

Kapitel 4: Bandstrukturprogramme

4.1 Vorbemerkungen

In den numerischen Rechnungen müssen viele Einteilchenwellenfunktionen konstruiert werden. Dies geschieht durch Linearkombinationen von Basiswellenfunktionen, und die günstige Auswahl hat einen Einfluß darauf, welches Ziel man mit diesen numerischen Rechnungen erreichen kann. Natürlicherweise haben die Wellenfunktionen innerhalb des “Radius” der Atome den Charakter von Atomwellenfunktionen. In den Zwischengebieten variieren die Wellenfunktionen der Elektronen, die zur chemischen Bindung beitragen, nicht mehr so stark, und es gibt verschiedene Möglichkeiten, um diese Wellenfunktionen zu approximieren. Werden ebene Wellen verwendet, so nennt man das Verfahren APW, was “**A**ugmented **P**lane **W**aves” bedeutet. Dabei werden die ebenen Wellen in diesen “interstitiellen” Gebieten durch die atomaren Wellenfunktionen innerhalb der Atome ergänzt. Verwendet man im Zwischengebiet Hankelfunktionen wie bei einer Streuung an den atomaren Kugeln, dann heißt die Methode ASW für “**A**ugmented **S**pherical **W**aves” [4.1].

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, nur atomare Wellenfunktionen als Basissatz von Wellenfunktionen zu verwenden, weil die an der chemischen Bindung beteiligten Elektronen Wellenfunktionen haben, die sehr weit reichen können, so daß auch im Zwischenbereich eine gute Approximation der Wellenfunktionen erreicht werden kann [4.2].

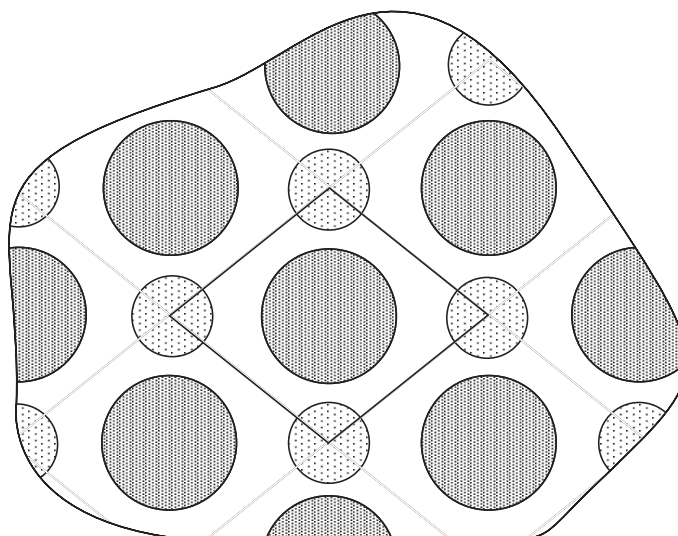


Abb.1: Ein zweidimensionaler Kristall als Beispiel für die Einteilung in atomare Kugeln und interstitielle Gebiete.

Nur ebene Wellen als Basis zu nehmen, ist auch eine erfolgreiche Methode geworden, ausgehend von der OPW-Methode, was “**O**rthogonalized **P**lane **W**aves” bedeutet. Bei der modernen Entwicklung werden die Atome durch Pseudopotential ersetzt [4.3], die so

konstruiert sind, daß man für die Wellenfunktionen im Inneren der Atome nicht so viele Wellen kurzer Wellenlänge und hoher Energie braucht. Man spart mit dem Pseudopotential auch die Berechnung der inneren Schalen eines Atoms oder Ions. Wichtiger ist jedoch, daß der Basissatz so einfach gewählt werden kann.

Eine Zusammenstellung verschiedener Methoden findet man in dem Buch von David J. Singh [4.3] und eine ältere Darstellung speziell über das APW-Verfahren im Buch von T. Loucks [4.4]. Im folgenden werden nur die zwei Verfahren kurz besprochen, die in dieser Arbeit verwendet werden. Einmal ist es der Wien-Kode [4.5], der auf der APW-Methode [4.6] basiert, und eine kurze Darstellung dieser Methode, der Veröffentlichung [4.6] folgend. Außerdem wird das FPLO-Programm eingesetzt, das als Basis mit trunkierten atomaren Wellenfunktion arbeitet [4.7].

4.2 APW- und LAPW-Verfahren

Wie vorher beschrieben, zerlegt die APW-Methode einen Kristall in atomare Sphären A, umgeben von einer interstitiellen Region I, eine sogenannte "Muffin Tin" oder MT-Aufteilung, wie in Abb.1 schematisch dargestellt. Die APW-Basisfunktionen setzen sich aus ebenen Wellen in der interstitiellen Region zusammen und den Radiallösungen der Schrödingergleichung innerhalb der MT-Sphären [4.1, 2, 8]. Die Radialfunktionen u_l sind notwendig für eine effiziente Konstruktion der Bloch-Eigenfunktionen für den Kristall, damit nicht so viele ebenen Wellen, charakterisiert durch Gittervektoren K_G , gebraucht werden.

Für einen Kristall mit einem Atom per Einheitszelle ist der Ansatz für die Wellenfunktion

$$\phi^{APW}(\vec{r}, \vec{K}_G) = \begin{cases} e^{i\vec{K}_G \cdot \vec{r}} & \mathbf{r} \in \text{I} \\ \sum_L a_L(K_G) u_l(r, E) Y_L(\vec{r}) & \mathbf{r} \in \text{A} \end{cases}, \quad (4.1)$$

wobei G ein reziproker Gittervektor ist, K der Kristallimpuls in der reziproken Gitterzelle und damit $K_G = K + G$. L ist eine Abkürzung für $\{l, m\}$ und $Y_L(\vec{r})$ die Kugelflächenfunktionen.

Bei einer praktischen Berechnung ist die Summe über L endlich und möglichst klein wie auch die Anzahl der Gittervektoren K_G . Die Koeffizienten $a_L(K_G)$ werden durch die Bedingung bestimmt, daß an jeder MT-Kugeloberfläche beim Muffin-Tin-Radius r_{MT} die Basisfunktionen $\phi^{APW}(\vec{r}, \vec{K}_G)$ kontinuierlich sein sollen. Aus der Entwicklung der ebenen Wellen nach Bessel-Funktionen $j_l(K_G r)$ sind damit die Koeffizienten in (4.1) durch

$$a_L(K_G) = 4\pi i^l Y_L^*(\hat{K}_G) \frac{j_l(K_G r_{MT})}{u_l(r_{MT}, E)} \quad (4.2)$$

bestimmt. Wie zu sehen ist, sind die Koeffizienten $a_L(K_G)$ energieabhängig. Zwar sind die ebenen Wellen von der Energie unabhängig, aber die Radiallösungen u_l hängen von

der Energie ab, für die die Radialwellenfunktionen berechnet werden. Eine Eigenfunktion ist dann eine Linearkombination von vielen $\phi(\vec{r}, \vec{K}_G)$, d.h.

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} \phi(\vec{r}, \vec{K}_G) , \quad (4.3)$$

wobei die Summation über das reziproke Gitter geht.

Die Koeffizienten für die i -te Eigenlösung sollten sich aus Matrixdiagonalisierungen ergeben. Das Problem damit ist, daß die Matrizenelemente bei APW-Wahl der Basiswellenfunktion von der Energie abhängen, die erst noch bestimmt werden muß. Die Minimalisierung der Energie führt auf die Bedingung

$$\det [T_{GG'}(E) + V_{GG'}(E) - E \mathcal{O}_{GG'}(E)] = 0 \quad (4.4)$$

und ist damit nichtlinear in der Energie. $T_{GG'}$ repräsentiert die kinetische Energie, $V_{GG'}$ die potentielle Energie und $\mathcal{O}_{GG'}$ ist die Überlappmatrix, weil die ϕ^{APW} nicht orthogonal sind.

Für jede neue zu behandelnde Energie E_i müssen neue APW-Basisfunktionen berechnet und die Diagonalisation ausgeführt werden, um die Energieeigenwerte zu finden. Die Errechnung einer Anzahl unterschiedlicher Energien der APW-Methode nimmt also viel Zeit in Anspruch. Ein etwas störendes Problem ist vielleicht auch, daß die Ableitungen der APW-Wellenfunktion im allgemeinen einen Sprung bei r_{MT} haben, nur die Wellenfunktion selber ist stetig (siehe die Abbildungen 1 und 2 in [4.6]). Die Eigenlösungen $\Psi_i(\vec{r})$ haben jedoch diesen Defekt nicht mehr [4.4], denn die Energieminimalisierung sorgt für die Stetigkeit der Ableitungen von (4.3) bei r_{MT} . Ein anderes Problem entsteht, wenn die Radialwellenfunktion $u_l(r_{MT}, E)$ zufälligerweise sehr klein oder sogar Null wird mit der Bestimmung der Koeffizienten $a_L(K_G)$ nach Gl.(4.2).

Der wichtige Punkt bei dem APW-Verfahren ist jedoch, daß die Rumpfelektronenwellenfunktionen $u_l(r, E)$ mit der richtigen Energie berechnet werden, weil der Beitrag zur Gesamtenergie groß ist. Im Zwischengebiet braucht man dann eine Anzahl von ebenen Wellen, wobei der größte Wellenvektor $k_{max} \approx G_{max}$ durch den MT-Radius r_{MT} über die Beziehung $k_{max} \cdot r_{MT} = 5 \dots 9$ festgelegt ist. Jedenfalls ist dieser "Cutoff" für den Wien-Code so gewählt, der allerdings eine modifizierte Form des APW-Verfahrens benutzt, die im folgenden erläutert werden soll. Daß k_{max} möglichst klein bleibt, ist das Ziel dieser Änderungen.

4.2.1 LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)

Um die zuletzt genannten Schwierigkeiten zu beheben, haben Andersen [4.9] und gleichzeitig Koelling und Arman [4.10] statt der energieabhängigen APW-Basisfunktionen von (4.1) eine energieunabhängige Version eingeführt

$$\phi_G^{LAPW}(\vec{r}, \vec{k}) = \begin{cases} e^{i\vec{k}_G \cdot \vec{r}} & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_L R_L^{LAPW}(r) Y_L(\hat{r}) & \mathbf{r} \in \mathbf{A} \end{cases} , \quad (4.5)$$

wobei

$$R_L^{LAPW}(r) = a_L(k_G) u_l(r, \mathcal{E}_l) + b_L(k_G) \dot{u}_l(r, \mathcal{E}_l) \quad (4.6)$$

ist. Die Funktionen $\dot{u}_l = \partial u_l / \partial E$ sind Energieableitungen der Radialfunktionen und die Koeffizienten $a_L(k_G)$ und $b_L(k_G)$ sind so bestimmt, daß jede Basisfunktion R kontinuierlich an der Grenze der MT-Kugeln ist und auch ihre Ableitungen $\partial R / \partial r$. Die radialen Wellenfunktionen $u_l(r, \mathcal{E}_l)$ und $\dot{u}_l(r, \mathcal{E}_l)$ sind für eine feste optimale Energie \mathcal{E}_l berechnet und die Idee bei dem LAPW-Ansatz ist, daß die Wellenfunktion für die richtige Energie E durch eine lineare Approximation $u_l(E) = u_l(\mathcal{E}_l) + (E - \mathcal{E}_l) \dot{u}_l(\mathcal{E}_l)$ gefunden werden kann. Deshalb ist die Bezeichnung "lineare" APW-Methode oder LAPW gewählt worden.

Die ϕ_G^{LAPW} mit ihrer impliziten linearen Energieabhängigkeit sind eine ausreichende Basis für die Eigenfunktionen in dem Energiebereich, der für die chemische Bindung wichtig ist. Alle Eigenenergien für einen festen Impuls können durch Diagonalisierung derselben Matrix berechnet werden. Allerdings ist die Dimension dieser Matrix größer als bei dem APW-Verfahren, weil die Anzahl der ebenen Wellen vergrößert werden muß.

4.2.2 APW+lo (APW + local orbitals)

Singh [4.11] und Sjöstedt u.a. [4.6] haben eine andere Möglichkeit herausgefunden, mit einer energieunabhängigen APW-Basis zu rechnen. Die Idee beruht auf der besseren Darstellung von sogenannten "Semicore"-Zuständen, wie sie bei Atomen der Übergangsmetalle oder der seltenen Erden auftreten. Die wirklichen Rumpfungszustände der abgeschlossenen Schalen sind am Radius der MT-Kugeln Null, aber die Semicore-Wellenfunktionen haben dort einen endlichen Wert. Die Idee ist, eine zusätzliche lokale Wellenfunktion auf folgende Weise

$$\phi_L^{lo}(\vec{r}, \vec{k}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in \text{I} \\ R_L^{lo}(r) Y_L(r) & \mathbf{r} \in \text{A} \end{cases} \quad (4.7)$$

zu konstruieren, die keinen ebenen Wellenanteil hat. Sie ist damit lokal, da sie vollständig innerhalb der MT-Kugeln beschränkt ist und nach der APW-Konstruktion (4.1) nicht an ebene Wellen angeschlossen werden muss. Diese Eigenschaft erreicht man, indem die "lokale" Radialfunktion aus zwei Lösungen kombiniert wird

$$R_L^{lo}(r) = a_L^{lo} u_l(r, \mathcal{E}_l) + b_L^{lo} \dot{u}_l(r, \mathcal{E}_l) , \quad (4.8)$$

so daß R_L^{lo} auf dem Rand der MT-Kugel Null ist. Wie vorher wird als zweite radiale Funktion die Energieableitung $\dot{u}_l(r, \mathcal{E}_l)$ benutzt, die man durch numerische Integration einer inhomogenen Schrödingergleichung bekommt. Man beschränkt sich bei diesen zusätzlichen Basisvektoren auf die lokalen Orbitale für physikalisch wichtige l -Werte. Allgemein kann man sagen, daß die Variationsfreiheit und damit die Genauigkeit der Energieberechnung durch die zusätzlichen lokalen Wellenfunktionen verbessert werden.

Den verschiedenen \mathcal{E}_l gibt man verschiedene Werte. Für Sauerstoff oder Fluor in Verbindung mit Übergangsmetallionen, z.B für den Perowskit KCuF_3 , der hier berechnet werden soll, sind die F-2s, F-2p und Cu-3d Bänder in verschiedenen Energiebereichen. Für \mathcal{E}_l mit $l = 0, 1, 2$ wählt man dann Werte aus, für die das Gewicht der einzelnen Zustandsdichten am größten ist.

Die Wirklichkeit ist komplizierter, als hier dargestellt; falls Semicore-Zustände tatsächlich berücksichtigt werden müssen, reicht der Ansatz (4.7) und (4.8) nicht mehr. Es ist besser, noch eine Wellenfunktion $u_l(r, \mathcal{E}'_l)$ bei der zu erwartenden Energie \mathcal{E}'_l hinzuzufügen, wenn die Energiedifferenz $\mathcal{E}_l - \mathcal{E}'_l$ zu groß ist für eine lineare Extrapolation der Wellenfunktion bei \mathcal{E}'_l [4.12].

Die so konstruierten Basisfunktionen werden als APW+lo-Basis bezeichnet. Das hier hauptsächlich benutzte Bandstrukturprogramm Wien2k [4.5] benutzt diese Wellenfunktionen. Für Ionen mit dem Jahn-Teller-Effekt, die hier berechnet werden, scheint diese Basis gut geeignet, wie wir zeigen werden.

4.3 LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals

Ein Bandstrukturprogramm, das wir benutzt haben, ist vom LCAO-Typ und hat den Namen FPLO, wobei die Abkürzung "Full Potential & Local Orbitals" bedeutet [4.7]. Eine Blochwellenfunktion wird beim LCAO-Ansatz als Summe atomarer Wellenfunktionen χ gebildet [4.13]

$$\phi(r, k) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \chi(\vec{r} - \vec{R}) . \quad (4.9)$$

Hier ist nur ein Atom an der Stelle $\vec{R} = 0$ plaziert und die Summe ist dann über alle Gitterzellen, weil es zur Vereinfachung nur ein Atom in der Einheitszelle geben soll. Für die Berechnung von Molekülen benutzt man in der einfachsten Näherung z.B. Slaterorbitale als Basis [4.2] $\chi \propto r^{n-1} e^{-\alpha r} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

Die Basis-Orbitale im FPLO-Programm sind Lösungen der Schrödingergleichung mit einem sphärisch gemittelten Potential $V(r)$, das aus einem Kristallpotential ohne diese Symmetrie berechnet wird, weshalb dies Programm als sogenanntes "Full Potential" Programm bezeichnet wird. Ein anharmonisches Oszillatorpotential $V^{conf} = (r/r_0)^4$ als Zusatz beschränkt diese Wellenfunktionen χ in ihrer Ausdehnung. Damit löst man ein technisches Problem, einmal um noch eine optimale Basis durch eine günstige Wahl des "Cutoff" r_0 zu bekommen, zum anderen um auch die numerische Berechnung der Zwei- und insbesondere der Drei-Zentrenintegrale einzuschränken, damit nicht soviel Zeit verbraucht wird. Dieser Abschneideparameter hängt von der Distanz r_{NN} der nächsten Nachbarn ab, und zwar ist $r_0 \approx (r_{NN}/2)^{3/2}$. Der Vorteil dieser Methode ist ihre Schnelligkeit, aber sie erreicht nicht ganz die Genauigkeit der vorher besprochenen APW-Methoden, jedenfalls nicht für den Jahn-Teller-Effekt.

Es gibt noch andere Methoden, die zwischen dem APW- und dem gerade diskutierten LCAO-Verfahren liegen. Man teilt das Gebiet eines Kristalls wieder in MT-Kugeln und Zwischengebiete mit konstantem Potential ein. Ist dieses Potential Null, dann bekommen die MT-Lösungen $u_l(r, E)$ "Schwänze" außerhalb der Kugel mit den Lösungen der Laplace-Gleichung $\nabla^2 \tilde{\chi} = 0$, proportional zu den Multipollösungen $r^{-l-1} Y_L(\mathbf{r})$. Damit hat man eine Basis für das MTO-Verfahren. Wie für die APW mit (4.5) und (4.6) die LAPW mit Hilfe der $\dot{u}_l(r, E)$ definiert ist, kann man ein LMTO-Verfahren mit den Multipollösungen statt ebener Wellen im Zwischengebiet I bilden ([4.9], siehe Kapitel 3 in Küblers Buch [4.1]). Damit hat man eine lokale Basis vom LCAO-Typ und erhält mit (4.9) eine Blochwellenfunktion. Die ASW-Methode ist analog zu MTO konstruiert, allerdings mit Lösungen der Helmholtzgleichung statt der Laplacegleichung $(\nabla^2 + k^2) \tilde{\chi} = 0$. Einzelheiten lassen sich in Küblers Buch [4.1] nachlesen, weil dieser Autor diese Methode auch verwendet, um Probleme des Magnetismus zu studieren. Wir haben dieses ASW-Programm ebenfalls benutzt.

Literatur für Kapitel 4

- [4.1] J. Kuebler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*, Clarendon Press (2000).
- [4.2] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press 1978.
- [4.3] David J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Acad. Publishers (1994).
- [4.4] Terry Loucks, *Augmented Plane Wave Method*, W.A. Benjamin (1967).
- [4.5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties*, (Karlheinz Schwarz, Techn. Univ. Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2 (2001), siehe auch P. Novák, \$WIENROOT/SRC/novak_lecture_on_ldau.ps (2001).
- [4.6] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [4.7] K. Koepernik and H. Eshrig, *Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme*, Phys. Rev. **B59**, 1743 (1999); I. Opahle, K. Koepernik, and H. Eshrig, Phys. Rev. **B60**, 14035 (1999); K. Koepernik, B. Velickey, R. Hayn, and H. Eshrig, Phys. Rev. **B55**, 5717 (1997).
- [4.8] J.C. Slater, *Wave Functions in a Periodic Potential*, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [4.9] O.K. Andersen, *Linear methods in band theory*, Phys. Rev. **B12**, 3060 (1975).
- [4.10] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper*, J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 2041 (1975).
- [4.11] D. Singh, *Groud-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*, Phys. Rev. **B43**, 6388 (1991).

- [4.12] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Efficient linearization of the augmented plane-wave method*, Phys. Rev. **B64**, 195134–1 (2001).
- [4.13] G. te Velde & E.J. Baerends, *Precise density-functional method for periodic structures*, Phys. Rev. **B44**, 7888 (1991).