

Christof Köhler, *Berücksichtigung von Spinpolarisationseffekten in einem dichtefunktionalbasierten Ansatz*.
Dissertation (in deutscher Sprache), Department Physik, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Paderborn
(2003). 155 Seiten, 36 Abbildungen, 23 Tabellen.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird eine Weiterentwicklung eines dichtefunktionalbasierten Tight-Binding Verfahrens (DFTB) vorgestellt. Ausgehend vom Kohn-Sham Ansatz zur Spin-Dichtefunktionaltheorie (KS-DFT) wird ein approximativer, Tight-Binding artiger Gesamtenergieausdruck erhalten, welcher Ladungsdichte- und Magnetisierungsdichtefluktuationen bis zur zweiten Ordnung enthält. Tests zur Beschreibung von Geometrien, Gesamtenergien und Einteilchenenergien kleiner Moleküle zeigen gute qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse des spinpolarisierten DFTB Verfahrens (SDFTB) mit KS-DFT Berechnungen in der lokalen Spindichtenäherung (LSDA).

Im zweiten Teil dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf einer zentralen Größe der Spindichtenäherung, nämlich den Spindichten selbst. Es wurden die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten (hfcc) von Protonen, Kohlenstoff und Stickstoff in organischen Molekülen berechnet. Diese werden mit experimentellen sowie mit theoretischen Daten im Rahmen der KS-DFT verglichen. Für die betrachteten 168 Protonen wird eine mit den aus der KS-DFT gewonnenen Resultaten vergleichbare Genauigkeit beobachtet. Bei den schwereren Kohlenstoff- und Stickstoffatomen ist eine etwas niedrigere Genauigkeit verglichen mit KS-DFT Ergebnissen festzustellen, welche dem Einfluß der core-Elektronen zugeschrieben werden kann. Trotzdem ist insgesamt eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Referenzdaten der KS-DFT festzustellen.

Des weiteren wurden isotrope hfcc's für paramagnetische Defekte in Halbleitern berechnet. Für die Vakanzen in Diamant und Silizium sind diese in sehr guter qualitativer Übereinstimmung mit Daten der KS-DFT im Rahmen der LSDA. Allerdings werden für die Kohlenstoff- und die Siliziumvakanz in 3C-SiC qualitative Abweichungen beobachtet. Diese können Basissatzeffekte und der eingeschränkten Selbstkonsistenz des SDFTB Verfahrens zugeschrieben werden. Die Ergebnisse für einen Anti-Site Vakanz Defektkomplex in 6H-SiC sowohl in der unrelaxierten als auch in der relaxierten Geometrie bei Berücksichtigung zweier Ladungszustände sind wieder in sehr guter Übereinstimmung mit der LSDA. Daher können die Abweichungen für die Vakanzen in 3C-SiC als Einzelfälle angesehen werden.

Sowohl die Ergebnisse für die organischen Moleküle als auch für die Festkörpersysteme zeigen jedoch, daß die Spindichten und die Austauschkopplung der ungepaarten Elektronen an die tieferen Orbitale in der SDFTB Methode in sehr guter qualitativer Übereinstimmung mit Ergebnissen der KS-DFT sind. Dies erschließt insbesondere das Gebiet der paramagnetischen Resonanz als Anwendungsfeld für die SDFTB Methode.

Im dritten Teil dieser Arbeit werden Ergebnisse der ersten Anwendung eines selbstkonsistenten DFTB Ansatzes auf Übergangsmetallcluster vorgestellt. Dazu wurde ein neuer Ansatz zur Suche auf Potentialhyperflächen unter Berücksichtigung von Spinpolarisationseffekten entwickelt. Neue, energetisch günstige Clusterstrukturen konnten identifiziert werden. Zusätzlich zu den Geometrien und Bindungsenergien wurden auch die magnetischen Momente von Eisenclustern bestimmt. Durch Erweiterung der Beschreibung von Ladungstransfereffekten innerhalb der DFTB Methode wird eine sehr gute qualitative Übereinstimmung mit LSDA Referenzdaten bis zu Fe₁₇ erreicht.

Aufbauend darauf wurden die Potentialhyperflächen von Clustern im Bereich von Fe₁₈ bis Fe₃₂ zum ersten Mal mit einer der LSDA vergleichbaren Genauigkeit unter Verwendung eines genetischen Algorithmus untersucht. Die Evolution der Clusterstrukturen in diesem Bereich wurde charakterisiert. Die magnetischen Momente zeigen global einen Abfall der von zwei Maxima bei Fe₂₅ und Fe₃₁ unterbrochen wird. Diese Daten für Cluster mit 2 bis 32 Atomen bestätigen, daß der Übergang von ikosaedrischen zu nicht-ikosaedrischen Strukturen bei Fe₁₃ mit der damit verbundenen Änderung des magnetischen Momentes im betrachteten Größenbereich einzigartig ist.

In Übereinstimmung mit der LSDA findet man mit der spinpolarisierten DFTB Methode eine nicht-ferromagnetische Spinanordnung für den Fe₁₃ Ikosaeder. Dies ist auch für den Fe₅₅ Mackay Ikosaeder der Fall, für den eine komplexe nicht-ferromagnetische Spinstruktur berechnet wird. Während die berechneten magnetischen Momente für die Cluster bis Fe₃₂ in Übereinstimmung mit dem Experiment sind, ergeben sich für die Cluster Fe₅₄, Fe₅₅ und Fe₅₆ in Abhängigkeit von der Spinstruktur kleine magnetische Momente, die nicht in Übereinstimmung mit experimentellen Daten sind. Diese Ergebnisse für ikosaedrische Cluster verdeutlichen, daß weitere Untersuchungen unter Einbeziehung eines nicht-kollinearen Ansatz für die magnetischen Eigenschaften bei zukünftigen Anwendungen des SDFTB Verfahrens für Cluster in diesem Größenbereich erforderlich sind.

Schlagwörter

Dichtefunktionaltheorie, Tight-Binding, elektronische paramagnetische Resonanz, magnetische Eigenschaften, Übergangsmetalle, Cluster, Spinpolarisation