

Kapitel 12

Zellen-Methoden

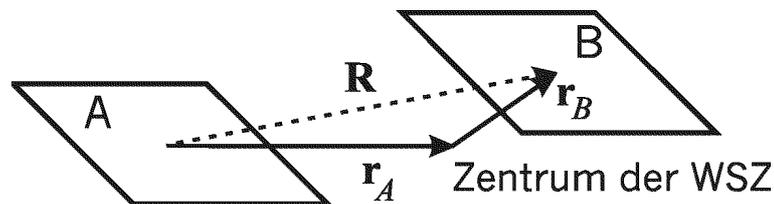
Bei den bisherigen Methoden zur Bandstrukturberechnung (PW, OPW, Pseudopotentiale) wurde jeweils ein *Bloch-Ansatz* gemacht, d.h. die berechnete Wellenfunktion war im gesamten Kristallvolumen gültig.

12.1 Grundidee der Zellen-Methoden

Wigner, Seitz 1933.

- Es wird das Kristallvolumen in *Elementarzellen* eingeteilt, welche die Symmetrie des Gitters möglichst gut widerspiegeln (Wigner-Seitz-Zelle WSZ).
- Die Schrödingergleichung wird *nur innerhalb bzw. an der Oberfläche der WSZ* gelöst, aber *unter Einbeziehung von Randbedingungen, die eine Erfüllung des Bloch'schen Theorems gewährleisten*.

Es liegt in der Natur der WSZ, daß ihre Oberfläche stets aus paarweise parallelen Flächenstücken besteht, deren Verbindungsvektoren jeweils primitive Translationsvektoren sind:



$$\mathbf{r}_B = \mathbf{r}_A + \mathbf{R}$$

Aus der Tatsache, daß die Lösungsfunktion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ eine Bloch-Funktion sein muß, folgt

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_B) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_A + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_A). \quad (12.1)$$

Zwischenbilanz:

Gesucht ist die Lösung der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in \text{WSZ}$$

mit

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad ,$$

wobei V das gitterperiodische Kristallpotential ist. *Zusätzlich sind noch die in (12.1) definierten, recht komplizierten Randbedingungen zu erfüllen!*

Die Komplexität des Problems kann durch die Vernachlässigung der räumlichen Anisotropie des Potentials reduziert werden:

$$V(\mathbf{r}) \approx V(r)$$

Wären nun die *atomaren Eigenzustände* der Schrödingergleichung gefragt, so würde es bekanntlich wie folgt weitergehen:

Separationsansatz:

$$\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad ,$$

wobei für den Radialteil $R_{nl}(r)$ die gewöhnliche Differentialgleichung (Dgl.)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) + V(r) \right\} R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r) \quad (12.2)$$

mit den *Regularitätsbedingungen*

$$R_{nl}(r \rightarrow 0) \longrightarrow \text{beschränkt} \quad \text{und} \quad R_{nl}(r \rightarrow \infty) \longrightarrow 0$$

gilt. Es läge offenbar ein *Eigenwertproblem* vor, d.h. diese beiden Randbedingungen wären nur für bestimmte diskrete Werte E_{nl} erfüllbar.

Beim gegebenen Problem liegen jedoch die Dinge anders:

Die Regularitätsbedingung für $r \rightarrow \infty$ wird durch die \mathbf{k} -abhängige Bedingung (12.1) auf der Oberfläche der WSZ abgelöst. Läßt man nun die Erfüllung dieser Bedingung vorläufig offen, *so kann für jeden Wert von E eine für $r = 0$ reguläre Lösung der radialen Dgl. gefunden werden, wobei diese Lösungen natürlich die Quantenzahl ℓ als Parameter haben:*

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) + V(r) - E \right\} R_{\ell}(r; E) = 0. \quad (12.3)$$

Insgesamt erhält man auf diese Weise die folgenden Lösungen der Schrödingergleichung:

$$\psi_{\ell m}(\mathbf{r}; E) = R_{\ell}(r; E) \cdot Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi).$$

Es zeigt sich nun, daß keine dieser *Partiallösungen* für irgendein bestimmtes E die Randbedingungen (12.1) auf der WSZ erfüllt. Im Prinzip wäre es nun möglich, mittels einer *Linearkombination dieser Partiallösungen* zum Ziel zu kommen, also durch

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} b_{\ell m}(\mathbf{k}) R_{\ell}(r, E) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \quad , \quad (12.4)$$

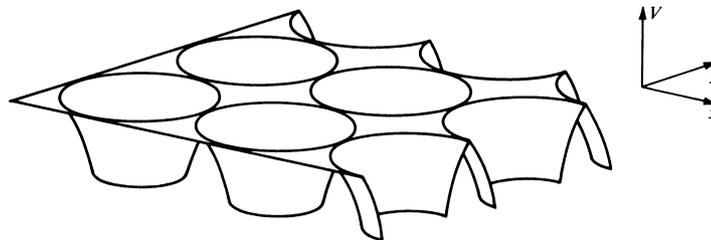
wobei die Koeffizienten $b_{\ell m}$ und die Größe E so bestimmt werden können, daß die Randbedingungen erfüllt werden. Wegen der Kompliziertheit von (12.1) ist die praktische Bedeutung dieser Methode jedoch gering.

12.2 Das muffin-tin Konzept

Man kann sich nun eine für manche Kristalle gut erfüllte Eigenschaft des Kristallpotentials zunutze machen, nämlich die Tatsache, daß $V(r)$ im Bereich zwischen zwei Gitterplätzen (Ionen) *relativ flach (konstant)* ist. Mathematisch bedeutet das, daß man das Potential $V(r)$ durch das *muffin-tin Potential* V^{MT} ersetzt:

$$V^{\text{MT}}(r) = \begin{cases} V(r) & \text{für } r \leq r_{\text{MT}} \\ \text{const} & \text{für } r > r_{\text{MT}} \end{cases} \quad , \quad (12.5)$$

wobei r_{MT} den *muffin-tin Radius* darstellt^{1,2}. Es solches Potential hat etwa das folgende Aussehen:



Es sieht aus wie ein Backblech, auf welchem die in England so populären 'muffins' gebacken werden ...

Erst das muffin-tin Konzept macht die Zellen-Methode zu einer in der Praxis sehr brauchbaren Methode!

¹Wie gut (oder schlecht) diese muffin-tin-Näherung in der Realität erfüllt ist, wird im Abschnitt 15.3.1 dieses Skriptums diskutiert.

²Was die Wahl von r_{MT} betrifft, so dürfen die muffin-tin Kugeln nicht überlappen. In der Praxis arbeitet man zumeist mit einander gerade berührenden Kugeln ('touching spheres').

Worin liegt der Fortschritt?

Außerhalb der muffin-tin Kugeln (im 'interstitial' Bereich), wo das Potential als konstant angenommen wird, ist die Lösung der Schrödingergleichung eine *ebene Welle*! Da aber die Ränder der WSZ stets im interstitial Bereich liegen, sind die Randbedingungen (12.1) auf diese ebenen Wellen anzuwenden. Das ist aber kein Problem, denn es ist evident, *daß ebene Wellen die Randbedingungen auf der WSZ automatisch erfüllen!!!*

Man macht also den folgenden Ansatz für die Lösung der Schrödingergleichung:

- Im Inneren der muffin-tin Kugel gemäß Glg. (12.4):

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} A_{\ell m}(\mathbf{k}) R_{\ell}(r; E) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi). \quad (12.6)$$

- Außerhalb der muffin-tin Kugel (im interstitial Bereich):

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (12.7)$$

Nun die wichtigste Frage:

Ist die in (12.6) und (12.7) definierte Funktion eine Wellenfunktion im Sinne der Quantenmechanik?

Dies ist dann der Fall, wenn $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ den folgenden Bedingungen genügt:

- $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ muß in der gesamten WSZ stetig sein.

Diese Bedingung ist für die WSZ erfüllt, *außer auf der Oberfläche der MT-Kugel*. Um auch dort die Stetigkeitsbedingung zu erfüllen, bestimmt man die noch offenen Koeffizienten $A_{\ell m}(\mathbf{k})$ in (12.6), indem man (12.6) und (12.7) auf der Oberfläche der MT-Kugel gleichsetzt, wobei die ebene Welle als Entwicklung nach sphärischen Besselfunktionen (s. Kap. 10) genommen wird. Man erhält

$$\begin{aligned} & \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm}(\mathbf{k}) R_l(r_{\text{MT}}; E) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ & \stackrel{!}{=} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(k r_{\text{MT}}) Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \end{aligned}$$

was mittels Koeffizientenvergleichs sofort zu

$$A_{lm}(\mathbf{k}) = 4\pi i^l Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) \frac{j_l(k r_{\text{MT}})}{R_l(r_{\text{MT}}; E)} \quad (12.8)$$

führt.

Auf diese Weise macht man aus der Ansatzfunktion ϕ eine

erweiterte ebene Welle (augmented plane wave) APW:

$$\phi_{\mathbf{k}}^{\text{APW}}(\mathbf{r}; E) = \begin{cases} 4\pi \sum_l \sum_m i^l j_l(kr_{\text{MT}}) \frac{R_l(r; E)}{R_l(r_{\text{MT}}; E)} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) & \text{für } |\mathbf{r}| \leq r_{\text{MT}} \\ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, & \text{für } |\mathbf{r}| > r_{\text{MT}} \end{cases} \quad (12.9)$$

- $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ muß in der gesamten WSZ stetig bzgl. der ersten Ableitung sein.

Diese Bedingung wird auf der Oberfläche der MT-Kugel von keiner einzelnen APW erfüllt. Man könnte nun versuchen, dies durch Variation der noch unbestimmten Energie E in (12.9) zu erreichen. Es zeigt sich jedoch, daß die Variation eines einzelnen Parameters dazu nicht ausreicht, sondern daß dazu eine *Linearkombination von APW's* erforderlich ist:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{\infty} a_s(\mathbf{k}) \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s}^{\text{APW}}(\mathbf{r}; E_{\mathbf{k}}). \quad (12.10)$$

Dieser Ansatz bildet die Grundlage für die APW-Methode, die eine der wichtigsten Bandstrukturmethoden darstellt.

Achtung: Die Attraktivität der *muffin-tin*-Näherung für ein Kristallpotential sollte nun klar sein. Damit ist allerdings noch nichts darüber ausgesagt, wie gut (oder schlecht) sich eine derartige Näherung auf die Bandstrukturergebnisse auswirkt. Einiges zu diesem Thema finden Sie im folgenden Kapitel über die APW-Methode.