbereich von 15-20% und Temperaturen unterhalb 400°C. Dort sind of-

⁹vgl. hierzu die Anmerkungen am Anfang von Kap. 2.6.

¹⁰Unter der Annahme, dass das etablierte experimentelle Phasendiagramm korrekt ist.

fensichtlich Anomalien, unter anderem im Verhalten des elektrischen Widerstands und der thermischen Ausdehnung, zu beobachten. Eine eindeutige theoretische Begründung hierfür konnte bisher nicht gegeben werden.

Aufgrund dieser bereits bekannten Probleme und der in der vorliegenden Arbeit weiter aufgezeigten Problematik in der Ermittlung des korrekten Grundzustandes von Fe_3Al wurde daher auf spezielle thermodynamische Modellierungen mit den zu Verfügung stehenden Mitteln verzichtet. Hohe Cluster-WWn, ein eindeutiges Bild der elektronischen Struktur sowie die explizite Aufnahme der magnetischen Freiheitsgrade sind wie bei kaum einem anderen intermetallischen System essentielle Ingredienzien für eine erfolgreiche zukünftige Beschreibung.

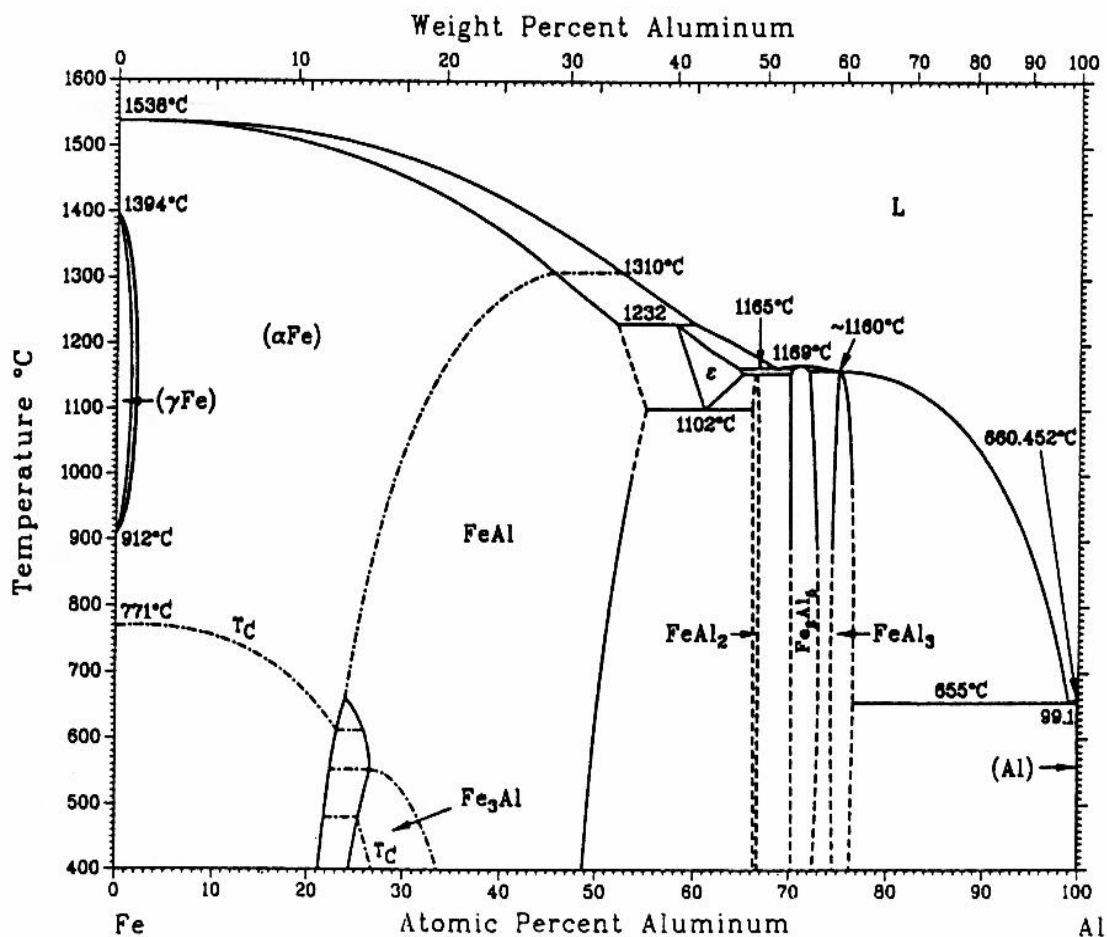


Abbildung 4.15: Experimentelles Phasendiagramm von Fe-Al [210].

4.3 Das ternäre System

Während die binären Subsysteme von Ni-Fe-Al in der Vergangenheit Gegenstand intensiver experimenteller Untersuchung waren, sind entsprechend detaillierte Daten zum ternären Ni-Fe-Al System noch vergleichsweise rar. In den existierenden Arbeiten wird meist der rein metallurgische Aspekt dieses ternären Systems diskutiert. Betrachtungen zur Mikro- oder gar Elektronenstruktur sind nur schwer zu finden.

In diesem Kapitel soll das Augenmerk allein auf den Charakter des chemischen Phasendiagrammes gerichtet sein. Es erübrigt sich eigentlich zu bemerken, dass ein solches ternäres System, aufgrund der Vielzahl an Freiheitsgraden, eine große Anzahl weiterer interessanter physikalischer Fragestellungen bei endlicher Temperatur zu bieten hat.

Eine mehr oder weniger umfassende Erörterung des ternären Phasendiagrammes wurde von Rivlin und Raynor [243] geliefert. Einen etwas aktuelleren Überblick bietet [244]. Die Darstellung des Phasendiagrammes erfolgt, genau wie die der Grundzustandsenergien, im Gibbs-Dreieck. Der dreidimensionale Charakter eines solchen Diagrammes erschwert ein wenig die aussagekräftige Wiedergabe. Zweidimensionale Schnitte bei fester Temperatur sind am besten dazu geeignet, das komplexe Verhalten zu veranschaulichen.

In Abb. (4.16) ist das schematische experimentelle Ni-Fe-Al Phasendiagramm bei 400°C gezeigt. Beginnend von oben, liegt im Al-reichen Gebiet eine ausgedehnte heterogene B2/A1-Mischphase vor. In der vereinfachten Darstellung sind weder die sich ins Ternäre ausdehnenden Phasengrenzen der komplexen, ursprünglich binären Ni- und Fe-Aluminidstrukturen [301] noch die bei dieser Temperatur z.T. auch existenten, ebenfalls sehr komplizierten Al-reichen, tatsächlich homogenen ternären Phasen τ_1 -NiFeAl₉, τ_2 -NiFe₃Al₁₀ und Ni₃FeAl₁₀ [244], zu sehen. Aufgrund der komplexen Einheitszellen auf niedersymmetrischen Grundgittern wurde wie bereits bei den binären Systemen auf eine theoretische Modellierung solcher Strukturen in der vorliegenden Arbeit verzichtet. Die niedrige Ordnungsenergie der binären Al-reichen Aluminidsysteme überträgt sich direkt auf das ternäre System.

Im Zentrum des Gibbs-Dreiecks liegt eine ausgedehnte ternäre B2-(Ni,Fe)Al Phase. Auch im Weiteren definieren die stabilen binären Phasen in ihrer ternären Fortsetzung die existierenden Phasenbereiche im thermodynamischen Gleichgewicht. Neuartige, homogene ternäre Phasen sind in der Al-armen Region in keinem Temperaturbereich bekannt.

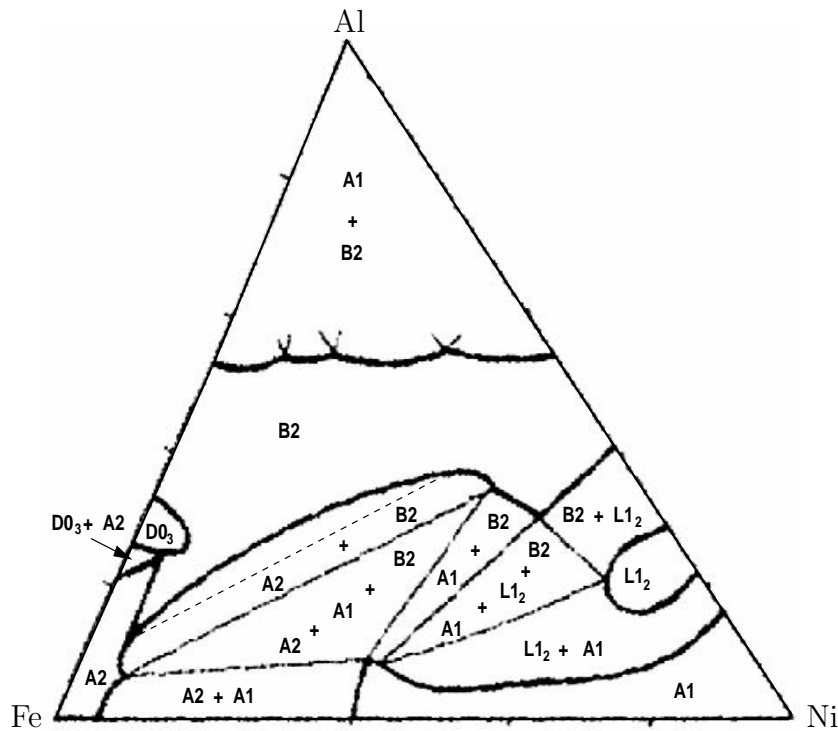


Abbildung 4.16: Schematisches experimentelles Phasendiagramm von Ni-Fe-Al bei 673 K nach [5]. Die gestrichelte Linie wurde vom Autor zur Kennzeichnung der Mischungslücke eingefügt.

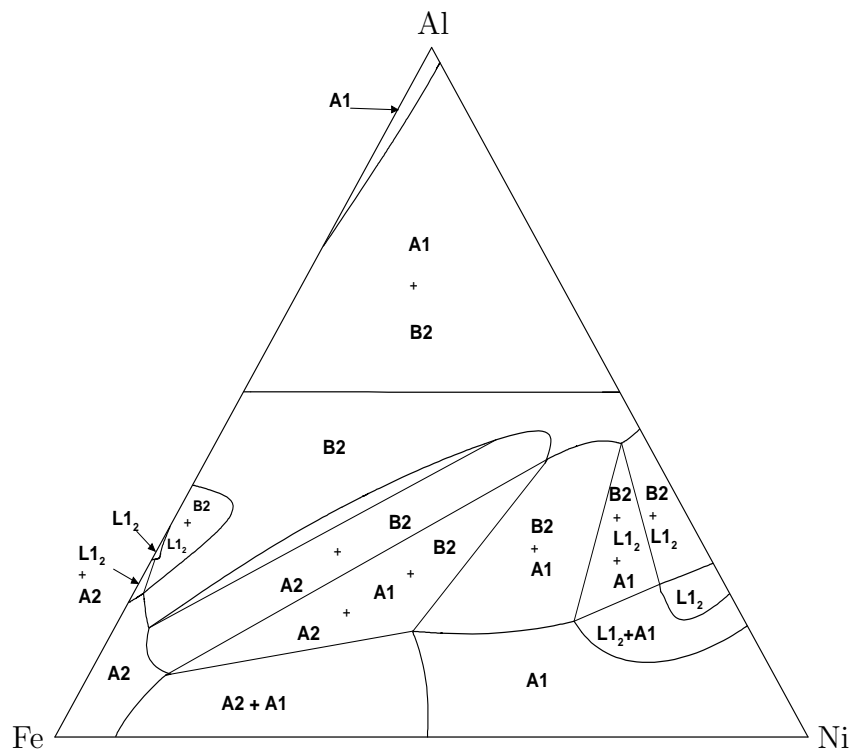


Abbildung 4.17: Inkohärentes ab-initio Phasendiagramm von Ni-Fe-Al auf dem bcc und dem fcc Grundgitter bei 1250 K, erstellt mit der CVM in Tetraeder-Näherung.

Mit den in Kapitel 2.3.1.2 vorgestellten ternären fm-Tetraeder-CEs wurde erneut im Rahmen der Tetraeder-CVM das inkohärente Phasendiagramm, wieder in der Näherung von möglichen Phasen auf dem bcc- oder fcc-Grundgitter, bei 1250 K berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. (4.17) wiedergegeben.

lässt man außer acht, dass sich die beiden Temperaturen um fast einen Faktor 2 unterscheiden, so sind die Übereinstimmungen in der Topologie zwischen dem gezeigten experimentellen und theoretischen Phasendiagramm zufriedenstellend.¹¹ Bis auf die bereits bemerkte Fe₃Al-Problematik und die Reproduktion der korrekten Hochtemperaturphase des Eisens, werden sämtliche homogenen und heterogenen Phasengebiete qualitativ theoretisch verifiziert.

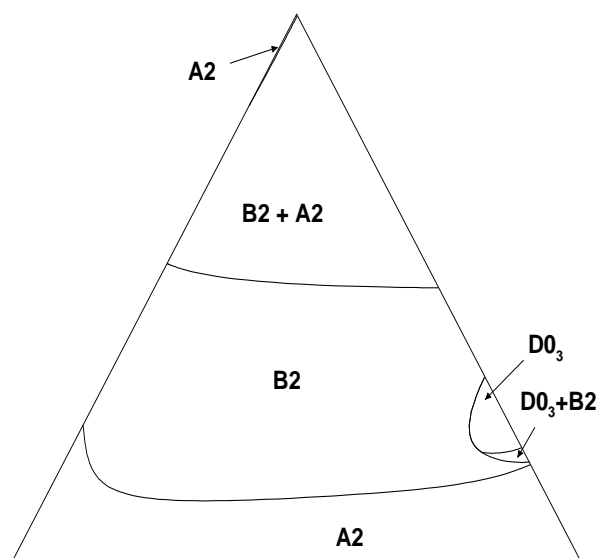
Von besonderem Interesse ist in dieser Arbeit der ternäre B2-Bereich. Dabei ist beispielsweise für die technologische Anwendung wichtig zu verstehen, welche Gitterplätze substituierende Fe-Atome über einen weiten pseudoternären Konzentrationsbereich in B2-NiAl einnehmen. Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, erhöhen Fe-Zusätze die Duktilität von NiAl und begünstigen auch andere Materialeigenschaften [5].

Offenbar sind nahe der 50% Al-Linie die beiden Phasen B2-NiAl und B2-FeAl vollständig ineinander löslich. In Richtung der B2-NiAl/A2-Fe-Verbindungsline gilt dies jedoch nicht mehr uneingeschränkt. Es kommt zu einer Mischungslücke in der B2-Phase, welche experimentell gesichert scheint [243,302] und in dieser Arbeit erstmals theoretisch verifiziert wird.

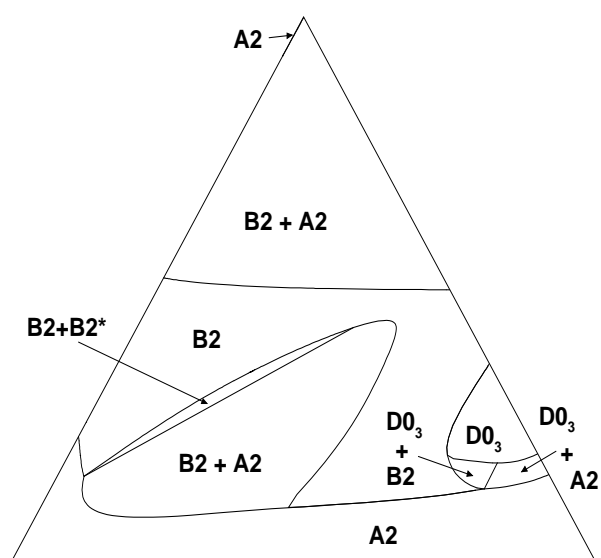
Demnach existieren in Ni-Fe-Al zwei unterschiedliche B2-Phasen. Die getätigten Rechnungen erlauben, den Unterschied dieser beiden Phasen zu benennen. Die erste B2-Phase, welche grundsätzlich in B2-NiAl/B2-FeAl-Richtung vorzufinden ist, ist dadurch charakterisiert, dass die Ni- und Fe-Atome nahezu ausschließlich das ihnen zugeteilte Übergangsmetalluntergitter besetzen. In der zweiten Phase, die sich auf der B2-NiAl/A2-Fe-Linie bei höherer Fe-Konzentration ausbildet, besetzen die zusätzlichen Fe-Atome auch das Al-Untergitter. Dieses sogenannte *stöchiometrische Splitting* wird auch in der Arbeit von Tan *et al.* [303] beschrieben.

¹¹Es sei noch einmal bemerkt, dass das gezeigte berechnete Phasendiagramm voll ab initio ist und keinerlei Anpassparameter in die Rechnung eingegangen sind.

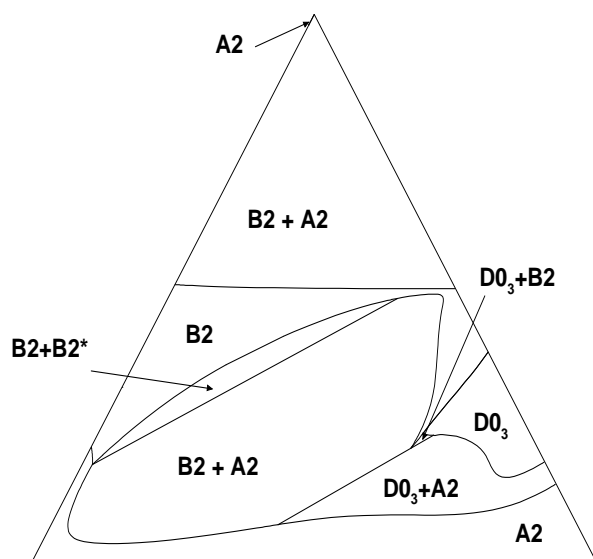
1500 K:



1250 K:



1000 K:



500 K:

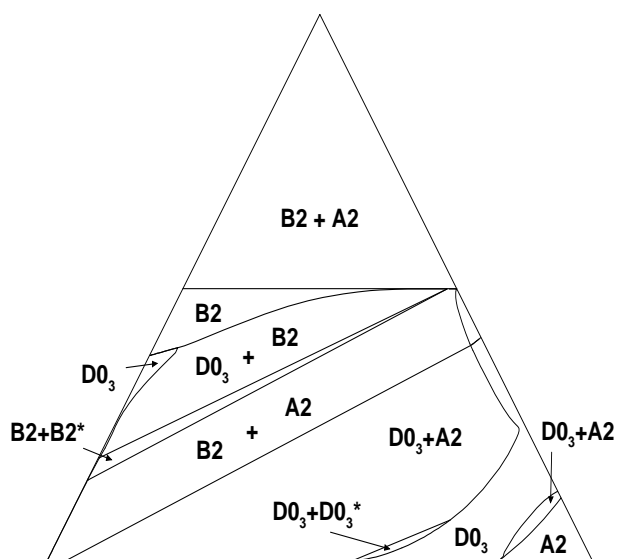


Abbildung 4.18: Ni-Fe-Al bcc-Phasendiagramme für unterschiedliche Temperaturen. Ausrichtung des Gibbs-Dreiecks wie in Abb. (4.17).

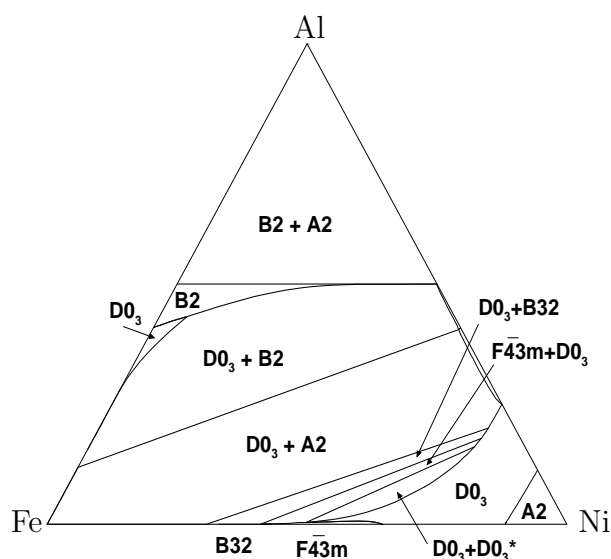


Abbildung 4.19: *Ni-Fe-Al* *bcc*-Phasendiagramm bei 250 K.

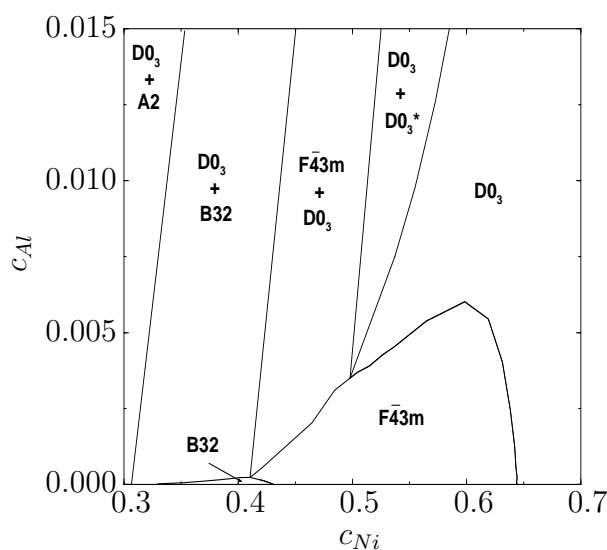


Abbildung 4.20: Vergrößerter Ausschnitt von Abb. (4.19).

Ursprünglich wurde in der NiFe_2Al -Umgebung experimentell eine starke Konkurrenz zwischen dem *bcc*- und *fcc*-Grundgitter beobachtet [304]. Diese sollte auch den magnetischen Charakter von aus diesem Konzentrationsbereich stammenden Permanentmagneten bedingen. Dass eine solche Konkurrenz tatsächlich vorliegt, konnte durch die energetischen Betrachtungen in Kapitel 2.7 (dabei speziell Abb. (2.35c)) theoretisch belegt werden. In neuerer Zeit wird die Ursache für das ausgeprägte magnetische Verhalten jedoch wiederum eben der Morphologie der B2-Mischungslücke zugesprochen (s. Zitate in [243]).

Zur tiefergehenden Untersuchung des Ordnungsverhaltens von Ni-Fe-Al auf dem *bcc*-Gitter wurden in einem weiteren Schritt reine *bcc*-Phasendiagramme in derselben Näherung bestimmt (s. Abb. (4.18) und Abb. (4.19)). Grundsätzlich lassen sich in dieser Serie zwei interessante Bereiche identifizieren. Diese liegen gerade auf den beiden Seiten der B2-NiAl/A2-Fe-Verbindungsline. Oberhalb dieser Linie bildet sich bei Absenken der Temperatur die Mischungslücke heraus, die bei tiefen Temperaturen von dem $\text{D0}_3/\text{B2}$ -Phasenbereich verdrängt wird.

Unterhalb dieser Linie bildet sich bei Absenkung der Temperatur nun in der D0_3 -Phase ebenfalls eine Mischungslücke, und bei 250 K stabilisieren auf der Ni-Fe Seite zwei neue homogene Einzelphasen mit B32- und $\overline{\text{F43m}}$ -Symmetrie (s. hierzu Abb. (4.20)). In der Realität ist in letzterem Bereich natürlich das *fcc*-Gitter stabil. Allein die ungünstigere Ordnungsenergie auf dem *bcc*-Gitter gibt Anlass zu dem komplizierten Phasenverhalten.

In diesem Zusammenhang sei auch noch einmal erwähnt, dass die einfachen Meijering-Regeln, welche ja für Lösungsmodelle mit nur einer Paar-WW hergeleitet wurden, hier nicht die korrekte Beschreibungsebene darstellen. Zwar sind die Tendenzen im Fall von Ni-Fe-Al durchaus richtig wiedergegeben (vgl. Kapitel 2.3.1.2). Subtile Erscheinungen jedoch, wie etwa die Mischungslücken in der geordneten B₂- und D_{0₃}-Phase, sowie die delikateten Ordnungsprozesse nahe der Ni-Fe Seite bei tiefen Temperaturen liegen wohl außerhalb eines solchen simplen Modells.

Der Einfluss des Magnetismus ist implizit in den fm-Cluster-WWn enthalten. Auf die Limitierung dieser Näherung wurde bereits an anderer Stelle hingewiesen. CVM-Rechnungen mit um-Cluster-WWn erwiesen sich als problematisch hinsichtlich einer sauberen Stabilisierung der auftretenden Phasen.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die komplexe Physik eines realen mehrkomponentigen Materialsystems sowohl im Grundzustand als auch bei erhöhter Temperatur theoretisch nachzuvollziehen und parameterfrei zu modellieren. Das ternäre, intermetallische Ni-Fe-Al System war dabei Gegenstand der expliziten Anwendung vorgestellter Methoden. In der formalen Darstellung der Betrachtungen wurde Gewicht auf eine umfassende Diskussion der Anforderungen, Erfolge und Probleme einer solchen kompletten ab-initio Modellierung gelegt. Im Zentrum stand somit das Gesamtkonzept, angefangen von der korrekten Beschreibung der elektronischen Struktur über die Betrachtung der daraus folgenden Energetik bis zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften. Dabei müssen in den Augen des Verfassers die Hauptanstrengungen innerhalb einer derartigen vollständigen theoretischen Behandlung realer Materialien dem ersten Punkt, der einwandfreien Wiedergabe der Elektronenstruktur zukommen. Eine unzureichende Beschreibung letzterer entzieht einer erfolgreichen Gesamtmodellierung die sichere Grundlage.

Aus diesem Grund wurde der Darlegung der theoretischen Konzepte und deren teilweise konkreten Implementierung in Form des "mixed-basis"-Pseudopotenzialprogrammes (MB-PP) viel Platz eingeräumt. Die Einordnung der in dieser Arbeit angewandten Dichtefunktionaltheorie (DFT) in die Palette der existierenden Verfahren zur Lösung des elektronischen Vielteilchenproblems war ein spezielles Anliegen des ersten Teils der vorliegenden Arbeit. Es wurde gezeigt, wie die DFT als alternativer, formal exakter und äußerst effizienter Zugang neben den eher traditionellen expliziten Vielteilchenverfahren, der Berechnung der Vielteilchenwellenfunktion und der Methode der Greenschen Funktionen, aufgefasst werden kann.

Erst seit kurzem machen neue Näherungsverfahren und die heutzutage hohe Rechnerleistung eine sinnvolle Anwendung der tatsächlichen Vielteilchenverfahren auf reale Materialien, meist in Kombination mit der DFT, möglich. Dies ist zum einen für einige spezielle

Systeme im Bereich der Festkörperphysik auch vonnöten, generell scheint dies jedoch ebenso ein vielversprechender Weg zu sein, um über allgemeine Unzulänglichkeiten genäherter Verfahren der DFT wie die Lokale Dichtenäherung (LDA) und die Verallgemeinerte Gradientenentwicklung (GGA) hinwegzukommen. Kernpunkt dabei ist die korrekte Beschreibung von sowohl lokalen als auch itineranten Zuständen. Ein vergleichsweise einfaches statisches Verfahren, um diese gemeinsam auftretenden Charaktere zu behandeln, wurde mit der LDA+U-Methode vorgestellt. Diese stellt eine simple, bezüglich Doppelzählungstermen nicht unkritische, Kombination der DFT in LDA mit dem Hubbard-Modell dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das bestehende "mixed-basis"-Pseudopotenzialprogramm entscheidend erweitert. Der getätigte Einbau von Spinpolarisation und GGA ist ein wichtiger Schritt, um die essentielle Physik gerade der Übergangselemente und deren Verbindungen zu erfassen. Zusammen mit dem "full-potential"-Charakter des Codes und der Möglichkeit, damit Kräfte hoher Güte auf die Atome berechnen zu können, stellt das so erweiterte MBPP ein mächtiges Werkzeug zur Bearbeitung DFT-geeigneter Fragestellungen dar. Die in einem weiteren Schritt ebenfalls implementierte LDA+U-Methode erlaubt es, den "Aktionsradius" des MBPP noch zu vergrößern. So können damit nun auch stark korrelierte Systeme angegangen werden und dabei, wie in nur sehr wenigen verfügbaren Codes, wiederum Kräfte und sehr genaue Gesamtenergien für diese interessanten Materialien ermittelt werden.

Im Anschluss an diese Ausführungen wurde die Cluster-Entwicklung (CE) als Schnittstelle zur nächste Stufe einer wirksamen ab-initio Behandlung von Legierungsproblemen vorgestellt. So leistet die CE ein aufgrund der Komplexität dieser Probleme erforderliches "Ausspuren" der Elektronenstrukturdaten. Dabei erlaubt es die exakte mathematische Formulierung der CE diesen Prozess in wohldefinierter Art und Weise durchzuführen. Es werden relevante physikalische Größen bzw. Freiheitsgrade, gewonnen aus den elektronentheoretischen Rechnungen, auf geometrische Figuren, also Cluster, auf dem Grundgitter des Systems abgebildet. Die Ankopplung dieser Cluster-Größen an Besetzungsvariablen macht eine schnelle und akkurate Beschreibung beliebiger Konfigurationen auf dem vorgegebenen Grundgitter möglich.

Die vergleichende Diskussion der Eigenschaften der bulk-Metalle Ni, Fe und Al zeigte die physikalischen Unterschiede zwischen diesen Elementen und machte auf die bestehenden Schwierigkeiten in der DFT-Behandlung der Übergangsmetalle in LDA/GGA aufmerksam. So lässt der subtile Mischcharakter der $3d$ -Zustände von Ni und Fe aus lokalen und itine-

ranten Anteilen eine ähnlich saubere Beschreibung wie im Fall von Al nicht zu. Bei stabilem fcc-Ni äußert sich dies in Problemen in der Wiedergabe der Eigenwerte. Im Gegensatz dazu werden bei Fe strukturelle Stabilitäten teilweise falsch beschrieben. Obwohl in DFT durchaus handhabbar, weist das unterschiedliche magnetische Verhalten von Fe auf dem bcc- und fcc-Gitter desweiteren bereits auf die sensiblen Austauscheffekte dieses Elements im Festkörper hin. Während auf dem bcc-Gitter eine ferromagnetische (fm)-Ordnung stabilisiert, führen Frustrationseffekte auf dem fcc-Gitter offensichtlich zu einem magnetischen Grundzustand, welcher am besten durch eine Spindichtewelle mit $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a}(0.1, 0, 1)$ beschrieben wird.

Bei der Untersuchung der Grundzustände der binären Verbindungssysteme aus diesen Elementen erwies sich das Fe-Al System als am subtilsten hinsichtlich der Kopplung von Struktur und Magnetismus. Während diese Kopplung in Ni-Al wenig relevant und in Ni-Fe essentiell scheint, befindet sich Fe-Al aufgrund seiner komplexen Elektronenstruktur in einem interessanten Zwischenbereich. Der mit wachsendem Fe-Gehalt einsetzende Magnetismus gibt, eben aufgrund der Variation im Austauschverhalten von Fe bei Änderung der lokalen und globalen Symmetrie, Anlass zu konkurrierenden Wechselwirkungen bei der Ausbildung der magnetischen Struktur.

Dies machte sich in den expliziten DFT-Rechnungen durch Unstimmigkeiten im Vergleich zum Experiment bemerkbar. In diesem Sinn wurde mit dem MBPP zum einen die bestehende Problematik bezüglich des Magnetismus in B2-FeAl nachvollzogen und infolge neuer LDA+U-Rechnungen unterstützend bewertet. Letztere zeigen die Möglichkeit einer theoretischen Stabilisierung der experimentell vermuteten unmagnetischen (um)-Phase bei jedoch unnatürlich hohen U -Werten im Bereich von 5.5 eV. Zum anderen konnte eine fälschliche Stabilisierung der L1₂-Struktur für Fe₃Al mit ausgewählten GGA-Funktionalen nachgewiesen werden. Hierfür könnte der unterschiedliche Charakter der Fe-Atome in wahren D0₃-Fe₃Al ursächlich sein. Mit den Fe(I)- und Fe(II)-Atomen besitzt diese Verbindung auf der einen Seite lokalen und auf der anderen Seite itineranten elektronischen Charakter. Angestellte LDA+U-Rechnungen erlaubten in der Folge bereits für geringe U -Werte eine korrekte energetische Trennung der beiden konkurrierenden Strukturen.

Im Anschluss daran wurde in der kombinierten Modellierung aus MBPP und CE erstmals eine aussagekräftige parameterfreie Darstellung der energetischen und (ferro)magnetischen Verhältnisse im Grundzustand von ternärem Ni-Fe-Al, und zwar über den kompletten Konzentrationsbereich, gegeben. Neben etwa der Beobachtung der ternären Fortsetzung der bcc-fcc Konkurrenz nahe Fe₃Al konnten so auch die "magnetisch aktiven" Bereiche lo-

kalisiert und speziell für das bcc-Gitter der Einfluss der Berücksichtigung größerer Cluster in der beschreibenden CE studiert werden. Abgeschlossen wurde diese Untersuchung mit einer Grundzustandssuche für NiFeAl_2 , welche nicht nur die hohe Güte der verwendeten CEs ersichtlich machte, sondern mit der tetragonalen G2-Struktur tatsächlich die Option eines geordneten Grundzustandes in dieser technologisch wichtigen, ternären Stöchiometrie nahelegte.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich, wiederum einmal grundlegend und ein andermal in der Anwendung auf das Ni-Fe-Al System, mit der Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts von einem ab-initio Standpunkt. Als statistische Methode der Wahl wurde die Cluster-Variationsmethode (CVM) und deren explizite numerische Implementierung in Form der Natural Iteration Method (NIM) vorgestellt. Die CVM stellt die natürliche Erweiterung der CE auf temperaturabhängige physikalische Festkörperfragestellungen dar. So wird die CE in einfacher Weise innerhalb des Formalismus direkt für die Berechnung der inneren Energie herangezogen. Die verbleibende Entropieberechnung geschieht über die Darstellung dieser Größe als eine Linearkombination von Cluster-Entropien.

Mit der so möglichen thermodynamischen ab-initio Modellierung konnten insbesondere hinsichtlich des Einflusses der Leerstellen in Ni-Al und der Phasenkoexistenz in ternärem Ni-Fe-Al neue wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. So wurden bezüglich ersterem mit einer neu entwickelten ab-initio Leerstellen-CVM zunächst die experimentellen Defekttypen unter Berücksichtigung der Defektkorrelationen gemeinhin bestätigt und die modifizierte Defektbildung bei B2-NiAl nahe einer theoretischen Entordnungstemperatur beobachtet. In einem zweiten Schritt war es dann erstmals möglich, den Effekt der Leerstellen auf das Phasendiagramm von Ni-Al zu untersuchen. Die Stabilisierung der B2-Phase im Al-reichen Gebiet des Phasendiagrammes und das Auftauchen der Leerstellen-geordneten NiAl_2 -Phase, welche starke Ähnlichkeit zur wahren Ni_2Al_3 -Phase aufweist, sind in diesem Zusammenhang als wichtigste Punkte zu nennen.

Bei der Berechnung des ternären Phasendiagrammes war es möglich, in den meisten Belangen qualitative Übereinstimmung mit dem experimentellen Phasendiagramm zu erzielen. So gelang es erstmals, eine Mischungslücke in der ternären B2-Phase theoretisch zu verifizieren, was unter anderem wichtige Auswirkungen auf die weitere technologische Erfassung dieses intermetallischen Systems haben kann. Außerdem wurden die Phasenbereiche auf dem bcc-Gitter temperaturabhängig bestimmt und damit unter anderem delicate Ord-

nungsprozesse nahe der Ni-Fe-reichen Seite aufgedeckt.

Als allgemeines Fazit dieser kompletten Darstellung einer ab-initio Modellierung lässt sich sagen, dass mit den gewählten Eckpfeilern, Dichtefunktionaltheorie, Cluster-Entwicklung und Cluster-Variationsmethode das Ni-Fe-Al System von einem mehr globalen Standpunkt aus sinnvoll beschrieben werden kann. Qualitative Tendenzen in der Energetik und Thermodynamik können damit korrekt wiedergegeben werden. Subtile Eigenschaften eines solchen komplexen Materialsystems, welche auf einer weiter reduzierten Energieskala entschieden werden, erfordern jedoch im Detail hierzu verbesserte Theorien. Essentiell hierbei ist, dass diese besagten Eigenschaften sehr wohl wiederum Relevanz auf einer größeren Skala besitzen. Ein Beispiel hierfür sind die geringen Energieunterschiede zwischen den konkurrierenden Fe_3Al -Strukturen, die letztlich ausgedehnte Phasenbereiche im binären und ternären System gestalten.

Demzufolge wird es auch in der Zukunft für die Materialwissenschaften unumgänglich sein, die grundlegenden theoretischen Erweiterungen zur adäquaten parameterfreien Behandlung von realen quantenmechanischen und klassischen Vielteilchensystemen mitzuverfolgen und aktiv daran teilzuhaben.

Summary

General remarks

Materials Science can be understood as the description of realistic many-particle systems. Although, in many aspects the description of materials properties relevant for technological applications is formulated by means of continuum theory, in order to strongly reduce the large number of degrees of freedom, all the effective parameters introduced in such a theory result from the underlying quantum mechanical and classical many-particle character of such systems. In other words, the advantage of greatly coarsened methods in quickly gaining meaningful information on real systems of interest is paid by the drawback of having a significant number of badly defined parameters.

Therefore, there is the natural claim of theorists to treat real materials systems from first principles, i.e., without adjustable parameters or any experimental data, not only from a purely academic point of view, but also to get a better insight in the important interactions and processes that determine the physics of real materials on all relevant time and length scales. Clearly, by introducing only the atomic number of the elements which are incorporated in a system, the theoretical description yields a very complex character. In principle, the many-body Schrödinger equation has to be solved in the ground state and all the important excitation spectra of the system have to be computed and treated by exact statistical methods to extract the finite temperature properties. As this task is not feasible exactly for real systems, there is the need for well-defined approximations to the formal equations and some coarsening of the physical account, by still keeping the ab-initio character of the modelling. Moreover, on nearly each level of such a realistic ab-initio description the use of highly evolved computer power is necessary to get a grip on the demanding numerical treatment of the still sophisticated approximations elaborated before.

In this work, such a first principles modelling was developed for the ternary intermetallic system Ni-Fe-Al. This system exhibits not only promising candidates for high performance structural materials, e.g., Ni₃Al, NiAl, FeAl, etc., which show highly appreciated properties

like high melting temperature, low density and good chemical resistance, but features also rich physics from the viewpoint of basic research.

The physical and chemical interplay between the simple metal aluminium and the ferromagnetic transition metals nickel and iron gives rise to a delicate structural and magnetic behavior over a wide range of composition. The partially filled d states of Ni and Fe with their mixed local and itinerant character in a crystal environment are already hard to treat within effective one-body electron theory. Additionally, it seems that by alloying these transition metals with Al, at least in the case of Fe-Al, one reaches the limit of accuracy of such a theory.

The aim of this work was to present a complete ab-initio description of this interesting intermetallic system by performing calculations for the ground state and at finite temperatures. In line with this, plenty of space was provided for an extensive description of the underlying theory of such calculations and the practical implementation of the methods in the form of current computer programs.

The whole work was divided into two main parts. The first part dealt with the materials properties in the ground state, the second part described the behavior at $T \neq 0$. Both parts consisted of a theoretical chapter explaining the theory and the tools to carry out the modellings, and an outcoming chapter, where the corresponding results for the Ni-Fe-Al system were presented and discussed.

Part one

The very first chapter began with the debate of the electronic many-body problem. After the introduction of the many-body Schrödinger equation, the two main traditional approaches to tackle this quantum mechanical problem, the explicit determination of the true many-body wave function and the solution via Greens functions, were discussed. Recent developments concerning these topics that are promising for a true many-body description of real materials were also mentioned.

Then, the density functional theory (DFT) which builds up on the famous theorems of Hohenberg and Kohn [39] was introduced. In this effective one-electron theory the electronic charge density $n(\mathbf{r})$ replaces the true many-body wave function in characterising the system in the ground state. The explicit many-body character is transferred in the unknown exchange-correlation energy functional $E_{xc}[n]$, hence, part of the complete information of the system is encrypted in this functional. The success of the highly effective

DFT relies on the fact that simple approximations to the formally unknown $E_{xc}[n]$ already yield astonishingly good results for a lot of elements and compounds, especially in the solid state. In this respect, the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) are the two representatives of this track record.

Despite the success of DFT there are drawbacks. Systems which are strongly correlated or on the boundary towards strong correlations can, among some other more specific systems, not be well described within DFT in LDA or GGA. One can overcome this problem in a very simple way by combining LDA with the Hubbard model in a static limit. This results in the LDA+U method [305], which is especially designed to treat realistic strongly correlated systems, such as transition metal oxides, and was described in chapter 1.4.4. The LDA+U method can be seen as one of the simplest ways to explicitly handle the subtle two characters of electrons in a real solid, i.e. localisation and itinerancy, whereas LDA calculations account for the local or orbital character only in a very oblique way.

The second part of the first chapter was used to describe the mixed-basis pseudopotential computer program (MBPP), a DFT code that was developed over the years in the theory group of Prof. Fähnle in Stuttgart. In this full potential code ab-initio generated pseudopotentials together with a mixed basis set, consisting of plane waves and localized functions, are introduced in order to accurately calculate the total energy, the band structure, the density of states and forces on atoms for crystal systems. In the scope of this work, the MBPP was extended by adding spinpolarisation, GGA functionals and the LDA+U method.

In the remaining part of chapter 1 the cluster expansion (CE) [144] as an efficient tool to calculate selective physical quantities for arbitrary concentrations of the elements defining a given system, with in principle the same accuracy as the electronic structure methods, was presented. In the CE the efficiency stems from the decoupling of the "interaction" part, written in the form of configuration independent cluster amplitudes, and the occupation part, written in the form of cluster functions.

The second chapter dealt with the results of the MBPP calculations and CE calculations for Ni-Fe-Al. Starting with the elements, a detailed discussion of the electronic and crystal structure showed the physical differences between Ni, Fe and Al. A LDA/GGA description of these metals is mostly successful, but revealed inadequacies for Ni and Fe in some cases.

Special attention was paid to the magnetism in iron. Depending on the crystal structure,

different magnetic ordering takes place for this transition element. The bcc structure is ferromagnetic, whereas the ground state of the metastable fcc structure can in reality be described by a spin density wave (SDW) with $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a}(0.1, 0, 1)$ [180].

The discussion of the binary subsystems and the complete ternary system began with a description of the different CEs constructed to investigate the ordering and magnetic properties of these systems on the bcc and fcc lattice. In the first stage, CEs in the tetrahedron approximations were established for both lattice types, thereby discriminating between the case of a complete nonmagnetic system and the case of a potentially ferromagnetic system. In addition to the allowance of only ferromagnetic alignment of the magnetic moments, it was also assumed that the magnetic degrees of freedom are strongly coupled to the chemical degrees of freedom. Both approximations are not uncritical in some regions of Ni-Fe-Al, but are necessary to keep the complexity of the whole problem on a manageable level. In the case of the bcc lattice two higher CEs were constructed for the more realistic potentially ferromagnetic case, in order to investigate the effect of higher cluster correlations and structural relaxations.

For each binary subsystem one ordered compound was chosen to give a hint of the electronic structure, i.e. $L1_2$ -Ni₃Fe for Ni-Fe, B2-NiAl for Ni-Al and B2-FeAl for Fe-Al. Furthermore, the cluster expanded formation energies and the magnetic moments in these binaries were discussed.

A greater part of this chapter was used to examine the electronic structure of FeAl and Fe₃Al. B2-FeAl is the dominating phase in Fe-Al and shows delicate magnetic behavior close to the equiatomic composition. A ferromagnetic ground state for ordered Fe₅₀Al₅₀ in LDA/GGA seems to disagree with experiment, where no resulting magnetic moment is found at very low temperatures. To gain more insight into this problem, LDA+U calculations with the new MBPP were performed, as the electronic structure of B2-FeAl exhibits partly local character. Therewith, for large U around 5.5 eV a nonmagnetic state could be stable, but this statement is hard to converge within the MBPP due to small energy differences between the respective states.

For Fe₃Al we found inadequacies concerning the stable crystal structure in theory and experiment. Experimentally, a D0₃ structure on the bcc lattice is stable, but the GGA-PBE functional [46] detects the fcc structure $L1_2$ as the stable one. We further found out that this peculiarity is maybe due to two physically different Fe atoms in D0₃-Fe₃Al. One Fe atom shows strong local electronic character and the other exhibits more itinerant electronic states. Hence, we also applied the LDA+U method to the both competing structures

and were able to energetically separate them by definitely stabilizing $D0_3\text{-Fe}_3\text{Al}$. Although it seems to be critical to apply LDA+U to these compounds, the results of this limiting case concerning electronic correlations is nevertheless instructive.

This chapter 2 ended with a discussion of the ternary ground states of Ni-Fe-Al in the Gibbs triangle. Therefore, a ground state search routine using the constructed CEs as an input was developed. Therewith it was possible to determine the 3-dimensional curve for the formation energy and the magnetic moment in conjunction with the respective crystal structure at $T=0$. The influence of magnetism on the bcc and fcc lattice and the influence of higher cluster correlations and structural relaxations on the bcc lattice was discussed. Finally, a specific ground state search for the composition NiFeAl_2 was presented. There, an ordered ground state which essentially is given by an ordering of the Ni and Fe atoms on the transition metal sublattice imposed by the limiting B2 structure appeared to be possible.

Part two

The thermodynamics and statistical mechanics of real materials was the scope of the second part of this work. In analogy to the first part, chapter 4 was addressed to the theoretical framework. In the beginning it was shown how one can formally construct effective potentials from the general thermodynamic potentials that are more suitable to the problem in question. As we are working on a microscopic level, this was followed by a reminder of the vital quantities of statistical mechanics, i.e., the statistical density matrix and the partition sum in different statistical ensembles.

The main part of this chapter was then used to introduce the cluster variation method (CVM) [249] and a well adapted numerical implementation of this theory, the natural iteration method (NIM). The CVM can be understood as the natural extension of the CE to finite temperatures, where the total entropy is expressed as a linear combination of cluster entropies. The internal energy is easily expressed through the CE, by replacing the cluster functions by the use of cluster correlation functions. In the NIM the relevant thermodynamic potential which has to be minimized is written in terms of cluster probabilities. The minimization procedure in this framework was presented in detail for the tetrahedron approximation on the bcc and fcc lattice.

This chapter closed with a critical discussion of the capability of a general ab-initio statistical mechanics for the solid state. The variety of important physical processes on different time and length scales was mentioned and the need for describing these processes in a

coherent way was emphasized.

The last chapter then dealt with the results of the ab-initio CVM calculations in the tetrahedron approximation for Ni-Fe-Al. First, the calculated chemical phase diagrams of the binaries Ni-Fe and Ni-Al were pictured and compared with the experimental ones. Qualitative agreement was achieved for the most parts of the diagrams, but especially for Ni-Fe it was recognized that the not describable allotropic transformations in Fe within this approach led to a wrong modelling of the Fe-rich part of Ni-Fe. For Fe-Al, a simple tetrahedron approximation is not sufficient. Also due to the subtle coupling of magnetism and structure in this system, which has to be treated by an enlarged number of degrees of freedom, a modelling of the phase diagram was not undertaken.

To look for the effect of vacancies on the thermodynamics of Ni-Al, a new general approach was presented in the CVM framework. By formally treating a vacancy as an additional element in a given system, we were able to extract the single and multiple defect behavior for the case of NiAl and Ni₃Al. It is worth mentioning that within this approach we included for the first time ab-initio vacancy correlations in a general manner, i.e., with allowing the vacancies to occupy all possible lattice sites in an arbitrary multicomponent system. By calculating the bcc and full incoherent phase diagram of Ni-Al with the inclusion of vacancies we were able to blame the vacancies for the extension of the B2-NiAl phase into the Al-rich region of the phase diagram. Furthermore, the appearance of a vacancy ordered NiAl₂ phase that resembled very much the true Ni₂Al₃ phase was detected.

In the final section of chapter 4 the ab-initio incoherent phase diagram of Ni-Fe-Al on the bcc and fcc lattice was presented. Good qualitative agreement in comparison with the experimental phase diagram was achieved, although for a different temperature. A miscibility gap in the ternary B2 phase known from experiment was verified from first principles for the first time. The origin of this miscibility gap was clearly identified by the appearance of two different B2 phases. In one of them, coming from B2-NiAl, the additional Fe atoms only occupy the transition metal sublattice, in the other one these atoms also substitute for Al atoms on their sublattice.

In conclusion, it can be stated that a complete ab-initio modelling of the ternary Ni-Fe-Al system on a semiquantitative/semiquantitative level is, although demanding, possible. We were able to identify the general tendencies and the main important interactions and processes within the presented approach, though on a low energy scale, still relevant for

macroscopic behaviour, deficiencies in the theoretical account appeared. These deficiencies have to be corrected by better approximations for the many-body problem, both in the ground state and at $T \neq 0$. There is still much work to be done to reach the goal of a complete ab-initio description of real materials systems on a safe qualitative and quantitative level.

Anhang A

Zu LDA+U

A.1 Grenzfall diagonale orbitale Dichtematrix

Die rotationsinvariante Form des Hubbard-Wechselwirkungsterms in LDA+U schreibt sich (vgl. (1.93)):

$$E_U[\boldsymbol{\nu}^s] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}ss'} (U_{m_1 m_3 m_2 m_4} - \delta_{ss'} U_{m_1 m_3 m_4 m_2}) \nu_{m_1 m_2}^s \nu_{m_3 m_4}^{s'} \quad . \quad (\text{A.1})$$

Im Grenzfall einer diagonale Dichtematrix, also $\nu_{m_1 m_2}^s = \delta_{m_1 m_2} \nu_{m_1}^s$, vereinfacht sich dies zu

$$\begin{aligned} E_U[\boldsymbol{\nu}^s] &= \frac{1}{2} \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4 ss'} (U_{m_1 m_3 m_2 m_4} - \delta_{ss'} U_{m_1 m_3 m_4 m_2}) \delta_{m_1 m_2} \nu_{m_1}^s \delta_{m_3 m_4} \nu_{m_3}^{s'} \\ \Leftrightarrow E_U[\boldsymbol{\nu}^s] &= \frac{1}{2} \sum_{m_1 m_3 ss'} (U_{m_1 m_3 m_1 m_3} - \delta_{ss'} U_{m_1 m_3 m_3 m_1}) \nu_{m_1}^s \nu_{m_3}^{s'} \\ \Leftrightarrow E_U[\boldsymbol{\nu}^s] &= \frac{1}{2} \sum_{m_1 m_3 s} U_{m_1 m_3 m_1 m_3} \nu_{m_1}^s \nu_{m_3}^{\bar{s}} + \frac{1}{2} \sum_{m_1 m_3 s} (U_{m_1 m_3 m_1 m_3} - U_{m_1 m_3 m_3 m_1}) \nu_{m_1}^s \nu_{m_3}^s \\ \Leftrightarrow E_U[\boldsymbol{\nu}^s] &= \frac{1}{2} \sum_{m_1 m_3 s} \tilde{U}_{m_1 m_3} \nu_{m_1}^s \nu_{m_3}^{\bar{s}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m_1 m_3 s \\ m_1 \neq m_3}} (\tilde{U}_{m_1 m_3} - \tilde{J}_{m_1 m_3}) \nu_{m_1}^s \nu_{m_3}^s \quad . \quad (\text{A.2}) \end{aligned}$$

Die resultierende Gleichung (A.2) ist identisch zum Wechselwirkungsterm des Multiband-Hubbard-Modells (1.87) ohne spin-flip-Term.

Zur Veranschaulichung der damit berücksichtigten 2. Hundschen Regel sei zum Abschluss auf Abb. (A.1) verwiesen.

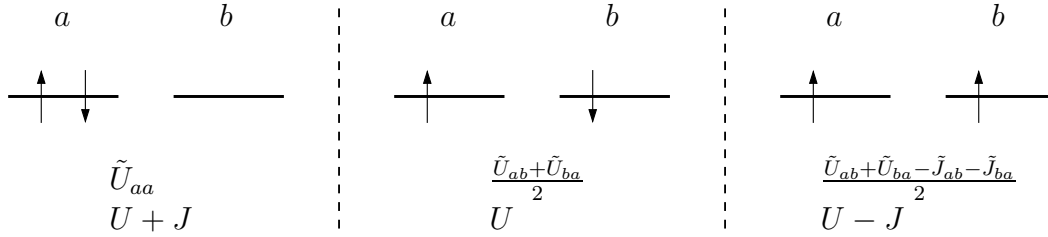


Abbildung A.1: Zur Hund'schen Regel im Multiband-Hubbard-Modell. Die Zustandsenergie nach der ersten Zeile folgt aus (A.2) bzw. (1.87), die nach der zweiten Zeile aus (1.88).

A.2 MBPP-Implementierung: Rechnungen zu NiO

NiO ist, ebenso wie FeO und CoO, ein antiferromagnetischer Isolator mit einer großen Bandlücke. Generell konkurriert als Erklärungsmodell für die elektronische Struktur von NiO das sogenannte *Mott-Hubbard-Bild* [306] mit einer Klassifizierung als sogenannter *charge-transfer-Isolator* [307,308]. In ersterem spalten die Ni-*d*-Bänder aufgrund der *dd*-Coulomb-WW in ein sogenanntes *unteres* und ein *oberes Hubbard-Band* auf. Die Bandlücke befindet sich demnach zwischen diesen *d*-Zuständen. Im zweiten Modell liegt die Bandlücke zwischen gefüllten Zuständen mit starkem O-*p*-Gewicht und leeren Zuständen mit starkem Ni-*d*-Gewicht. Dahinter steht das Bild, dass ein Loch an einem Ni-Gitterplatz durch den Transfer eines Elektrons von einem O-Gitterplatz gefüllt wird. Einen allgemeinen Überblick über die Physik korrelierter oxidischer Systeme bietet beispielsweise [309].

In den MBPP-Rechnungen wurden für die 3*d*-Zustände des Nickels und die 2*p*-Zustände des Sauerstoffs lokalisierte Funktionen verwendet, da für beide keine Rumpffzustände mit entsprechendem Drehimpulscharakter existieren. Als Austausch-Korrelationsfunktional für den LDA-Anteil wurde das Perdew/Wang Funktional von 1992 [56] verwendet.

Als Hubbard-Parameter für NiO wurden die gemeinhin verwendeten Literaturwerte $U=8$ eV und $J=0.95$ eV (z.B. [98]) herangezogen¹. Die MBPP-Behandlung in LDA+U erfordert die Bestimmung eines Abschneideradius $r_{cut}^{\alpha,U}$ für die lokalisierten *d*-Zustände von Ni. Dies geschah anhand der Berechnung der Zahl ν_d der *d*-Elektronen in Abhängigkeit von $r_{cut}^{\alpha,U}$. Der tatsächliche Wert für den Abschneideradius wurde definiert als derjenige, welcher eine atomare Anzahl von 8 Elektronen in LDA bedingt.

¹Das Verhältnis F_4/F_2 betrug 0.625.

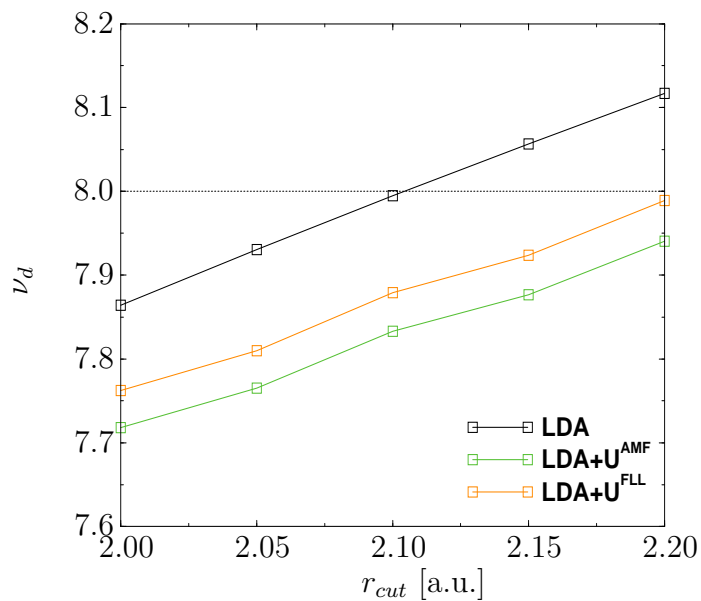


Abbildung A.2: Zur Ermittlung von $r_{cut}^{Ni,U}$.

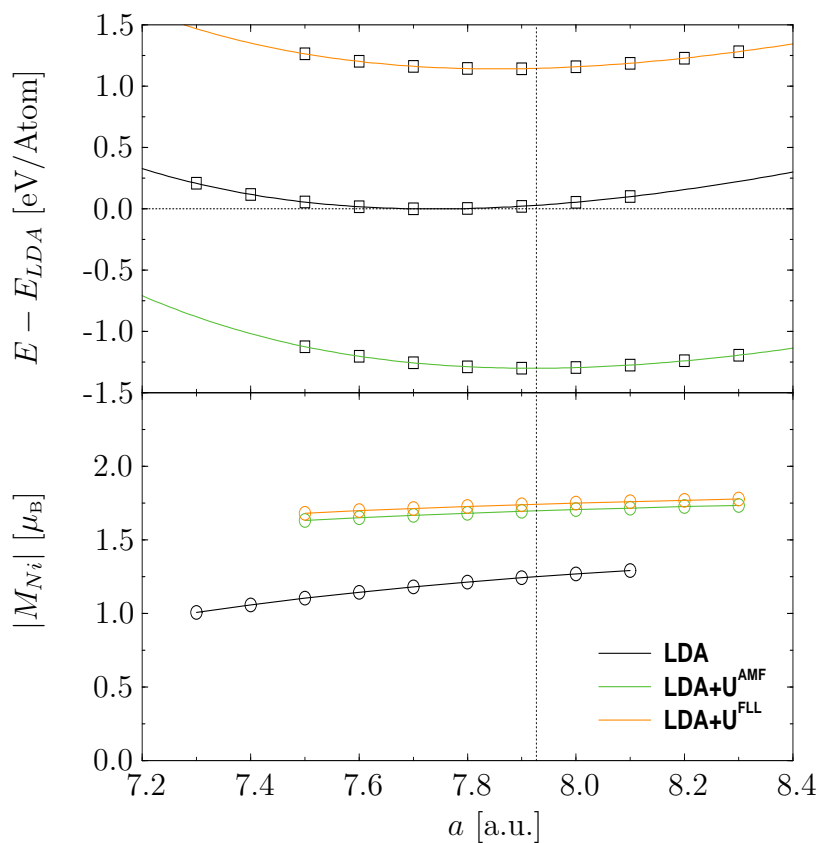


Abbildung A.3: Bindungskurven und magnetisches Moment für Ni von NiO.

Wie Abb. (A.2) zeigt, wird dies durch $r_{cut}^{Ni,U}=2.1$ a.u. erreicht. Zu erkennen ist, dass in LDA+U die Zahl der Elektronen mit d -Charakter für festen Abschneideradius deutlich reduziert ist. Dies wird sich durch eine konsequentere Beschreibung der Coloumb-Korrelationen in LDA+U erklären lassen.

Die antiferromagnetische Ordnung von NiO in NaCl-Struktur ist in Anhang C.3.2 dargestellt. Das Ni-Untergitter spaltet in [111]-Ebenen mit alternierender magnetischer Ordnung auf. Im Zuge dieser einsetzenden magnetischen Ordnung reduziert sich die Kristallsymmetrie von kubisch auf trigonal.

Die Bindungskurven und lokalen magnetischen Ni-Momente sind in Abb. (A.3) zu sehen. Die lokalen O-Momente sind generell identisch null. Die Rechnungen wurden mit $E_{cut,pw}=24$ Ryd und 280 k-Punkten in der irreduziblen BZ durchgeführt.

Die auf die LDA-Energie normierten Bindungskurven zeigen, dass in der AMF(FLL)-Version von LDA+U die NiO-Gesamtenergie absinkt (ansteigt). Die in LDA unterschätzte Gitterkonstante wird in beiden LDA+U-Version nach oben, in die Nähe des experimentellen Wertes (gepunktete Line), korrigiert.

Methode	a [a.u.]	B [Mbar]	E_{gap}^{expt} [eV]	M_{Ni}^{expt} [μ_B]
MBPP-LDA	7.739	2.198	0.47	1.251
MBPP-LDA+U ^{AMF}	7.918	2.039	3.48	1.699
MBPP-LDA+U ^{FLL}	7.855	2.050	4.00	1.744
FLAPW-LDA [109]	-	-	0.41	1.186
FLAPW-LDA+U ^{FLL} [109]	-	-	3.38	1.687
PAW-LDA+U ^{FLL} [138]	-	-	4.10	1.830
LMTO-ASA-LDA [310,305]	7.521	-	0.20	1.000
LMTO-ASA-LDA+U ^{FLL} [305]	-	-	3.10	1.560
FLMTO-LDA [311,312]	7.710	-	0.60, 0.20	-
FLMTO-LDA+U ^{FLL} [311,312]	7.975	-	3.20, 3.10	1.740
Expt. [305]	7.927	-	4.0-4.3	1.64-1.70

Tabelle A.1: Strukturdaten von NiO. Die PAW-Methode [313] ist ein mit der Pseudopotenzialmethode eng verwandtes all-electron DFT-Verfahren.

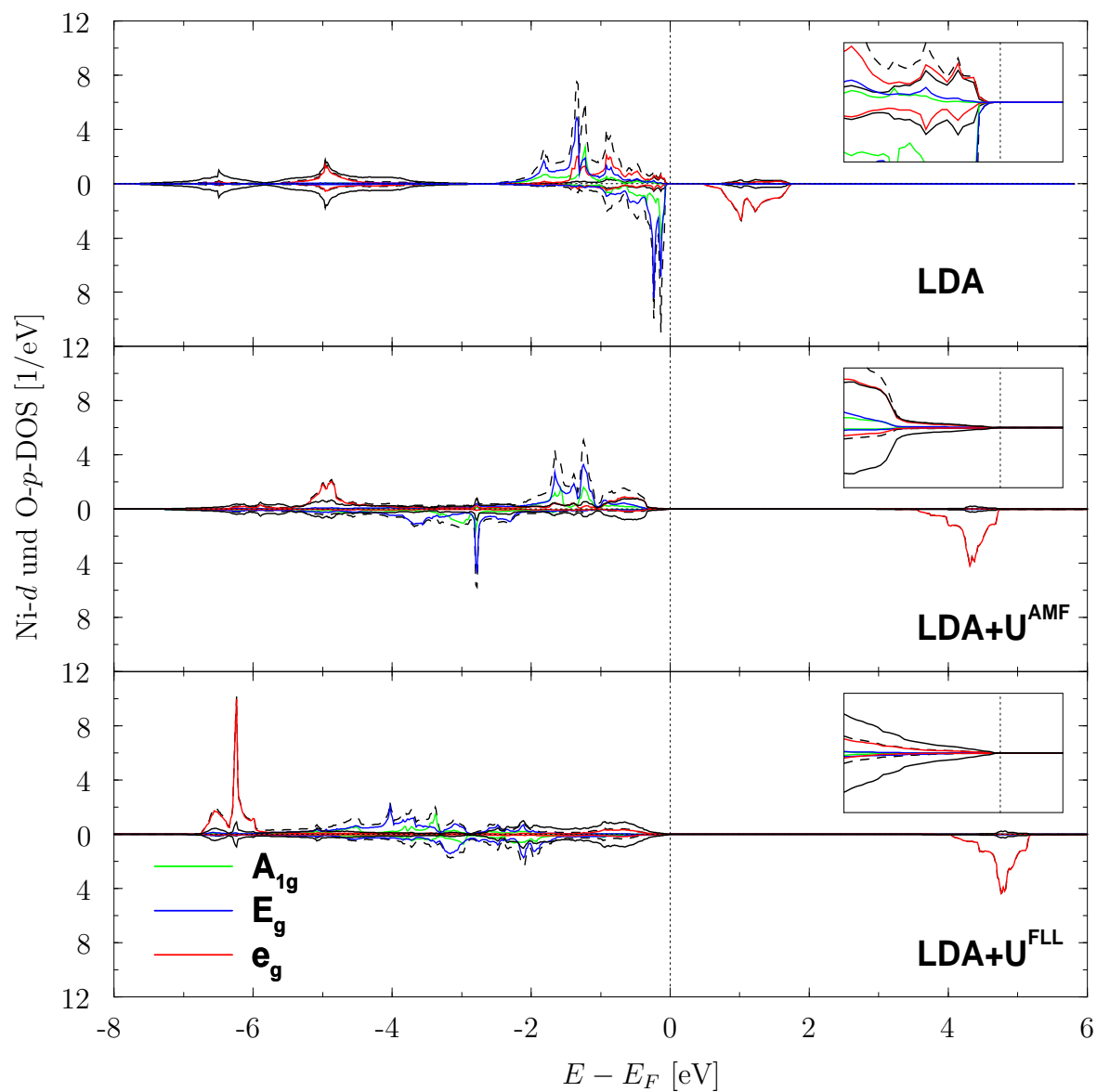


Abbildung A.4: Ni-d- und O-p-Zustandsdichten. Die O-p-Zustandsdichte ist schwarz-durchgezogen gezeichnet, die gesamte Ni-d-Zustandsdichte schwarz-gestrichelt.

Für NiO bleibt der LDA-Fehler nicht auf die Gitterkonstante beschränkt, sondern auch das lokale magnetische Moment und die Bandlücke liegen weit entfernt von den experimentellen Werten (s. Tab. (A.1)). Im Gegensatz dazu liefern die beiden LDA+U-Versionen auch in diesem Zusammenhang gute Resultate. Die Bandlücke in der FLL-Version passt mit 4.0 eV ausgesprochen gut zum experimentellen Wert. Damit hebt sich das neue MBPP im positiven Sinn sogar ein wenig von den meisten anderen LDA+U-Implementierungen ab.

Genauere Details zur Elektronenstruktur zeigt der Plot der Ni- d - und O- p -Zustandsdichten (s. Abb. (A.4)). Die t_{2g} -Zustände des Nickels spalten in der trigonalen Kristallsymmetrie in einen A_{1g} - und zwei E_g -Zustände auf. Der A_{1g} -Zustand ist entlang der trigonalen z -Achse, d.h. senkrecht zu den $[111]$ -Ebenen, ausgerichtet.

Zwischen den verschiedenen Schemata, LDA, LDA+U^{AMF} und LDA+U^{FLL} sind markante Umstrukturierungen in den Zustandsdichten unterhalb der Fermi-Energie zu erkennen. So wird von LDA nach LDA+U^{FLL} Gewicht von Energien direkt an der Fermi-Kante zu tiefer liegenden, vormals nahezu unberücksichtigten Energiebereichen transferiert. Dabei kondensiert die e_g -Zustandsdichte in LDA+U^{FLL} letztlich in einem dominanten Peak bei 6 eV unterhalb der Fermi-Energie.

Die p -Zustände des Sauerstoffs hybridisieren vor allem mit den e_g -Zuständen des Nickels, in welchen auch das magnetische Moment nahezu ausschließlich lokalisiert ist.

Die Bandlücke hat außer der starken Vergrößerung in LDA+U auch unterschiedliche Beschaffenheit in den verschiedenen Schemata. Zwar besitzen die Leitungsbänder einheitlich Ni- d -Charakter, aber das Gewicht in den Valenzbändern nahe der Fermi-Energie differiert (s. Insets in Abb. (A.4)). In LDA ist direkt an der Fermi-Kante ebenfalls die Zustandsdichte der Ni- d -Zustände dominant. Im Gegensatz dazu haben in LDA+U^{FLL} die O- p -Zustände das größere Gewicht an den Valenzbändern. LDA+U^{AMF} bedingt tendentiell das selbe Verhalten, jedoch weniger eindeutig wie LDA+U^{FLL}.

Somit scheint in LDA das Mott-Hubbard-, in LDA+U^{FLL} das charge-transfer-Modell als Typenbeschreibung für NiO unterstützt zu werden. Diese Schlussfolgerung ist im Einklang mit der, welche aus den LDA- bzw. LDA+U-Implementierungen in andere elektronentheoretische Programmcodes gezogen wurde.

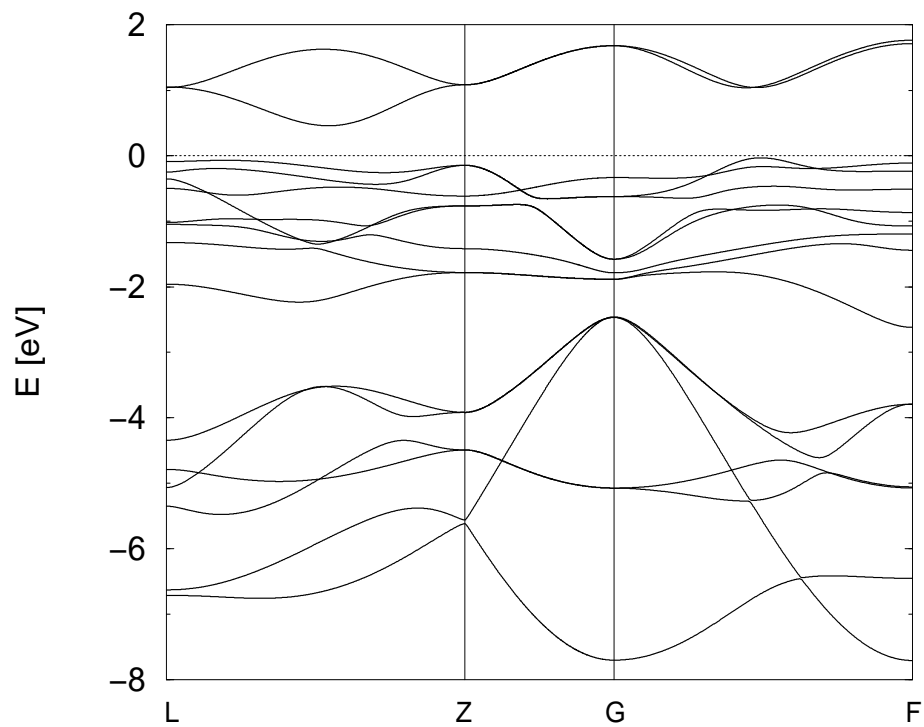


Abbildung A.5: Bandstruktur von NiO in LDA mit dem MBPP.

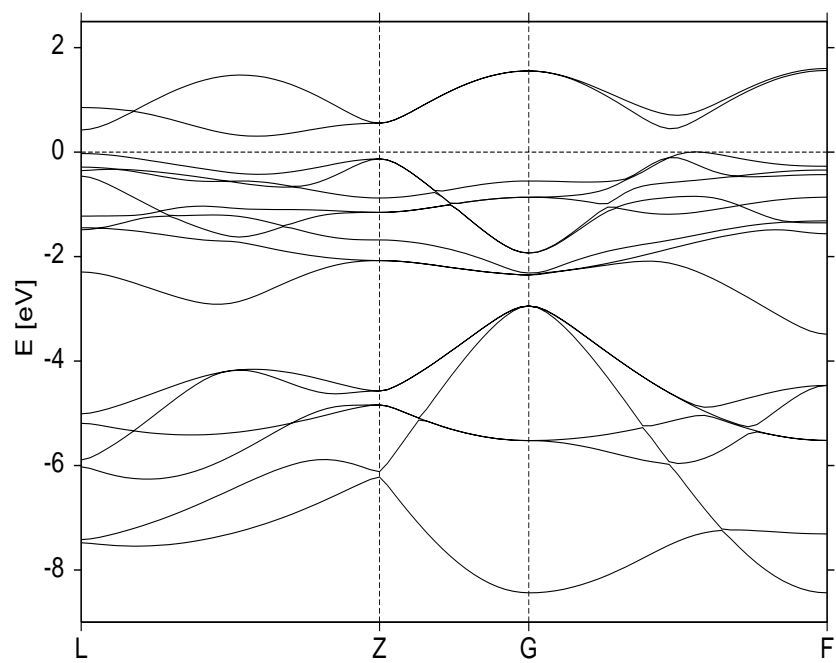


Abbildung A.6: Bandstruktur von NiO in LDA mit LMTO-ASA [314].

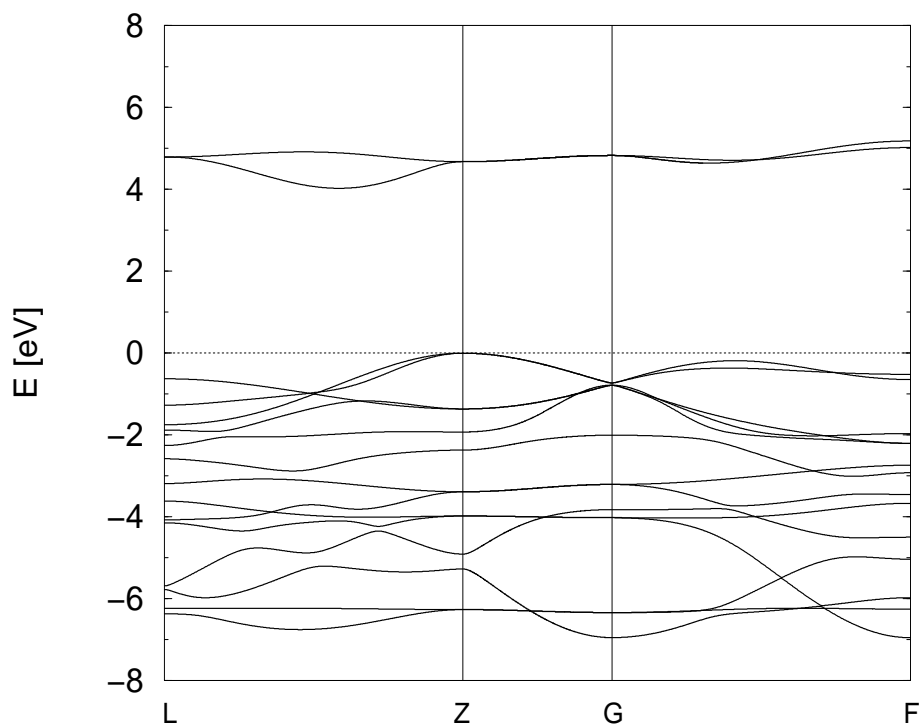


Abbildung A.7: Bandstruktur von NiO in LDA+U^{FLL} mit dem MBPP.

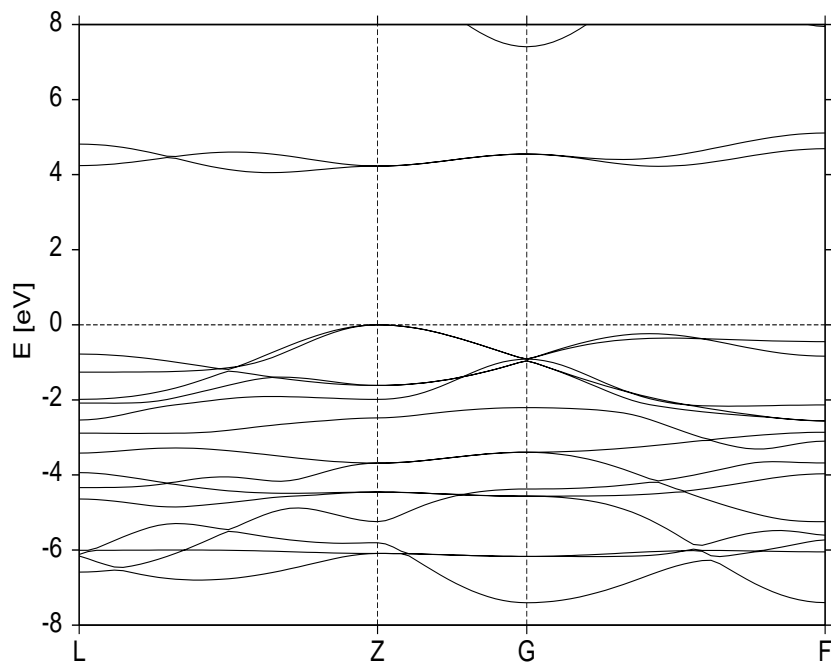


Abbildung A.8: Bandstruktur von NiO in LDA+U^{FLL} mit LMTO-ASA [314].

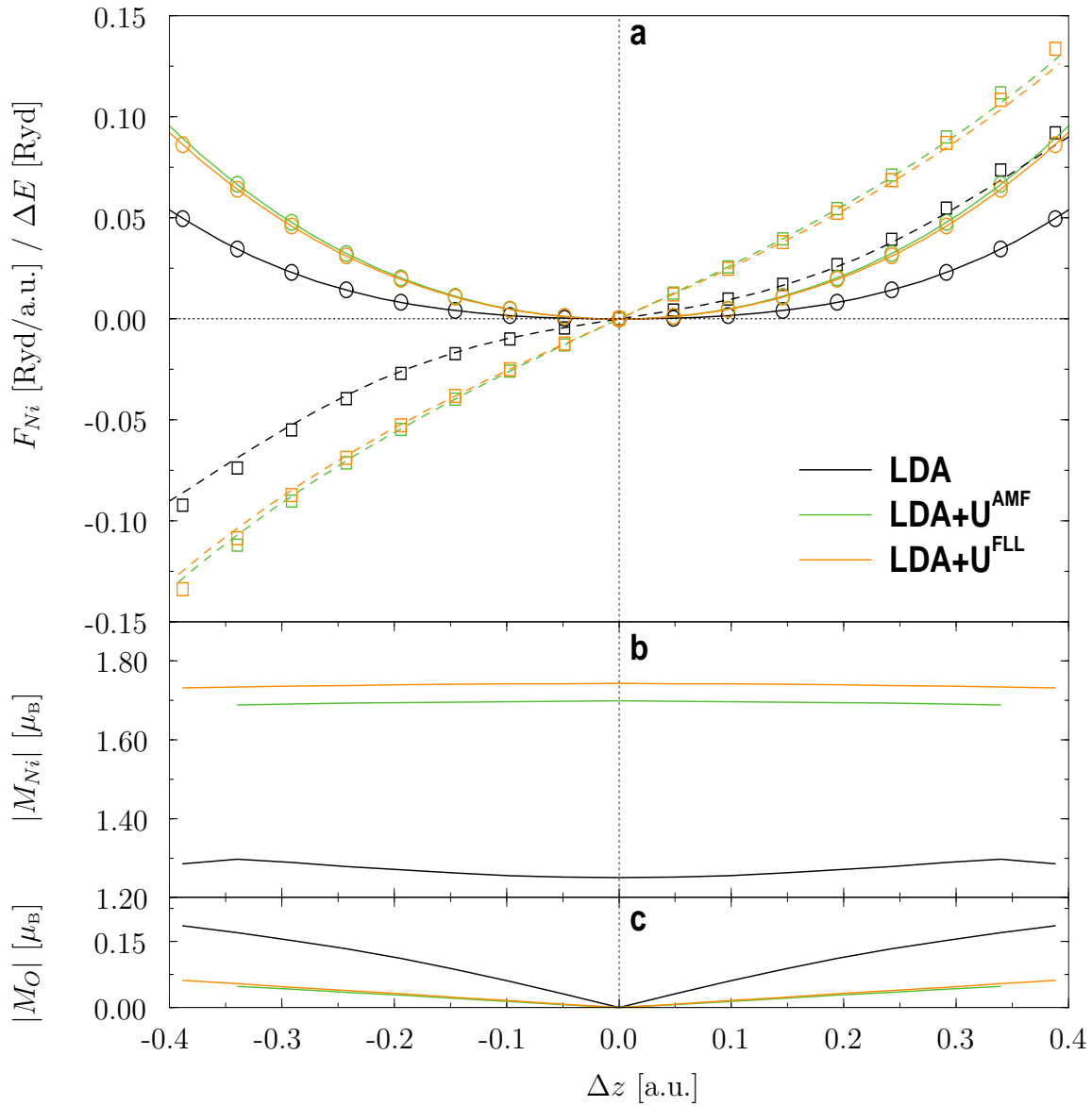


Abbildung A.9: (a) Gesamte Energieänderung ΔE und Kraft F_{Ni} auf ein Ni-Atom. Die Symbole entsprechen den Werten aus den MBPP-Rechnungen, die Linien stellen im Fall der Energieänderungen Fits daran dar. Die Linien für die Kraft F_{Ni} entstammen numerischen Ableitungen der Energiefits. Durchgezogene Linien: ΔE , gestrichelte Linien: F_{Ni} . (b) Betrag der lokalen magnetischen Momente von Ni und (c) von O.

Zur Komplettierung der Diskussion der Energieniveaus ist in den Abbildungen (A.5) bis (A.8) noch die NiO-Bandstruktur in LDA und LDA+U^{FLL} im Vergleich zum entsprechenden LMTO-ASA-Resultat, gewonnen aus von Dr. M. Korotin durchgeführten Vergleichsrechnungen, dargestellt. Die Bänder verlaufen entlang hochsymmetrischer Richtungen in der Brillouin-Zone des trigonalen Gitters.

Zum Abschluss sei noch die Kräfteberechnung in LDA+U mit der neuen Programmversion dokumentiert. Hierzu wurde exemplarisch eine "frozen-phonon"-Rechnung [124] durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein optisches Phonon in die 4-Atomsuperzelle eingepreßt, bei dem die beiden Ni-Atome in Phase gegen die beiden sich ebenfalls in Phase bewegenden O-Atome in Richtung der trigonalen Achse schwingen. Die bei diesen Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage auftretenden Kräfte auf die Atome können auf zwei Arten berechnet werden, entweder direkt mit der Kräfte routine des MBPP oder über eine simple Ableitung der zugehörigen Energieänderung in Abhängigkeit der Auslenkung.

Ein Vergleich dieser beiden Berechnungsmöglichkeiten ist in Abb. (A.9a) für die verschiedenen Näherungen zu sehen. Dabei wurde die Kurve der Energieänderung mit einem Polynom 8. Grades angefitet. Die offensichtlich stark anharmonischen Kräfte stimmen in beiden Schemata gut miteinander überein.

Physikalisch ist der Unterschied zwischen LDA, LDA+U^{AMF} und LDA+U^{FLL} auch interessant. Offensichtlich fällt die Anharmonizität allgemein in LDA+U schwächer aus als in LDA. Jedoch sind die relativen Energieänderungen in LDA+U wiederum größer. Dies könnte sich dadurch erklären lassen, dass die in LDA+U stärker lokalisierten relevanten Elektronen weniger gut der infolge der Auslenkung erhöhten Coulomb-Abstoßung ausweichen können.

Wie in Abb. (A.9c) zu sehen ist, lässt sich den O-Atomen bei der Auslenkung ein magnetisches Moment zuordnen. Interessant ist, dass das magnetische Moment des Ni-Atoms in LDA anwächst, in LDA+U aber bei diesem Prozess leicht sinkt (s. Abb. (A.9b)).

Anhang B

Pseudopotenziale für Ni, Fe und Al

Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten normerhaltenden Pseudopotenziale (PS) wurden mit der Konstruktionsvorschrift nach Vanderbilt [158] generiert. Desweiteren liegt allen Pseudopotenzialen ein relativistisches Konstruktionsschema zugrunde. Hierbei werden die Kohn-Sham-Gleichung der freien Atome mittels der Dirac-Gleichung gelöst. Näheres hierzu findet sich in [124]. Letztlich handelt es sich um eine skalarrelativistische Näherung, die sich direkt auf die Rumpfungszustände im frozen-core auswirkt. Die Valenzelektronen werden indirekt über die Orthogonalisierung beeinflusst.

In Tab. B.1 sind Details zu den verwendeten GGA-PBE-Pseudopotenzialen zu finden. Die LDA-Potenziale weisen hinsichtlich dieser keine erwähnenswerten Änderungen auf. Im Gegensatz zum Ni-PS wurden im Fe-PS die $3p$ -Zustände, analog zu [162], in die Valenz übernommen. Physikalisch motiviert wird dies dadurch, dass die frozen-core Näherung für

Kenndaten	Ni	Fe	Al
Referenzkonfiguration	$[\text{Ar}]3d^{8.6}4s^{0.6}4p^{0.8}$	$[\text{Ar}]3p^63d^74s^1$	$[\text{Ne}]3s^23p^{0.5}3d^{0.5}$
$r_{cut}^{(s)}$ [a.u.]	1.19	1.32	1.15
$r_{cut}^{(p)}$ [a.u.]	1.47	0.70	1.30
$r_{cut}^{(d)}$ [a.u.]	0.51	0.58	1.50
$r_{cut}^{(pc)}$ [a.u.]	0.55	0.72	1.30
E_{atom}^{sp} [Ryd]	-96.50805191	-183.54578527	-6.75431714

Tabelle B.1: *Kenndaten der verwendeten Pseudopotenziale. Die spinpolarisierte Energie E_{atom}^{sp} gehört zur wahren Grundzustandskonfiguration der Atome.*

diese Zustände in Fe eventuell problematisch ist. Da die Fe-3d-Schale lediglich mit einem Elektron über halber Füllung besetzt ist, kann eine Verbreiterung der 3p-Zustände zu einem Band unter gewissen Umständen wichtig werden. In Testrechnungen für bcc-Fe lieferte das Fe-PS mit den 3p-Elektronen in der Valenz im Vergleich zu den experimentellen Werten geringfügig bessere Resultate für den Kompressionsmodul und das magnetische Moment. Aus diesem Grund wurde in den weiteren Rechnungen dieses Pseudopotenzial verwendet. Das Schaubild B.1 zeigt die Pseudopotenziale nach Tab. B.1 im Fourierraum.

In den Kristallrechnungen mit dem MBPP müssen bei Verwendung von lokalisierten Funktionen in der Basis noch einige Einstellungen bzw. spezielle Konvergenzparameter festgelegt

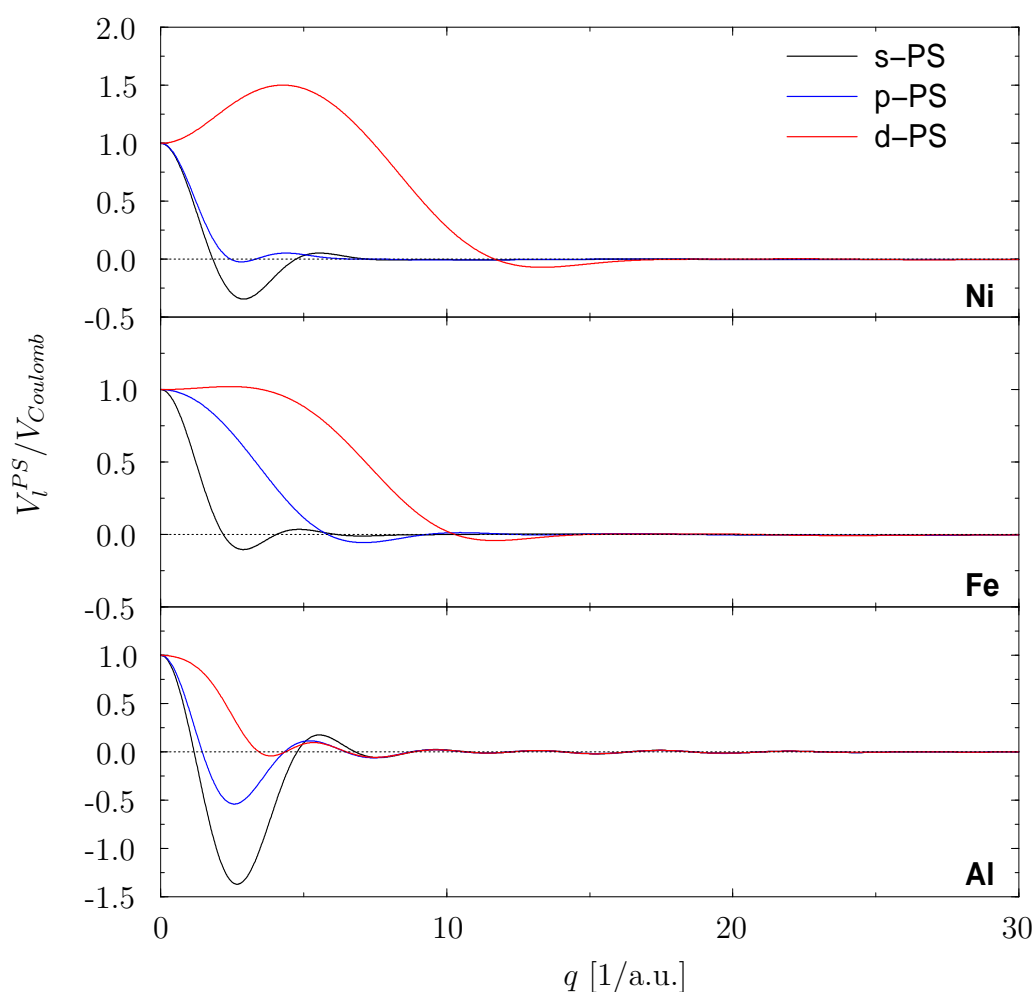


Abbildung B.1: Dreihimpuls aufgelöste Pseudopotenziale V_l^{PS} im Fourierraum, normiert auf das Coulomb-Potenzial $V_{Coulomb}$.

Parameter	Ni	Fe
γ_p [(1/a.u.) ²]	-	1.05
γ_d [(1/a.u.) ²]	1.05	0.95
r_{cut} [a.u.]	2.20	2.20

Tabelle B.2: *Parameter für die verwendeten lokalisierten Basisfunktionen.*

werden. So wurde als Funktionentyp in jedem solchen Fall die atomare Pseudowellenfunktion, multipliziert mit einer cut-off-Funktion, verwendet (s.a. [124]). Für Al wurden keine lokalisierten Basisfunktionen eingesetzt. In Tab. B.2 sind die optimierten Abklingkonstanten γ_l sowie die Abschneideradien r_{cut} für Ni und Fe aufgeführt. Die Abschneideradien wurden so gewählt, dass bei der Aufnahme einer Bindungskurve kein Überlapp zwischen lokalisierten Basisfunktionen an benachbarten Gitterplätzen auftritt.

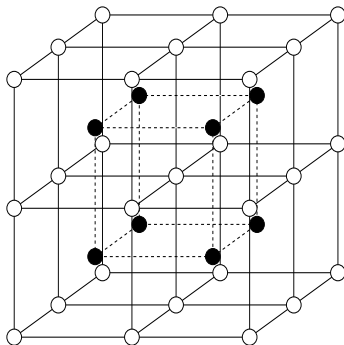
Anhang C

Ausgewählte Kristallstrukturen

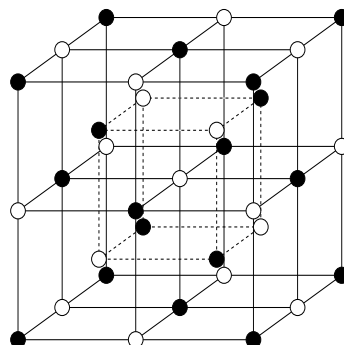
C.1 bcc-Gitter

C.1.1 Binär

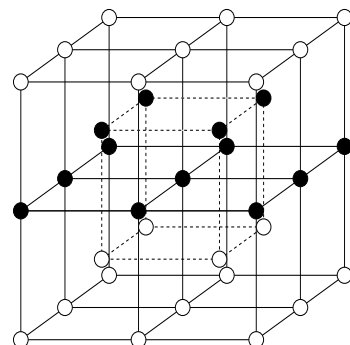
B2-AB



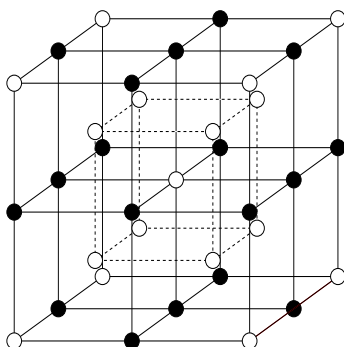
B32-A₂B₂



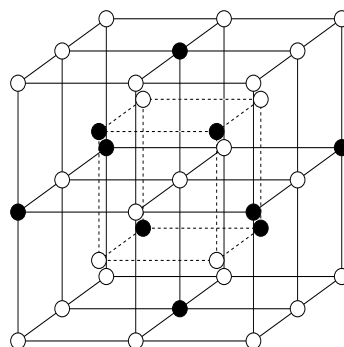
B11-A₂B₂



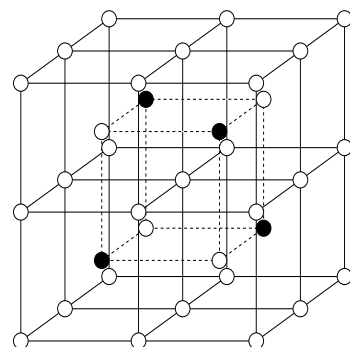
B51-A₅B₃



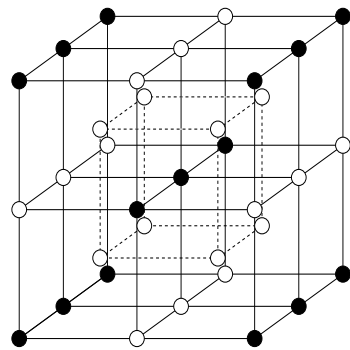
B52-A₅B₃



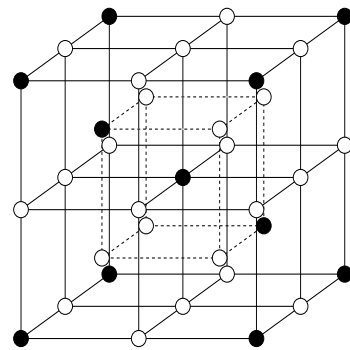
D0₃-A₃B



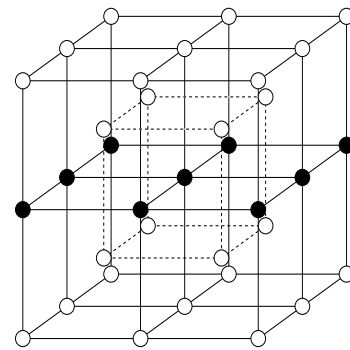
B61-A₆B₂



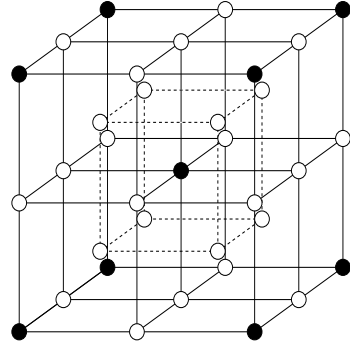
B62-A₆B₂



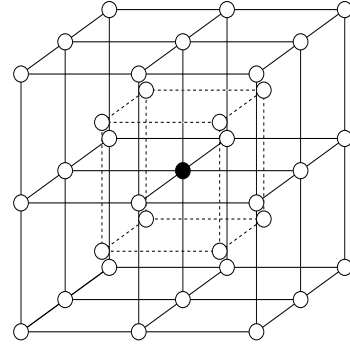
C11_b-A₂B



B7-A₇B

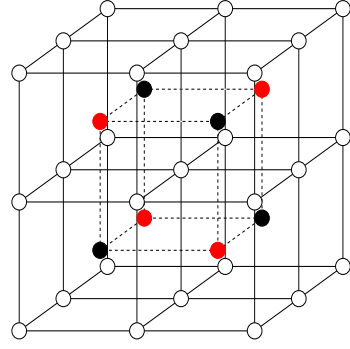


B15-A₁₅B

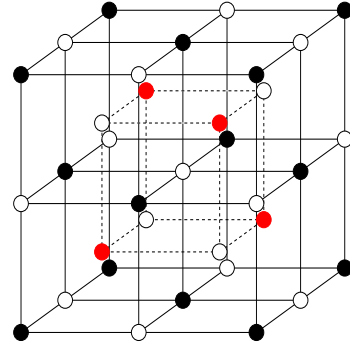


C.1.2 Ternär

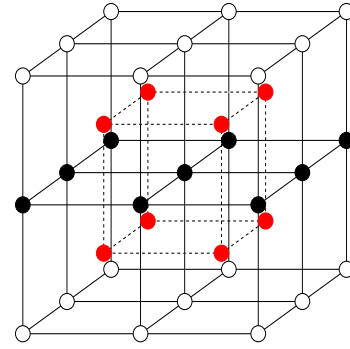
L₂₁-A₂BC

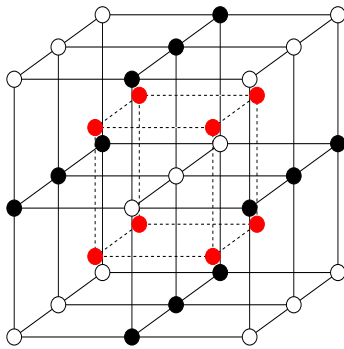


F_{43m}-A₂BC



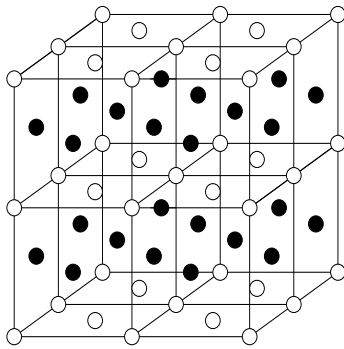
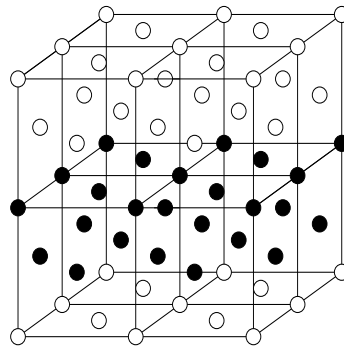
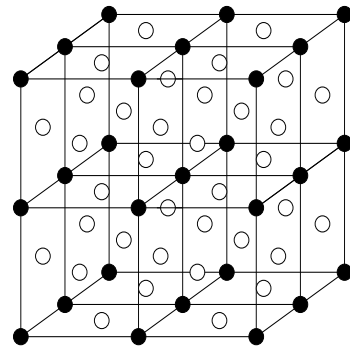
AFMI/G1-ABC₂



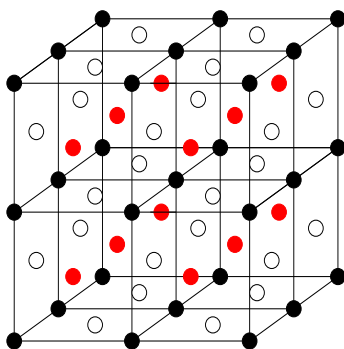
AFMII/G2-ABC₂

C.2 fcc-Gitter

C.2.1 Binär

L1₀-ABZ2-A₂B₂L1₂-A₃B

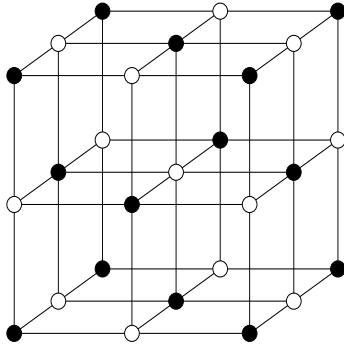
C.2.2 Ternär

P4/mmm-A₂BC

C.3 sc-Gitter

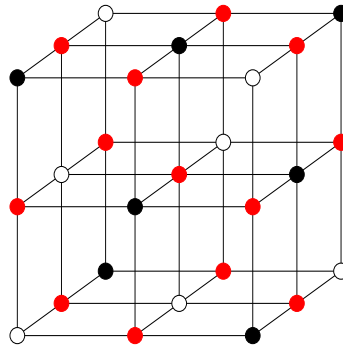
C.3.1 Binär

”NaCl”-AB



C.3.2 Ternär

”AFM-NiO”-ABC₂



C.4 Weitere Strukturen

C.4.1 Binär

$D_{011}-A_3B$

Zementit

orthorhombisch

RG: Pnma

Basis: $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{e}_x$

$\mathbf{a}_2 = b\mathbf{e}_y$

$\mathbf{a}_3 = c\mathbf{e}_z$

Basisatome:

$$\mathbf{B}_1 = x_1\mathbf{a}_1 + \frac{1}{4}\mathbf{a}_2 + z_1\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{B}_2 = -x_1\mathbf{a}_1 + \frac{3}{4}\mathbf{a}_2 - z_1\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{B}_3 = (\frac{1}{2} - x_1)\mathbf{a}_1 + \frac{3}{4}\mathbf{a}_2 + (\frac{1}{2} + z_1)\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{B}_4 = (\frac{1}{2} + x_1)\mathbf{a}_1 + \frac{1}{4}\mathbf{a}_2 + (\frac{1}{2} - z_1)\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_1 = x_2\mathbf{a}_1 + \frac{1}{4}\mathbf{a}_2 + z_2\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_2 = -x_2\mathbf{a}_1 + \frac{3}{4}\mathbf{a}_2 - z_2\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_3 = (\frac{1}{2} - x_2)\mathbf{a}_1 + \frac{3}{4}\mathbf{a}_2 + (\frac{1}{2} + z_2)\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_4 = (\frac{1}{2} + x_2)\mathbf{a}_1 + \frac{1}{4}\mathbf{a}_2 + (\frac{1}{2} - z_2)\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_5 = x_3\mathbf{a}_1 + y_3\mathbf{a}_2 + z_3\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_6 = -x_3\mathbf{a}_1 - y_3\mathbf{a}_2 - z_3\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_7 = (\frac{1}{2} + x_3)\mathbf{a}_1 + (\frac{1}{2} - y_3)\mathbf{a}_2 + (\frac{1}{2} - z_3)\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_8 = (\frac{1}{2} - x_3)\mathbf{a}_1 + (\frac{1}{2} + y_3)\mathbf{a}_2 + (\frac{1}{2} + z_3)\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_9 = -x_3\mathbf{a}_1 + (\frac{1}{2} + y_3)\mathbf{a}_2 - z_3\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_{10} = x_3\mathbf{a}_1 + (\frac{1}{2} - y_3)\mathbf{a}_2 + z_3\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_{11} = (\frac{1}{2} - x_3)\mathbf{a}_1 - y_3\mathbf{a}_2 + (\frac{1}{2} + z_3)\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_{12} = (\frac{1}{2} + x_3)\mathbf{a}_1 + y_3\mathbf{a}_2 + (\frac{1}{2} - z_3)\mathbf{a}_3$$

Experiment [315]:

$$a = 12.46876 \text{ a.u.} \quad b = 13.89233 \text{ a.u.} \quad c = 9.07465 \text{ a.u.}$$

$$x_1 = 0.869 \quad x_2 = 0.011 \quad x_3 = 0.174 \quad y_3 = 0.053$$

$$z_1 = 0.445 \quad z_2 = 0.915 \quad z_3 = 0.356$$

MBPP:

$$x_1 = 0.870 \quad x_2 = 0.006 \quad x_3 = 0.171 \quad y_3 = 0.055$$

$$z_1 = 0.442 \quad z_2 = 0.916 \quad z_3 = 0.365$$

 $\boxed{D_{519}-A_3B_2}$

trigonal

RG: $P\bar{3}m1$

$$\text{Basis: } \mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a\mathbf{e}_x - \frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{e}_y$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a\mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{e}_y$$

$$\mathbf{a}_3 = c\mathbf{e}_z$$

Basisatome:

$$\mathbf{A}_1 = 0$$

$$\mathbf{A}_2 = \frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2 + z_1\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_3 = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 - z_1\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{B}_1 = \frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2 + z_2\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{B}_2 = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 - z_2\mathbf{a}_3$$

Experiment

[315]:

$$a=7.627 \text{ a.u.}$$

$$c=9.260 \text{ a.u.}$$

 $\boxed{''Ga_3Pt_5''-A_3B_5}$

orthorhombisch

RG: Cmmm

$$\text{Basis: } \mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a\mathbf{e}_x - \frac{1}{2}b\mathbf{e}_y$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a\mathbf{e}_x + \frac{1}{2}b\mathbf{e}_y$$

$$\mathbf{a}_3 = c\mathbf{e}_z$$

Basisatome:

$$\mathbf{B}_1 = 0$$

$$\mathbf{B}_2 = \frac{1}{2}\mathbf{a}_2$$

$$\mathbf{B}_3 = \frac{1}{2}\mathbf{a}_1$$

$$\mathbf{B}_4 = -x_1\mathbf{a}_1 + x_1\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{B}_5 = x_1\mathbf{a}_1 - x_1\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{A}_1 = \frac{1}{2}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_2$$

$$\mathbf{A}_2 = x_2\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{B}_5 = -x_2\mathbf{a}_1 - x_2\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$$

Experiment [315]:

$$a = 14.060 \text{ a.u.} \quad b = 12.623 \text{ a.u.} \quad c = 14.060 \text{ a.u.}$$

$$x_1 = 0.250 \quad x_2 = 0.250$$

Anhang D

Zur CE und CVM

D.1 Möbius-Transformation

Die Möbius-Transformation ist ein zentrales Glied der Cluster-Theorie. Diese Transformation macht es physikalisch ganz allgemein möglich, aus Größen, welche für minimale Cluster bekannt sind, auf die entsprechenden Größen zu höheren Clustern, welche die minimalen Cluster enthalten, zu schließen.

Der hier angeführte Beweis der Möbius-Transformation wurde [253] entnommen. Näheres zu dieser Transformation findet sich auch in [252].

Die Möbius-Transformation gibt mathematisch die Inversion folgender Relation zwischen zwei Cluster-Funktionen f_α und g_α wieder:

$$\begin{aligned} f_\alpha &= \sum_{\beta \subseteq \alpha} g_\beta \\ \Leftrightarrow f_\alpha &= \sum_{\beta} g_\beta \xi_{\beta\alpha} \quad , \quad \text{mit} \quad \xi_{\beta\alpha} = \begin{cases} 1 & : \beta \subseteq \alpha \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

Hierzu muss die Umkehrfunktion $\zeta_{\alpha\beta}$ von $\xi_{\beta\alpha}$ gefunden werden:

$$g_\beta = \sum_{\alpha} f_\alpha \zeta_{\alpha\beta} \quad . \quad (\text{D.2})$$

Zu diesem Zweck wird in einem ersten Schritt die sogenannte *Möbius-Funktion* $\mu_{\alpha\beta}$ mittels zweier Relationen definiert:

$$\mu_{\alpha\alpha} = 1 \quad (\text{D.3})$$

$$\mu_{\alpha\beta} = - \sum_{\alpha \subseteq \gamma \subseteq \beta} \mu_{\alpha\gamma} \quad . \quad (\text{D.4})$$

Folgende wichtige Eigenschaften lassen sich ableiten:

$$\sum_{\alpha \subseteq \gamma \subseteq \beta} \mu_{\alpha\gamma} = \sum_{\alpha \subseteq \gamma \subset \beta} \mu_{\alpha\gamma} + \mu_{\alpha\beta} \stackrel{(D.4)}{=} 0 \quad \text{und} \quad (D.5)$$

$$\mu_{\alpha\beta} = 0 \quad , \quad \text{wenn } \alpha \not\subseteq \beta, \text{ da dann kein } \gamma \text{ vorhanden.} \quad (D.6)$$

Behauptung: $\mu_{\alpha\beta} = \zeta_{\alpha\beta}$, d.h. die Möbius-Funktion ist gerade die Inverse von $\xi_{\beta\alpha}$.

Beweis:

$$\sum_{\gamma} \mu_{\alpha\gamma} \xi_{\gamma\beta} \stackrel{(D.1)}{=} \sum_{\gamma \subseteq \beta} \mu_{\alpha\gamma} \stackrel{(D.6)}{=} \sum_{\alpha \subseteq \gamma \subseteq \beta} \mu_{\alpha\gamma} \stackrel{(D.5)}{=} \delta_{\alpha\beta} \quad (D.7)$$

$$\Rightarrow \quad f_{\alpha} = \sum_{\gamma} g_{\gamma} \xi_{\gamma\alpha} \quad | \quad \mu_{\alpha\beta}$$

$$\Leftrightarrow \quad \mu_{\alpha\beta} f_{\alpha} = \mu_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} g_{\gamma} \xi_{\gamma\alpha} \quad | \quad \sum_{\alpha}$$

$$\Leftrightarrow \quad \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} f_{\alpha} = \sum_{\gamma} g_{\gamma} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} \xi_{\gamma\alpha}$$

$$\Leftrightarrow \quad \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} f_{\alpha} = \sum_{\gamma} g_{\gamma} \sum_{\alpha} \xi_{\gamma\alpha} \mu_{\alpha\beta}$$

$$\Leftrightarrow \quad \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} f_{\alpha} = \sum_{\gamma} g_{\gamma} \delta_{\gamma\beta}$$

$$\Leftrightarrow \quad \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} f_{\alpha} = g_{\beta} \quad \text{q.e.d.} \quad . \quad (D.8)$$

Eine analytische Darstellung für $\mu_{\alpha\beta}$ muss konsistent mit den definierenden Relationen (D.3) und (D.4) sein. Folgende Annahme soll gemacht werden:

$$\mu_{\alpha\beta} = (-1)^{|\beta|-|\alpha|} \quad . \quad (D.9)$$

Diese Darstellung erfüllt natürlich (D.3):

$$\mu_{\alpha\alpha} = (-1)^{|\alpha|-|\alpha|} = (-1)^0 = 1 \quad . \quad (D.10)$$

Für die zweite Relation (D.4) ist zu zeigen, dass gilt

$$\mu_{\alpha\beta} = - \sum_{\alpha \subseteq \gamma \subset \beta} (-1)^{|\gamma|-|\alpha|} \stackrel{!}{=} (-1)^{|\beta|-|\alpha|} \quad . \quad (D.11)$$

In Worten bedeutet die Summe in (D.4), dass über alle γ summiert wird, die α enthalten und zugleich in β , ausschließlich β selbst, enthalten sind. Wie man leicht nachprüft, gibt die

Zahl $\binom{|\beta|-|\alpha|}{|\beta|-|\gamma|}$ an, wieviele Cluster mit $|\gamma|$ Gitterpunkten in β enthalten sind und außerdem zusätzlich α enthalten. Somit lässt sich (D.11) auch schreiben als

$$\begin{aligned}
 \mu_{\alpha\beta} &= - \sum_{|\beta|-|\gamma|=0}^{|\beta|-|\alpha|-1} \binom{|\beta|-|\alpha|}{|\beta|-|\gamma|} (-1)^{|\beta|-|\gamma|} \\
 &= - \sum_{r=0}^{n-1} \binom{n}{r} (-1)^r \\
 &\stackrel{\text{Binomischer Satz}}{=} - \underbrace{\sum_{r=0}^n \binom{n}{r} (-1)^r}_{=0} + \binom{n}{n} (-1)^n \\
 &= (-1)^n \\
 \Rightarrow \quad \mu_{\alpha\beta} &= (-1)^{|\beta|-|\alpha|} \quad \text{q.e.d.} \quad . \quad (D.12)
 \end{aligned}$$

Damit ist die analytische Darstellung der Möbius-Transformation durch (D.9) gegeben. Zusammengefasst lautet also das Ergebnis:

$$\begin{aligned}
 f_\alpha &= \sum_{\beta \subseteq \alpha} g_\beta \\
 g_\beta &= \sum_{\alpha \subseteq \beta} (-1)^{|\beta|-|\alpha|} f_\alpha \quad .
 \end{aligned}$$

D.2 ECIs in Pentaeder-Näherung für Ni-Fe-Al

Cluster	$\{\Theta_m^{(2)}\}$			$\{\Theta_m^{(1)}\}$		
m	$K_{\alpha m}^{\text{um}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm-rel}}$	$K_{\alpha m}^{\text{um}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm-rel}}$
Leer	-4.1	-181.4	-228.9	125.9	132.2	133.1
Punkt						
1	-263.2	-83.8	-106.6	-130.6	-2.2	-78.1
2	-304.6	-87.7	-144.5	-495.6	-634.3	-1022.2
NN-Paar						
11	-15.2	-12.3	-12.7	-22.9	-57.9	-62.4
12	16.8	-23.7	3.7	-225.6	-89.1	-163.4
22	108.8	81.0	62.4	140.3	68.1	71.6
NNN-Paar						
11	-3.7	5.7	4.7	3.9	7.2	4.3
12	-5.5	6.2	7.6	-61.2	-47.1	-41.3
22	16.1	11.2	1.9	-140.0	-146.3	-242.4
3-NN-Paar						
11	-0.4	-0.1	0.7	-1.9	9.5	10.5
12	-1.8	1.9	0.9	0.7	-21.8	-23.2
22	-2.6	-2.6	2.2	-73.6	-67.4	-15.4
4-NNN-Paar						
11	0.0	0.1	-0.3	-0.1	0.1	-0.2
12	-8.0	-4.1	-13.1	18.4	9.2	32.9
22	-5.5	-4.4	0.5	-22.2	-18.8	3.1
5-NNN-Paar						
11	0.7	-0.3	0.6	-5.3	-3.3	-0.6
12	0.4	1.7	0.3	-12.6	-15.4	-10.8
22	-4.8	-1.2	5.9	-3.6	-5.7	66.7
6-NNN-Paar						
11	2.4	-1.7	-1.7	3.7	-2.8	-2.2
12	-4.3	2.6	-5.1	14.6	-12.1	7.6
22	-5.7	-0.7	4.4	-26.5	0.9	24.0

Cluster	$\{\Theta_m^{(2)}\}$			$\{\Theta_m^{(1)}\}$		
m	$K_{\alpha m}^{\text{um}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm-rel}}$	$K_{\alpha m}^{\text{um}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm-rel}}$
Dreieck 1						
111	-0.1	1.1	-1.0	-3.7	-0.2	0.0
112	-0.2	-4.5	-3.9	-13.9	19.0	16.5
121	-0.4	0.0	-0.3	-3.8	2.9	3.1
122	1.9	0.7	0.2	45.8	14.8	9.7
212	2.1	1.4	1.1	27.3	12.3	10.1
222	-1.0	-0.6	-2.8	126.6	122.1	141.3
Dreieck 2						
111	-1.0	-0.4	-0.3	-0.7	-1.8	-1.6
211	-0.8	-1.0	-1.7	2.5	3.7	5.4
112	-0.1	-0.1	0.2	2.1	-7.6	-7.8
221	0.9	1.5	1.9	5.9	14.8	17.4
212	2.4	2.2	2.5	5.5	12.1	14.5
222	0.2	1.9	4.0	18.9	12.3	-10.4
Dreieck 3						
111	-0.6	1.3	1.6	-0.8	2.4	3.0
211	-3.6	1.4	-0.9	18.0	0.5	6.5
121	-3.4	-2.0	-1.4	9.3	4.8	2.6
221	1.7	3.7	3.7	11.9	18.5	18.1
212	1.6	0.4	0.7	6.9	3.9	5.2
222	3.1	1.1	7.4	-24.8	-3.8	-63.8
Dreieck 4						
111	0.8	-0.3	-0.3	1.7	0.1	0.1
112	-0.4	-0.5	-0.3	3.1	-2.8	-1.9
122	-1.3	0.2	0.1	-5.5	-0.2	-0.1
222	0.0	-0.2	-0.2	22.6	28.3	27.1

Cluster m	$\{\Theta_m^{(2)}\}$			$\{\Theta_m^{(1)}\}$		
	$K_{\alpha m}^{\text{um}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm-rel}}$	$K_{\alpha m}^{\text{um}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm}}$	$K_{\alpha m}^{\text{fm-rel}}$
Tetraeder						
1111	-0.6	0.7	0.5	-9.6	-6.1	-6.0
1112	-0.9	-1.6	-1.4	11.4	15.0	12.4
1122	6.2	1.3	-1.3	16.3	-11.6	-12.5
1212	-0.4	0.3	0.1	2.9	15.9	13.4
1222	5.3	2.7	2.7	-37.9	5.5	12.2
2222	-2.7	-3.3	-3.4	-10.8	-31.0	-30.0
Pentaeder						
11111	0.1	-0.3	-0.3	0.2	-1.0	-1.2
11112	-0.2	0.0	-0.2	4.3	3.8	3.8
12111	0.8	-0.1	-0.1	-0.6	0.2	0.4
22111	-2.1	-0.2	0.0	-1.7	-3.5	-3.2
21211	-0.9	-0.3	-0.2	1.2	-0.6	0.4
12121	-0.3	0.2	0.5	-0.4	-0.1	0.1
21112	1.6	-0.3	-0.4	-2.4	-0.8	-0.9
12112	1.4	0.7	0.6	0.1	1.6	1.5
22211	-1.1	-0.6	-0.4	56.9	42.2	40.0
22121	0.1	1.7	1.4	-3.2	-5.6	-5.1
22112	1.2	1.3	1.5	-55.3	-40.2	-37.4
21212	1.2	0.7	0.7	2.8	-6.1	-4.8
12122	-0.9	-1.4	-1.5	-2.8	5.7	5.1
22221	-0.7	-0.4	-0.2	-7.5	-15.0	-16.9
22122	-0.4	-0.4	-0.1	3.7	4.5	5.0
22222	-1.8	-1.7	-1.6	-28.3	-25.4	-24.7
mittlerer Fehler	11.8	10.6	11.6	13.4	11.1	12.0

Entwicklungskoeffizienten und mittlere Fehler in meV.

Literatur

- [1] W. Hume-Rothery und G. Raynor, *The Structure of Metals and Alloys*. Institute of Metals, London (1962).
- [2] F. R. D. Boer, *Cohesion in Metals*. North Holland (1998).
- [3] L. Meijering, *Philips Res. Rep.* **5**, 333 (1950).
- [4] L. Meijering, *Philips Res. Rep.* **6**, 183 (1950).
- [5] G. Sauthoff, *Intermetallics*. John Wiley & Sons (1995).
- [6] R. Darolia, D. Lahrman und R. Field, *Scripta metall.* **27**, 1795 (1992).
- [7] M. Born und J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [8] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [9] W. Pauli, *Z. Physik* **31**, 765 (1925).
- [10] V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [11] P.-O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [12] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
- [13] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [14] J. Paldus und J. Čížek, *Adv. Quant. Chem.* **9**, 105 (1975).
- [15] C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [16] R. J. Bartlett und J. F. Stanton, *Rev. Comput. Chem.* **5**, 65 (1995).
- [17] L. Mitas, *Comp. Phys. Comm.* **96**, 107 (1996).
- [18] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs und G. Rajagopal, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 33 (2001).
- [19] V. M. Galitskii und A. B. Migdal, *Sov. Phys.-JETP* **7**, 96 (1958).
- [20] A. Klein und R. Prange, *Phys. Rev.* **112**, 994 (1958).

- [21] P. Martin und J. Schwinger, *Phys. Rev.* **115**, 1342 (1959).
- [22] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov und I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*. Dover (1963).
- [23] A. L. Fetter und J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. McGraw-Hill (1971).
- [24] E. K. U. Gross, E. Runge und O. Heinonen, *Many-Particle Theory*. Adam Hilger (1991).
- [25] H. Lehmann, *Nuovo Cimento* **11**, 342 (1954).
- [26] G. C. Wick, *Phys. Rev.* **80**, 268 (1950).
- [27] L. D. Landau, *Sov. Phys. JETP* **3**, 920 (1957).
- [28] L. D. Landau, *Sov. Phys. JETP* **8**, 70 (1959).
- [29] L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- [30] L. Hedin und S. Lundquist, In *Solid State Physics Vol. 23*, Academic Press (1969).
- [31] F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. B* **46**, 13051 (1992).
- [32] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth und M. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- [33] W. Metzner und D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 324 (1989).
- [34] J. E. Hirsch und R. M. Fye, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2521 (1986).
- [35] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH (2001).
- [36] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [37] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [38] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**(16), 385 (1951).
- [39] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**(B), 864 (1964).
- [40] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).

- [41] O. Gunnarsson und B. I. Lundquist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [42] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**(A), 1133 (1965).
- [43] P. R. T. Schipper, O. Gritsenko und E. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 329 (1998).
- [44] L. J. Sham und W. Kohn, *Phys. Rev.* **145**, 561 (1966).
- [45] M. S. Hybertsen und S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [46] J. P. Perdew und K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* **57**, 309 (1996).
- [47] C. Adamo, A. di Matteo und V. Barone, *Adv. Quantum Chem.* **36**, 45 (1999).
- [48] R. O. Jones und O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [49] O. Grotheer, Doktorarbeit, MPI für Metallforschung (2001).
- [50] U. von Barth und L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [51] K. Capelle und G. Vignale, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5546 (2001).
- [52] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing (1975).
- [53] D. M. Ceperley und B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [54] J. P. Perdew und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [55] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [56] J. P. Perdew und Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [57] M. Ernzerhof, J. P. Perdew und K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* **64**, 285 (1997).
- [58] O. Gunnarsson und R. O. Jones, *Phys. Rev. B* **31**, 7588 (1985).
- [59] D. C. Langreth und M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
- [60] J. P. Perdew und Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [61] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [62] J. P. Perdew, In *Electronic Structure of Solids*, Akademie Verlag, Berlin (1991).

- [63] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [64] C. Lee, Y. Wang und R. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [65] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwarz und J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **58**, 11266 (1998).
- [66] A. García, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie und M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **46(47)**, 9829(4150) (1992(1993)).
- [67] M. Körling und J. Häglund, *Phys. Rev. B* **45**, 13293 (1992).
- [68] D. J. Singh und J. Ashkenazi, *Phys. Rev. B* **46**, 11570 (1993).
- [69] J. P. Perdew und K. Schmidt, In *Density Functional Theory and its applications to materials*, American Institute of Physics (2001).
- [70] E. I. Proynov, A. Vela und D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 419 (1994).
- [71] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan und P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [72] A. D. Becke, *J. Comput. Chem.* **20**, 63 (1999).
- [73] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov und G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [74] S. Kurth, J. P. Perdew und P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.* **75**, 889 (1999).
- [75] R. O. Jones und O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 107 (1985).
- [76] G. T. T. Kreibich, S. Kurth und E. K. U. Gross, In *Strong coulomb correlations in electronic structure calculations*, Gordon and Breach Science Publishers (2000).
- [77] S. Kümmel und J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **68**, 035103 (2003).
- [78] A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson und G. Kotliar, In *Electron Correlations and Materials Properties 2*, Kluwer Academic Publishers (2003).
- [79] S. Y. Savrasov und G. Kotliar, *cond-mat/0308053* (2003).
- [80] V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin und G. Kotliar, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 7359 (1997).
- [81] S. Y. Savrasov, G. Kotliar und E. Abrahams, *Nature* **410**, 793 (2001).

- [82] E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. London A* **165**, 372 (1938).
- [83] E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. London A* **169**, 339 (1939).
- [84] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. Oxford Science Publications (2000).
- [85] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **16**, 255 (1977).
- [86] O. Gunnarsson, *Physica* **91B**, 329 (1977).
- [87] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy und J. L. B. Jr., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- [88] W. G. Aulbur, L. Jönsson und J. Wilkins, In *Solid State Physics Vol. 54*, Academic Press (2000).
- [89] O. Gunnarsson und K. Schönhammer, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1968 (1986).
- [90] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **37**, 10159 (1988).
- [91] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [92] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **276**, 238 (1963).
- [93] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **277**, 237 (1963).
- [94] F. Gebhard, *The Mott Metal-Insulator Transition*. Springer (1997).
- [95] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys* **70**, 1039 (1998).
- [96] L. Dworin und A. Narath, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1287 (1970).
- [97] D. Meyer und W. Nolting, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 5811 (1999).
- [98] V. I. Anisimov, J. Zaanen und O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [99] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs und V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **50**, 16861 (1994).
- [100] C. Herring, In *Magnetism*, Academic, New York (1966).
- [101] V. I. Anisimov und O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43**, 7570 (1991).
- [102] J. B. Staunton, S. S. Razee, M. F. Ling, D. D. Johnson und F. J. Pinski, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2355 (1998).

- [103] A. I. Lichtenstein, V. I. Anisimov und J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, 5467 (1995).
- [104] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- [105] B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. McGraw-Hill, New York (1963).
- [106] J. A. Gaunt, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **228**, 151 (1929).
- [107] M. T. Czyżyk und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
- [108] F. M. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990).
- [109] A. B. Shick, A. I. Lichtenstein und W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **60**, 10763 (1999).
- [110] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- [111] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel und A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **67**, 153106 (2003).
- [112] O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen und J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **39**, 1708 (1989).
- [113] O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **41**, 514 (1990).
- [114] P. H. Dederichs, S. Blügel, R. Zeller und A. Akai, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2512 (1984).
- [115] I. V. Solovyev, N. Hamada und K. Terakura, *Phys. Rev. B* **58**, 7158 (1996).
- [116] W. E. Pickett, S. C. Erwin und E. C. Ethridge, *Phys. Rev. B* **58**, 1201 (1998).
- [117] I. Yang, S. Y. Savrasov und G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 216405 (2001).
- [118] I. V. Solovyev, A. I. Lichtenstein und K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5758 (1998).
- [119] K. Ohno, K. Esfarjani und Y. Kawazoe, *Computational Materials Science*. Springer (1999).
- [120] E. Antoncik, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 314 (1959).
- [121] J. C. Phillips und L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 880 (1959).

- [122] D. R. Hamann, M. Schlüter und L. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [123] C. Elsässer, Doktorarbeit, MPI für Metallforschung (1990).
- [124] B. Meyer, Doktorarbeit, MPI für Metallforschung (1998).
- [125] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [126] L. Kleinman und D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [127] S. G. Louie, S. Froyen und M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [128] S. G. Louie, K. M. Ho und M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **19**, 1774 (1979).
- [129] C. Fu und K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **28**, 5480 (1983).
- [130] C. Elsässer, N. Takeuchi, K. M. Ho, C. T. Chan, P. Braun und M. Fähnle, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 4371 (1990).
- [131] C. G. Broyden, *Math. Comput.* **19**, 577 (1965).
- [132] J. Kübler, K. H. Höck, J. Sticht und A. R. Williams, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 469 (1988).
- [133] M. van Schilfhaarde, I. A. Abrikosov und B. Johansson, *Nature* **400**, 46 (1999).
- [134] C. S. Wang, B. M. Klein und H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1852 (1985).
- [135] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33(34)**, 8822(7406) (1986).
- [136] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **57**, 2134 (1998).
- [137] P. Mohn, C. Persson, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák und H. Eschrig, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 196401 (2001).
- [138] O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl und J. Hugel, *Phys. Rev. B* **62**, 16392 (2000).
- [139] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Leipzig (1937).
- [140] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [141] P. Bendt und A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1684 (1983).
- [142] M. Fähnle, C. Elsässer und H. Krimmel, *phys. stat. sol. (b)* **191**, 9 (1995).

- [143] P. Pulay, *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
- [144] J. M. Sanchez, F. Ducastelle und D. Gratias, *Physica A* **128**, 334 (1984).
- [145] F. Lechermann, Diplomarbeit, MPI für Metallforschung (2001).
- [146] D. de Fontaine, In *Solid State Physics Vol. 47*, Academic Press (1994).
- [147] M. Asta, C. Wolverton, D. de Fontaine und H. Dreysse, *Phys. Rev. B* **44**(10), 4907 (1991).
- [148] C. Wolverton, M. Asta, H. Dreysse und D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **44**(10), 4907 (1991).
- [149] H. Dreysse, A. Berera, L. T. Wille und D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **39**, 2442 (1989).
- [150] C. Wolverton, G. Ceder, D. de Fontaine und H. Dreysse, *Phys. Rev. B* **48**, 726 (1993).
- [151] P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
- [152] A. Gonis, X. G. Zhang, A. J. Freeman, P. Turchi, G. M. Stocks und D. M. Nicholson, *Phys. Rev. B* **36**, 4630 (1987).
- [153] J. W. D. Connolly und A. R. Williams, *Phys. Rev. B* **27**, 5169 (1983).
- [154] M. Asta, D. de Fontaine und M. van Schilfgaarde, *J. Mater. Res.* **8**, 2554 (1993).
- [155] L. G. Ferreira, S. H. Wei und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **40**, 3197 (1989).
- [156] D. A. Vul und D. de Fontaine, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **291**, 401 (1993).
- [157] R. Drautz, Doktorarbeit, MPI für Metallforschung (2003).
- [158] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**, 8412 (1985).
- [159] D. J. Chadi und M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [160] J. Moreno und J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **45**, 13891 (1992).
- [161] H. J. Monkhorst und J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [162] E. G. Moroni, G. Kresse, J. Hafner und J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **56**, 15629 (1997).

- [163] H. C. Herper, E. Hoffmann und P. Entel, *J. Phys. IV* **7**, 71 (1997).
- [164] T. C. Leung, C. T. Chan und B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **44**, 2923 (1991).
- [165] A. Pasturel, C. Colinet, A. T. Paxton und M. van Schilfgaarde, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 945 (1992).
- [166] N. Saunders, A. P. Miodownik und A. T. Dinsdale, *CALPHAD* **12**, 351 (1988).
- [167] M. Uhl und J. Kübler, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 334 (1996).
- [168] J. R. Anderson, D. A. Papaconstantopoulos, L. L. Boyer und J. E. Schirber, *Phys. Rev. B* **20**, 3172 (1979).
- [169] C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, M. Fähnle und C. T. Chan, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 5081 (1998).
- [170] P. G. Gonzales-Ormeño, H. M. Petrilli und C. G. Schön, *CALPHAD* **26**, 573 (2003).
- [171] D. E. Eastman, J. F. Janak, A. R. Williams, R. V. Coleman und G. Wendin, *J. Appl. Phys.* **50**, 7423 (1979).
- [172] S. S. Peng und H. J. F. Jansen, *Phys. Rev. B* **43**, 3518 (1991).
- [173] S. V. Halilov, A. Y. Perlov, P. M. Openeer und H. Eschrig, *Europhys. Lett.* **39**, 91 (1997).
- [174] Y. Tsunoda, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 10427 (1989).
- [175] R. D. Ellerbrock, A. Fuest, A. Schatz, W. Keune und R. A. Brand, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3053 (1995).
- [176] C. E. Guillaume, *CR Acad. Sci.* **125**, 235 (1897).
- [177] R. J. Weiss, *Proc. R. Soc. Lond. A* **82**, 281 (1963).
- [178] E. F. Wassermann, In *Ferromagnetic Materials Vol. 5*, North-Holland, Amsterdam (1990).
- [179] H. C. Herper, E. Hoffmann und P. Entel, *Phys. Rev. B* **60**, 3839 (1999).
- [180] Y. Tsunoda, Y. Nishioka und R. M. Nicklow, *J. Magn. Magn. Mater.* **128**, 133 (1993).

- [181] K. Knöpfle, L. M. Sandratskii und J. Kübler, *Phys. Rev. B* **62**, 5564 (2000).
- [182] L. Kleinman und D. M. Bylander, *Int. J. Quant. Chem.* **77**, 940 (2000).
- [183] M. Sluiter, D. de Fontaine, X. Guo, R. Podloucky und A. Freeman, *Phys. Rev. B* **42**(16), 10460 (1990).
- [184] C. M. van Baal, *Physica A* **64**, 571 (1973).
- [185] R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* **60**(3), 1071 (1974).
- [186] V. L. Moruzzi und P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **47**, 7878 (1993).
- [187] J. Bogner, W. Steiner, M. Reissner, P. Mohn, P. Blaha, K. Schwarz, R. Krachler, H. Ipser und B. Sepiol, *Phys. Rev. B* **58**, 14922 (1998).
- [188] R. Kikuchi, *Acta Metallurgica* **25**, 195 (1977).
- [189] R. Kikuchi, D. de Fontaine, M. Murakami und T. Nakamura, *Acta Metallurgica* **25**, 207 (1977).
- [190] D. de Fontaine, In *Solid State Physics Vol. 34*, Academic Press (1979).
- [191] C. Wolverton und D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **49**(13), 8627 (1994).
- [192] R. McCormack, D. de Fontaine, C. Wolverton und G. Ceder, *Phys. Rev. B* **51**(22), 15808 (1995).
- [193] G. Rubin und A. Finel, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 3139 (1995).
- [194] M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*. Cambridge (1998).
- [195] J. F. Petersen, A. Aydin und J. M. Knudsen, *Phys. Lett. A* **62**, 192 (1977).
- [196] P. Entel, E. Hoffmann, P. Mohn, K. Schwarz und V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* **47**, 8706 (1993).
- [197] A. Biedermann, M. Schmid und P. Varga, In *Verhandlungen der DPG, AKF-Frühjahrstagung Dresden 2003* (2003).
- [198] C. G. Shull und M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **97**, 304 (1955).

- [199] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*. New York, Wiley (1964).
- [200] C. Wolverton und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **59**, 12165 (1999).
- [201] D. B. Miracle, *Acta Metallurgica* **41**, 649 (1993).
- [202] G. W. Fernando, J. W. Davenport, R. E. Watson und M. Weinert, *Phys. Rev. B* **40**, 2757 (1989).
- [203] K. Rzyman, Z. Moser, R. E. Watson und M. Weinert, *J. Phase Equilibria* **19**, 106 (1997).
- [204] P. A. Schultz und J. W. Davenport, *J. Alloys and Compounds* **197**, 229 (1993).
- [205] N. Börnsen, B. Meyer, G. Bester und M. Fähnle, *J. Alloys and Compounds* **308**, 1 (2000).
- [206] B. P. Burton, J. E. Osburn und A. Pasturel, *Phys. Rev. B* **45**, 7677 (1992).
- [207] I. Ansara, B. Sundman und P. Willemin, *Acta Metallurgica* **36**, 977 (1988).
- [208] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 2. Pergamon Press (1967).
- [209] A. Grün, Doktorarbeit, MPI für Metallforschung (1996).
- [210] U. R. Kattner und B. P. Burton, In *Phase diagrams of binary iron alloys*, ASM International Materials Park, OH (1993).
- [211] R. N. Corby und P. J. Black, *Acta Cryst.* **B29**, 2669 (1973).
- [212] P. J. Black, *Acta. Cryst* **8**, 43 (1955).
- [213] P. J. Black, *Acta. Cryst* **8**, 175 (1955).
- [214] C. T. Liu, E. H. Lee und C. G. McKamey, *Scri. Metall.* **23**, 875 (1989).
- [215] N. I. Kulikov, A. V. Postnikov, G. Borstel und J. Braun, *Phys. Rev. B* **59**, 6824 (1999).
- [216] W. Köster und T. Gödecke, *Z. Metallkde.* **71**, 765 (1980).

- [217] G. R. Caskey, J. M. Franz und D. J. Stellmyer, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1179 (1973).
- [218] K. Miyatani und S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **25**, 1008 (1968).
- [219] R. E. Watson und M. Weinert, *Phys. Rev. B* **58**, 5981 (1998).
- [220] O. Eriksson, L. Nordström, A. Pohl, L. Severin, A. M. Boring und B. Johansson, *Phys. Rev. B* **41**, 11807 (1990).
- [221] K. Rzyman, Z. Moser, A. P. Miodownik, L. Kaufman, R. E. Watson und M. Weinert, *CALPHAD* **24**, 309 (2000).
- [222] B. V. Reddy, S. C. Deevi, F. A. Reuse und S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **64**, 132408 (2001).
- [223] G. P. Das, B. K. Rao und P. Jena, *Phys. Rev. B* **66**, 184203 (2002).
- [224] R. D. Shull, H. Okamoto und P. A. Beck, *Solid State Commun.* **20**, 836 (1976).
- [225] S. Takahasi, X. G. Li und A. Chiba, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 11243 (1996).
- [226] S. M. Shapiro, In *Spin Waves and Magnetic Excitations*, Elsevier (1988).
- [227] D. R. Noakes, A. S. Arrott, M. G. Belk, S. C. Deevi, Q. Z. Huang, J. W. Lynn, R. D. Shull und D. Wu, *Phys. Rev. Lett.* (2003).
- [228] H. Sato und A. Arrott, *Phys. Rev.* **114**, 1420 (1959).
- [229] I. I. Mazin, persönliche Mitteilung.
- [230] D. A. Papaconstantopoulos und C. S. Hellberg, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 029701 (2002).
- [231] P. Söderlind, L. H. Yang, J. A. Moriarty und J. M. Wills, *Phys. Rev. B* **61**, 2579 (2000).
- [232] D. Riegel und K. D. Gross, *Physica B* **163**, 678 (1990).
- [233] N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs und N. Stefanou, *Comput. Mater. Sci.* **8**, 131 (1997).

- [234] P. G. Gonzales, L. A. Terrazos, H. M. Petrilli und S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **57**, 7004 (1998).
- [235] A. J. McAlister, *Bull. Alloy Ph. Diag.* **10**, 646 (1989).
- [236] S. Pickart und R. Nathans, *Phys. Rev.* **123**, 1163 (1961).
- [237] T. Wakiyama, *J. Phys. Soc. Japan* **32**, 1222 (1972).
- [238] D. Satula, L. Dobrzyński, A. Malinowski, K. Szymański und J. Waliszewski, *J. Magn. Magn. Mater.* **151**, 211 (1995).
- [239] P. Blaha, K. Schwarz und J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology.
- [240] F. Lechermann, F. Welsch, C. Elsässer, C. Ederer, M. Fähnle, J. M. Sanchez und B. Meyer, *Phys. Rev. B* **65**, 132104 (2002).
- [241] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki und U. Mizutani, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1909 (1997).
- [242] G. Y. Guo, G. A. Botton und Y. Nishino, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L119 (1998).
- [243] V. G. Rivlin und G. V. Raynor, *Int. Met. Rev.* **25**, 79 (1980).
- [244] P. Budberg und A. Prince, In *Ternary Alloys*, VCH (1992).
- [245] J. Breuer, A. Grün, F. Sommer und E. J. Mittemeijer, *Metall. Mater. Trans. B* **32**, 913 (2001).
- [246] G. Adam und O. Hittmair, *Wärmetheorie, 4. Auflage*. Vieweg (1991).
- [247] H. Römer und T. Filk, *Statistische Mechanik*. VCH (1994).
- [248] D. P. Landau und K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge (2000).
- [249] R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**(6), 988 (1951).
- [250] A. Finel, In *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations* (1993).
- [251] D. M. Burley, In *Phase transitions and critical phenomena Vol. 2*, Academic Press (1972).

- [252] G. C. Rota, *Z. Wahrscheinlichkeitstheorie* **2**, 340 (1964).
- [253] C. Domb, In *Phase Transitions and Critical Phenomena Vol. 3*, Academic Press (1974).
- [254] W. L. Bragg und E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **145**, 699 (1934).
- [255] J. Hijmans und J. D. Boer, *Physica A* **21**, 471, 485, 499 (1955).
- [256] J. A. Barker, *Proc. R. Soc. A* **216**, 45 (1953).
- [257] G. Inden und W. Pitsch, In *Materials Science and Technology Vol. 5*, VCH (1991).
- [258] G. Ceder, G. Garbulsky, D. Avis und K. Fukuda, *Phys. Rev. B* **49**(1), 1 (1994).
- [259] F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys*. North-Holland (1991).
- [260] R. A. Buckingham, *Numerical Methods*. Pitman and Sons, London (1957).
- [261] R. Kikuchi und H. Sato, *Acta Metallurgica* **22**, 1099 (1974).
- [262] R. Kikuchi und C. M. van Baal, *Scripta Metall.* **8**, 425 (1974).
- [263] H. Ackermann, G. Inden und R. Kikuchi, *Acta Metallurgica* **37**(1), 1 (1989).
- [264] R. Kikuchi und A. Beldjenna, *Physica A* **182**, 617 (1992).
- [265] A. E. Carlsson, *Phys. Rev. B* **35**, 4858 (1987).
- [266] Z. W. Lu, S. H. Wei, A. Zunger, S. Frota-Pessôa und L. G. Ferreira, *Phys. Rev. B* **44**(2), 512 (1991).
- [267] J. M. Sanchez, In *Structural and Phase Stability of Alloys* (1992).
- [268] C. Amador, W. R. L. Lambrecht, M. van Schilfhaarde und B. Segall, *Phys. Rev. B* **47**(22), 15276 (1993).
- [269] B. Meyer und M. Fähnle, *Phys. Rev. B* **59**(9), 6072 (1999).
- [270] A. Taylor und N. Doyle, *J. Appl. Crystallogr.* **5**, 201 (1972).
- [271] V. Moisy-Maurice, N. Lorenzelli, C. de Novion und P. Convert, *Acta Metallurgica* **30**, 1769 (1982).

- [272] M. C. Cadeville und J. L. Morán-López, *Physics Reports* **153**, 331 (1987).
- [273] A. Bieber und F. Gautier, *J. Magn. Magn. Mater.* **99**, 293 (1991).
- [274] A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson und G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067205 (2001).
- [275] A. van de Walle und G. Ceder, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 11 (2002).
- [276] C. Wolverton und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **49**, 16058 (1994).
- [277] N. Saunders und A. P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Pergamon Press (1998).
- [278] R. T. DeHoff, *Thermodynamics in Materials Science*. McGraw-Hill (1993).
- [279] P. Haasen, *Physical Metallurgy*. Cambridge (1996).
- [280] L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin und C. B. Alcock, *J. Phase Equil.* **12**, 288 (1991).
- [281] A. Finel und F. Ducastelle, *Europhys. Lett.* **1**, 135 (1986).
- [282] G. V. Samsonov, *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements*. Plenum (1968).
- [283] P. Nash, M. F. Singleton und J. L. Murray, In *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, ASM Int'l., Materials Park, OH (1991).
- [284] H. Okamoto, *J. Phase Equil.* **14**, 257 (1993).
- [285] P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, A. Y. Lozovoi, Y. K. Vekilov, I. A. Abrikosov und B. Johansson, *Phys. Rev. B* **61**, 6003 (2000).
- [286] R. Drautz, I. Schultz, F. Lechermann und M. Fähnle, *phys. stat. sol. (b)* (2003).
- [287] T. Shinoda, H. Hosoda und Y. Mishima, *Materials Science and Engineering A* **192/193**, 930 (1995).
- [288] C. Fu und G. S. Painter, *Acta Metallurgica* **45**, 481 (1997).
- [289] F. Lechermann und M. Fähnle, *Phys. Rev. B* **63**, 012104 (2001).
- [290] F. Lechermann und M. Fähnle, *phys. stat. sol. (b)* **224**, R4 (2001).

- [291] J. Mayer, B. Meyer, J. S. Oehrens, G. Bester, N. Börnsen und M. Fähnle, *Intermetallics* **5**, 597 (1997).
- [292] M. Fähnle, B. Meyer und G. Bester, *Intermetallics* **7**, 315 (1999).
- [293] G. Bester, B. Meyer und M. Fähnle, *Mat. Sci. Eng. A* **323**, 487 (2002).
- [294] G. Inden, *Acta Metallurgica* **22**, 945 (1974).
- [295] D. A. Contreras-Solorio, F. Mejía-Lira, J. L. Moran-Lopez und J. M. Sanchez, *Phys. Rev. B* **38**(16), 11481 (1988).
- [296] F. Schmid und K. Binder, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 3569 (1992).
- [297] C. Bichara und G. Inden, *Scr. Metall. Mater.* **25**, 2607 (1991).
- [298] W. Köster, , E. Wachtel und T. Gödecke, *Z. Metallkde.* **76**, 382 (1985).
- [299] H. Thomas, *Z. Metallkde.* **41**, 185 (1950).
- [300] H. Thomas, *Z. Phys.* Seite 129/219 (1950/1951).
- [301] V. Raghavan, *J. Phase Equil.* **15**, 411 (1994).
- [302] T. F. Liu, S. C. Jeng und C. C. Wu, *Metall. Mater. Trans. A* **23**, 1395 (1992).
- [303] Y. Tan, T. Shinoda, Y. Mishima und T. Suzuki, *Mat. Trans.* **42**, 464 (2001).
- [304] W. Köster, *Arch. Eisenhüttenwes.* **7**, 257 (1933).
- [305] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan und A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [306] N. F. Mott, *Soc. London Sect. A* **62**, 416 (1949).
- [307] G. A. Sawatzky und J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2339 (1984).
- [308] A. Fujimori, F. Minami und S. Sugano, *Phys. Rev. B* **29**, 5225 (1984).
- [309] B. Brandow, *Adv. Phys.* **26**, 651 (1977).
- [310] O. K. Andersen, H. L. Skriver, H. Nohl und B. Johansson, *Pure Appl. Chem.* **52**, 93 (1980).

- [311] S. L. Dudarev, A. I. Lichtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs und A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **56**, 4900 (1997).
- [312] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys und A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [313] P. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [314] M. Korotin, persönliche Mitteilung.
- [315] P. Villars und L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Inter-metallic Phases*. ASM International, Materials Park, Ohio (1991).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart sowie am Texas Materials Institute der University of Texas at Austin, USA. Mein herzlicher Dank gilt allen, die mich beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben. Insbesondere danke ich:

- Frau Prof. Dr. G. Schütz und Herrn Prof. Dr. H. Dosch für das Ermöglichen des Anfertigens meiner Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart.
- Herrn Prof. Dr. J.M. Sanchez für seine Gastfreundschaft während meines einjährigen Aufenthalts in Austin, sein Interesse an meiner Arbeit und die wertvollen Beiträge dazu,
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die finanzielle Unterstützung,
- meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Fähnle für die gute Betreuung, seine Diskussionsbereitschaft, seine vielen Denkanstöße und das Vertrauen in meine Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. G. Mahler für die Übernahme des Mitberichts,
- ganz speziell Dr. B. Meyer, der mir bei der Bewältigung der Weiterentwicklung des "mixed-basis"-Pseudopotenzialprogrammes mit Rat und Tat zur Seite stand. Seine eigenen Beiträge und vielen Hilfestellungen waren von großer Bedeutung für das Gelingen dieser Arbeit,
- Prof. Dr. C. Elsässer, Dr. C. Ederer, Dr. R. Drautz und anderen direkten Mitarbeitern für deren Mithilfe beim Überwinden der kleinen Tücken des Forschungsalltags,
- Prof. Dr. V.I. Anisimov, Dr. M. Korotin und Mitarbeitern für die Diskussionen und Vergleichsrechnungen zur LDA+U-Implementierung,
- allen Kolleginnen und Kollegen in Stuttgart und Austin für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre,
- schließlich meinen Eltern für den liebevollen Rückhalt, und Sabine, die ich immer in meinem Herzen bei mir tragen werde.