

Gesamtenergie
komplexer Festkörper *ab initio*:
geometrische Struktur und Diffusion

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Oliver Tiedje

Kiel

2002

Referent/in:

Korreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel,

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Endzustände der Photoemission	7
2.1	Vorbemerkung: Vergleiche mit Experimenten	7
2.2	Modell zur Dämpfung der Endzustände	8
2.3	Analyse der Endzustände	11
2.4	<i>target current spectroscopy</i>	14
3	Unordnungsphänomene	17
3.1	Interkalation in Schichtkristallen	17
3.2	Methode 1: <i>virtual crystal approximation</i>	18
3.3	Methode 2: Superzellen-Ansatz	19
3.4	Ergebnisse	19
4	AFC und Gesamtenergie	25
4.1	Elektronische Struktur	25
4.1.1	Dichtefunktionaltheorie	26
4.1.2	Die Basis: Von APW bis ELAPW- kp	27
4.1.3	Das Potential: AFC	28
4.1.4	Elektronische Observable	32
4.2	Gesamtenergie	34
4.2.1	Nullpunktsunabhängigkeit	35
4.3	Gesamtenergie in AFC	37
4.3.1	Madelung-Energie E_{nn}	38
4.3.2	Hartree- und Elektron-Kern-Energie	39
4.3.3	Austausch-Korrelations-Funktional	40
4.3.4	Variationelle Formulierung der Gesamtenergie	43
4.3.5	<i>core</i> -Selbstkonsistenz	45
4.4	Geometrische Observable	47
4.4.1	Gitterkonstante und <i>bulk modulus</i>	47
4.4.2	Elastischer Tensor	50
4.4.3	Anharmonische Effekte	51
4.5	Konvergenz und Genauigkeit	53

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
4.5.1 Basis, Bloch-Vektoren und ebene Wellen	53
4.5.2 Vergleich mit dem Experiment	55
5 Ein neuer Schichtkristall	58
5.1 Kristallstruktur	58
5.2 Chemische Bindung	59
5.3 Optische Eigenschaften	61
5.4 Quasi-Zweidimensionalität	64
5.5 Symmetriebrechung	67
5.6 Interkalation	70
6 Diffusion und Quantensiebe: Cetineite	72
6.1 Nullpunktsschwingungen in Wasser	73
6.2 Diffusion von Edelgasen in den Cetineitröhren	75
6.3 Überlegungen zu Wasser in den Röhren	81
6.4 Gitterkonstante der Cetineite	83
7 Zusammenfassung und Ausblick	85
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	86
Literaturverzeichnis	89

Kapitel 1

Einleitung

Materie baut sich aus Atomkernen und Elektronen auf. Die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen ihnen bestimmt nahezu all ihre Eigenschaften, die elektronischen wie z.B. Farbe oder Widerstand sowie die mechanischen wie z.B. Gewicht oder Härte.

Wie kann man nun allein aus der Ladung der Atomkerne, also aus nur einer Zahl pro beteiligtem Element, die Komplexität der Natur ableiten?

Die Antwort darauf gibt die Quantenmechanik: Man löse die Schrödinger-Gleichung. Diese Gleichung führt uns in einen Raum unendlicher Dimension und zu einem Kristall aus 10^{23} Teilchen. Wir sind also zweifach gezwungen, Näherungen einzuführen. Die Dichtefunktionaltheorie gibt uns Theoreme an die Hand, das Problem auf nur ein einzelnes Teilchen zu reduzieren, und die Lokale-Dichte-Näherung erlaubt, dies auch numerisch umzusetzen. Die geschickte Wahl eines endlichen Teilraumes (einer Basis) ermöglicht es, den Grundzustand im unendlichen Hilbert-Raum zu approximieren. Liegt der wahre Grundzustand nahe an unserem Teilraum, haben wir eine gute Beschreibung der Elektronen gefunden. Mathematisch ist die Beschreibung durch die Wellenfunktion gegeben. Die Erwartungswerte quantenmechanischer Operatoren bestimmen aus ihr die beobachtbaren Größen.

Zur Berechnung technologisch interessanter Materialien gibt es Verfahren, mit denen die elektronischen und optischen Eigenschaften von komplexen Festkörpern bestimmt werden können. Die zentrale Größe ist die Bandstruktur. In ihr werden die quantisierten Energien der Elektronen über die Quantenzahl, dem Bloch-Vektor, aufgetragen. Als Eingabe benötigen wir nur die Ordnungszahlen der beteiligten Elemente und die Symmetrie der Einheitszelle – eine *ab initio*-Methode also. Aus der Dichtefunktionaltheorie wissen wir, dass wir dazu die Kohn-Sham-Gleichungen lösen müssen. Diese bestehen aus einer Schrödinger-artigen Eigenwertgleichung und der Formel für das Potential. Beide müssen selbstkonsistent gelöst werden.

Bei der Berechnung der elektrischen und optischen Größen komplexer Materialien [1] hat sich die Basis ELAPW-kp (*extended linearized augmented plane*

waves, \mathbf{k} : Wellenvektor, \mathbf{p} : Impulsoperator) als effizient erwiesen. Das Potential wird in der AFC-Methode (*augmented Fourier components*) in einer gemischten Darstellung aus ebenen Wellen und radialen Funktionen aufgestellt.

Im Vorfeld beschäftige ich mich mit Themen, die in einfachen Modellen die Grenzen der Dichtefunktionaltheorie analysieren. Das Konzept dafür ist die Selbstenergie, die in Kapitel 2 die Dämpfung von Streuzuständen in der Spektroskopie beschreibt. Um lokale Effekte in der Dämpfung zu berücksichtigen, stelle ich ein Modell einer ortsabhängigen, imaginären Selbstenergie vor. In der Beschreibung von Streuexperimenten mit Elektronen wurden bisher die Verluste in einem einfachen heuristischen Modell berechnet.

In Kapitel 3 untersuche ich den Einfluss der Interkalation in den hexagonalen Übergangsmetallchalkogeniden. Dazu ist die Beschreibung der Unordnung in Festkörpern nötig, die ich in zwei komplementären Ansätzen angehe. In dem ersten Ansatz liefert eine statistischen Theorie eine Selbstenergie. Die *virtual crystal approximation* beschreibt die Unordnung gut, gibt aber die lokale elektronische Struktur ungenau wider. Im Gegensatz dazu kann die Superzellennäherung die lokalen Verhältnisse gut bestimmen, geht aber von einer Überstruktur aus.

In dieser Arbeit sollen Berechnungen zur geometrischen Struktur und zu thermischen Eigenschaften komplexer Festkörper vorgestellt werden. Es ist also nötig, Formeln für die Gesamtenergie herzuleiten und aus ihr die mechanischen Observablen zu entwickeln.

Ich erläutere dazu in Kapitel 4 die Grundlagen der verwendeten Bandstrukturmethode. Die Bandenergie, die aus einer Integration der Energiebänder über die Brillouin-Zone entsteht, erlaubt es, die kinetische Energie der Elektronen zu berechnen. Ihre potentielle Energie kann aus der selbstkonsistenten Dichte gewonnen werden. Zusammen ergeben beide Terme die Gesamtenergie. Ich vernachlässige die kinetische Energie der Kerne, da die Masse der Atomkerne viel größer ist als die der Elektronen und somit die Bewegung viel langsamer verläuft. Eine kurze Betrachtung ist aber der Nullpunktsschwingung des Wasserstoffs in molekularem Wasser gewidmet.

Die Abhängigkeit der Gesamtenergie von den Positionen der Kerne liefert eine Potentiallandschaft, in der wir die Bewegung der Atomkerne klassisch beschreiben. Die Minima der Energie betrachten wir als die Gleichgewichtslagen und aus der quadratische Entwicklung um die Minima gewinnen wir elastische und phononische Eigenschaften. Der anharmonischen Bereich lässt z.B. die Berechnung der Bindungsenergie oder Diffusionsenergie zu. Einfache Beispiele wie Kupfer und Silizium veranschaulichen den Formalismus und ermöglichen ein intensives Studium der Konvergenzeigenschaften.

Schließlich werden auch komplexere Materialien vorgestellt. Kapitel 5 behandelt eine neue Klasse schichtförmiger Substanzen am Beispiel KCu_2Se_2 . Diese Verbindung zeigt eine leichte orthorhombische Verzerrung gegenüber der erwarteten tetragonalen Symmetrie, deren Mechanismus ich untersuche. Außerdem betrachte ich Bindungsverhältnisse der Substanz und die optischen und elektrischen

Eigenschaften, um sie mit der Klasse der Übergangsmetalldichalkogenide zu vergleichen.

Eine zweite Anwendung ist die Diffusion in Cetineiten – einer neuen Klasse nanoporöser und halbleitender Kristalle.[2] Sie sollen auf ihre Anwendbarkeit als Molekularsieb untersucht werden. Dazu werde ich die Diffusionsbarrieren von Edelgasen durch die Röhrenstruktur berechnen und Quanteneffekte bei der Diffusion von Wasser diskutieren. Die Gitterkonstante kann durch die chemische Zusammensetzung verändert werden, wodurch sich auch die elektronischen Eigenschaften variieren lassen. Dies zeige ich in Kapitel 6.

Kapitel 7 schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse, die aus der Anwendung der entwickelten Theorie folgen.

Kapitel 2

Endzustände der Photoemissionsspektroskopie

2.1 Vorbemerkung: Vergleiche mit Experimenten

In meiner Arbeit werde ich viele elektronische und strukturelle Eigenschaften von Festkörpern berechnen. Um die gewonnenen Größen an der Natur zu überprüfen, werde ich sie immer wieder mit Experimenten vergleichen.

Mechanische Eigenschaften

Die Geometrie der Kristalle bestimmt man mit der Röntgen-Struktur-Analyse. Dazu wird Licht mit einer Wellenlänge, die kürzer als die atomaren Abstände ist, auf einen Kristall geworfen. Aus den Richtungen der reflektierten Strahlen errechnet man die Positionen der Atome. Diese Methode ist einfach interpretierbar und liefert sehr genaue Gitterkonstanten und atomare Positionen, die **direkt** mit den theoretisch berechneten verglichen werden können. Studiert man das Verhalten der Materie unter Druck oder mechanischen Verspannungen, so ergeben sich die elastischen Konstanten, von denen ich einige berechnen werde.

Elektronische Eigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften zu überprüfen, ist viel komplexer. Auf theoretischer Seite steht hier die Bandstruktur an erster Stelle. Experimentell liefert die winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie die beste Vergleichsmöglichkeit. Hier wird Licht in einen Kristall eingestrahlt, um Elektronen herauszulösen, deren Geschwindigkeitsvektor im Vakuum detektiert wird.

Selbst wenn man von den theoretischen Schwierigkeiten der Dichtefunktionaltheorie absieht, so ist die Interpretation eines Photoelektronenspektrums nicht einfach. Die Bandstruktur beschreibt nur die Elektronen in ihrem Grundzustand.

Der Anregungsprozess und der Weg der Elektronen aus dem Kristall heraus, lassen nur einen **indirekten** Vergleich zwischen theoretischer Bandstruktur und experimentellem Spektrum zu. Die Bewegung der Elektronen - insbesondere der Wechselwirkung mit den Kristallelektronen - auf ihrem Weg aus dem Kristall sind sehr komplex. Ich werde dieses am Beispiel der Dämpfung der Endzustände demonstrieren. Dazu führe ich ein ortsabhängiges Modell der Verluste ein und diskutiere die Auswirkung auf die Austrittstiefe der Photoemission.

2.2 Modell zur Dämpfung der Endzustände

Um in einem naiven Bild Bandstruktur und Spektren der winkelaufgelösten Photoemission ARUPS (*angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy*) zu vergleichen, werden die energetischen Lagen der Maxima in den experimentellen Spektren als Bandstruktur gedeutet.

Aber diese Interpretation vernachlässigt zum einen die Auswahlregeln, die durch die Matrixelemente (s. Gl. 2.1) gegeben werden und zum anderen beeinflusst der Endzustand das Spektrum. Das Elektron wird beim Verlassen des Festkörpers gestreut, und es kann an verschiedenen Orten den Festkörper unterschiedlich gut verlassen (s. z.B. [3]).

Der Photostrom j lässt sich im Einstufenmodell als kohärenter Prozess mit einer Art *Fermi's golden rule* beschreiben:

$$j \propto |\langle \Phi_{\text{LEED}}^* | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \Psi_{\text{in}} \rangle|^2. \quad (2.1)$$

Dabei ist \mathbf{A} das Lichtfeld, \mathbf{p} der Impulsoperator und Ψ_{in} der Anfangszustand, der sich aus der Bandstruktur ergibt. Φ_{LEED}^* bezeichnet den Endzustand, der mathematisch als ein komplex-konjugierter bzw. zeitinvertierter LEED-Zustand (*low energy electron diffraction*) aufgefasst wird. Es schließt sich jetzt die Betrachtung der verwendeten Numerik und die Vorstellung des optischen Potential an. Abschließend werde ich den Endzustand hinsichtlich seiner Austrittstiefe und seines Impulses analysieren und mit dem TCS-Experiment (*target current spectroscopy*) vergleichen.[4]

Zur Beschreibung der Methode [5] stelle ich kurz das verwendete Potential, die Randbedingungen und die Basis zur Lösung des Randwertproblems dar. Für den reellen Anteil des Potentials wird ein empirisches Pseudopotential verwendet, dessen Übergang ins Vakuum durch ein Bildladungspotential beschrieben wird (s. Abb. 2.1). Durch die Berücksichtigung der Rekonstruktion wird eine realistische Beschreibung der Oberfläche erreicht. Das Potential ist glatt genug, um effizient durch Laue-Funktionen dargestellt zu werden. Diese Funktionen erstrecken sich in Richtung parallel zur Oberfläche als ebene Wellen mit Wellenvektor $\mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\parallel}$. In der senkrechten z -Richtung sind sie auf einem feinen Raster im Ortsraum lokalisiert:

$$\varphi_{z, \mathbf{G}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z') = \delta(z - z') e^{i(\mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}.$$

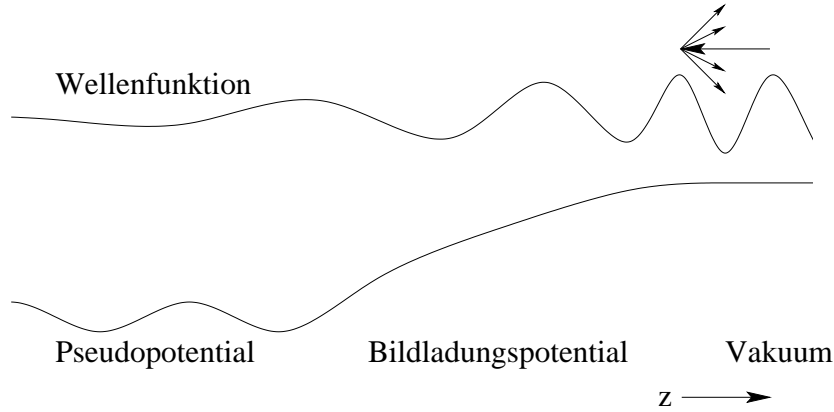


Abbildung 2.1: Schema des Potentials und der Wellenfunktion für Streuzustände

Der LEED-Zustand wird nach den Laue-Funktionen entwickelt:

$$\Phi_{\text{LEED}} = \sum_{z, \mathbf{G}_{\parallel}} \Phi_{\text{LEED}}(z, \mathbf{G}_{\parallel}) \varphi_{z, \mathbf{G}_{\parallel}}$$

Die Randbedingung parallel zur Oberfläche ist durch die Periodizität gegeben, die den Bloch-Ansatz der Laue-Funktionen rechtfertigt. Tief im Festkörper klingt die Wellenfunktion ab und fällt auf Null. Im Vakuum darf nur eine Welle $\exp[i\kappa z + i\mathbf{k}_{\parallel} \mathbf{r}_{\parallel}]$ mit vorgegebenem Impuls \mathbf{k}_{\parallel} und Energie E einlaufen.

$$\kappa = \sqrt{E - \mathbf{k}_{\parallel}^2}$$

errechnet sich dann aus der Energie E des Elektrons. Da auch im Experiment nur eine Welle eingestrahlt wird, lässt sich so die LEED-Asymptotik beschreiben. Für jeden reziproken Gittervektor \mathbf{G}_{\parallel} kann eine Welle der Form $\exp[-i\kappa \mathbf{G}_{\parallel} z + i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}) \mathbf{r}_{\parallel}]$ mit der Amplitude $\Phi_{\mathbf{G}_{\parallel}}^{-}$ zurückgestreut werden. Diese Randbedingung implementiere ich durch die *quantum transmitting boundary method* [6, 7]:

$$\Phi_{\text{LEED}}(z, \mathbf{G}_{\parallel}) = \begin{cases} e^{i\kappa z} + \Phi_0^{-} e^{-i\kappa z} & \text{für } \mathbf{G}_{\parallel} = 0 \\ \Phi_{\mathbf{G}_{\parallel}}^{-} e^{-i\kappa \mathbf{G}_{\parallel} z} & \text{für } \mathbf{G}_{\parallel} \neq 0 \end{cases} .$$

Diese Gleichung gilt für alle z im Vakuum. Indem ich sie auf zwei Punkte z und $z - h$ im Vakuum anwende, erhalte ich eine Formel für die unbekanntenen Amplituden $\Phi_{\mathbf{G}_{\parallel}}^{-}$ der rückgestreuten Wellen:

$$\Phi_{\mathbf{G}_{\parallel}}^{-} = \frac{\Phi_{\text{LEED}}(z, \mathbf{G}_{\parallel}) - \Phi_{\text{LEED}}(z - h, \mathbf{G}_{\parallel}) e^{i\kappa h}}{(1 - e^{2i\kappa h}) e^{-i\kappa \mathbf{G}_{\parallel} z}} .$$

Ich beschreibe ein Modell für die Dämpfung der Elektronen, die in einen Kristall eindringen (LEED, TCS) bzw. ihn verlassen (Photoemission), um eine

realistische Abschätzung der Oberflächenempfindlichkeit dieser Experimente zu erhalten.[8] Viele Methoden zur Berechnung von LEED-Spektren verwenden ein optisches Potential im Hamiltonian, das rein imaginär ist und damit die Verluste beschreibt. Dieses Potential hängt meist nur von der Energie ab und beschreibt so die Verluste durch Plasmaanregungen. Die räumliche Variation der Elektronendichte wird jedoch vernachlässigt. Ich schlage ein Modell vor, das auch die Inhomogenität des Kristalls in der Dämpfung berücksichtigt. Es macht einen Unterschied, ob die Elektronen den Kristall durch Kanäle mit geringer Elektronendichte verlassen, oder ob hohe Endzustandsdichte mit hoher Kristalldichte zusammenfällt. Z.B. postulierte Bartoš den so genannten *Channeling*-Effekt in Kupfer.[9] Das Bild der fast-freien Elektronen sagt voraus, dass der elektronische

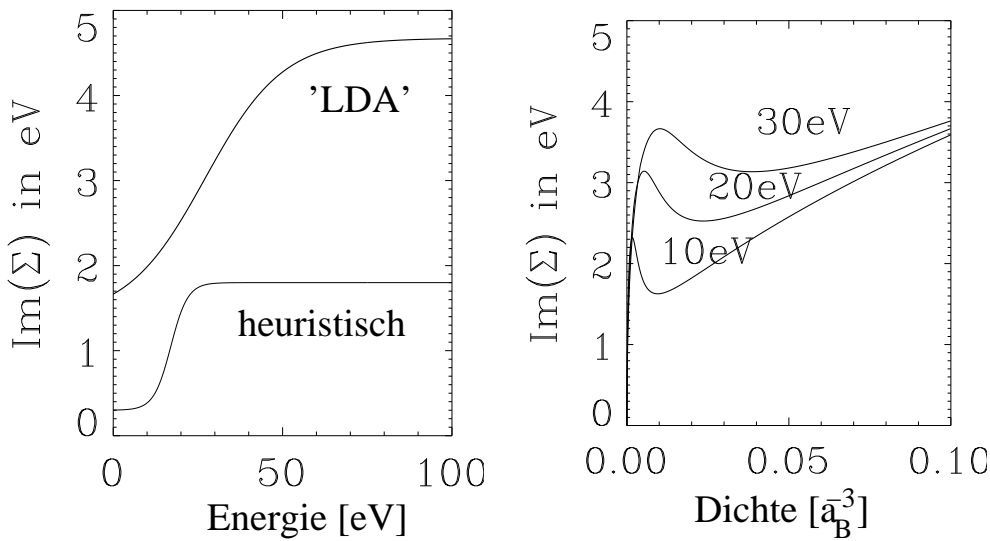


Abbildung 2.2: Energieabhängigkeit des optischen Potentials. Links: Vergleich des heuristischen Modells mit dem 'LDA'-Modell; rechts: Dichteabhängigkeit des 'LDA'-Modells

Zustand unter- und oberhalb einer Bandlücke seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit ändert. Der energetisch niedrigere Zustand ist im Potentialminimum konzentriert, der höhere auf dem Maximum.¹ Wenn also die Bragg-Reflexionsbedingung erfüllt ist, wechselt der Zustand seinen Charakter von Lokalisierung auf den kristallinen Schichten zum Zwischenraum. Dort sind weniger Kristallelektronen, daher sollte oberhalb der Bragg-Bedingung eine geringere Dämpfung auftreten.

¹Ich nehme als einfaches Beispiel ein Potential der Form $U \cos Kx$ als Störung gegenüber dem Vakuumproblem an. Nach [10] liefert die Störungsrechnung bei $k = K/2$ die Energien $\hbar^2/(2m)K^2 + U/2$ und $\hbar^2/(2m)K^2 - U/2$. Für die dazugehörigen Wellenfunktionen gilt: $|\Psi(x)|^2 \propto (\cos K/2x)^2$ bzw. $|\Psi(x)|^2 \propto (\sin K/2x)^2$. Die Wellenfunktion mit der höheren Energie hat ihr Maximum auf den Potentialbergen, die mit der niedrigeren Energie in den Tälern.

Um diesen Effekt an konkreten Substanzen zu untersuchen, stelle ich ein Modell zur Ortsabhängigkeit der Dämpfung vor: eine Lokale-Dichte-Näherung für den Imaginärteil der Selbstenergie [11]. Ich gewinne sie durch Parametrisierung der Selbstenergie Σ für das homogene Elektronengas [12]:

$$\text{Im}(\Sigma(E)) = \frac{a}{1 + e^{-\frac{E-\omega_p}{E_f}}} + d$$

mit

$$E_f = 13.6 \frac{3.6831}{r_s^2}, \text{ Fermi-Energie des } jellium$$

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})}}, \text{ Dichteparameter}$$

$$\omega_p = 13.6 \sqrt{\frac{12}{r_s^3}} + E_f, \text{ Plasma-Frequenz des } jellium$$

$$a = \max\left((0.31r_s - 0.24)E_f - d, 0\right), d = 0.12E_f, \text{ Fitresultate.}$$

Der linke Teil der Abb. 2.2 zeigt den Verlauf des optischen Potentials in Abhängigkeit von der Energie. Zum Vergleich ist das heuristische Modell $\text{Im}(\Sigma) = c_1/(1 + \exp(-(E - \omega_p)/c_2)) + c_3$ dargestellt, in dem die Konstanten c_i und ω_p nicht von der Dichte abhängen. In beiden Modellen zeigt die Selbstenergie einen steilen Anstieg an der Plasmafrequenz, da die Verluste Plasmonenanregungen zugeschrieben werden.² Bei dem neuen Modell ist der Übergang weicher, und das optische Potential ist deutlich größer. Der rechte Teil der Abb. 2.2 verdeutlicht die Abhängigkeit von der Grundzustandsdichte und der Energie. Der nicht-monotone Verlauf lässt vermuten, dass aus hoher Dichte nicht unbedingt hohe Absorption folgt.

2.3 Analyse der Endzustände

In diesem Kapitel betrachte ich das Beispiel der Photoemission an der GaAs(110)-Oberfläche. Insbesondere analysiere ich den Einfluss des optischen Potentials auf die Oberflächensensitivität.

Die Abbildung 2.3 zeigt im oberen Teil das optische Potential im Ortsraum.³ Ich verwende zwei Varianten. In der einen verwende ich nur die Valenzelektronendichte, in der anderen die volle Dichte inklusive der *core*-Dichte. Die Dämpfung im *core*-Bereich ist sehr klein, da die große Dichte eine hohe 'lokale Fermi-Energie'

²In dem neuen Modell hängt die Plasmafrequenz vom Ort ab, da sie aus der lokalen Dichte berechnet wird.

³Werden die *core*-Elektronen mit einbezogen, ist das Modell gegenüber der Abb. 2.2 leicht modifiziert worden, um die Asymptotik der Selbstenergie bei hohen Dichten zu beschreiben.

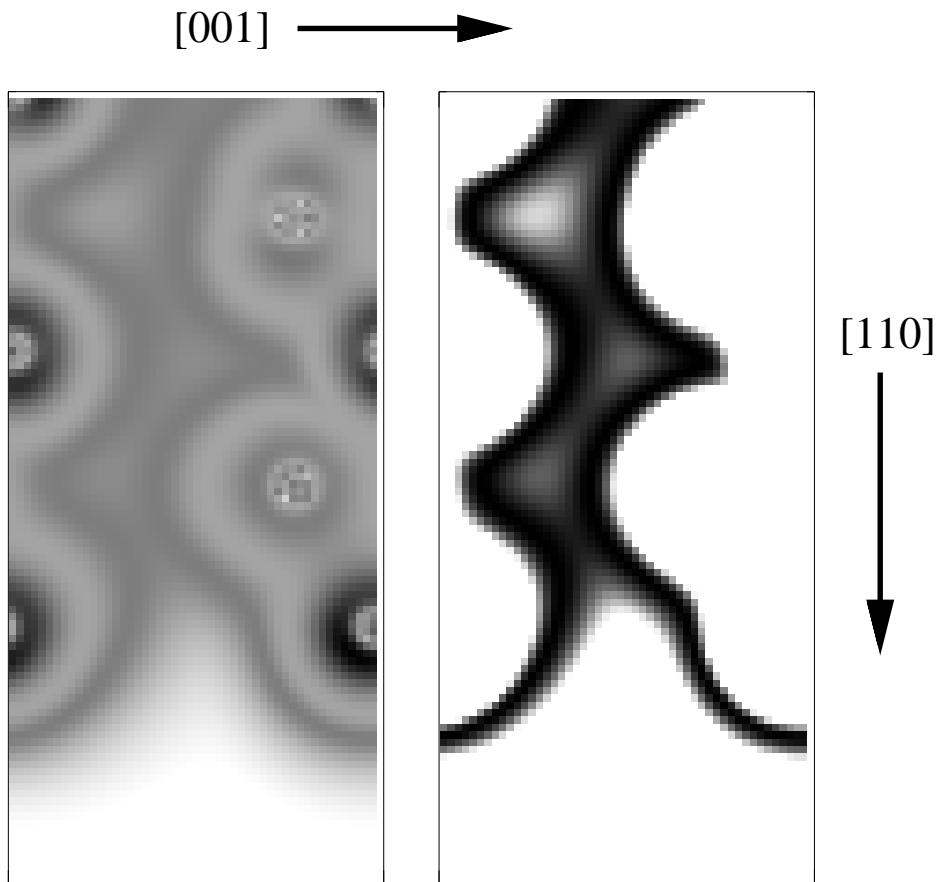


Abbildung 2.3: Imaginärteil der Selbstenergie für die GaAs(110)-Oberfläche bei 10 eV in der $(1\bar{1}0)$ Ebene im Ortsraum. Links: unter Verwendung der reinen Valenzelektronendichte. Rechts: unter Einbeziehung der *core*-Dichte. Die hellen Regionen entsprechen niedrigem $|\text{Im}\Sigma|$.

erzeugt. Das zeigt, dass im Wesentlichen die Valenzelektronen die Dämpfung erzeugen, in Übereinstimmung damit, dass die Energie zu klein ist, um die *core*-Elektronen in unbesetzte Zustände anzuregen. Das Modell der alleinigen Verwendung der Valenzdichte scheint das physikalisch sinnvollere zu sein, zumal Abb. 2.3 zeigt, dass bei Berücksichtigung der *core*-Elektronen die Dämpfung auf den Atomen unphysikalisch klein ist.

Zur Analyse approximiere ich die Dichte im Festkörper durch eine Exponentialfunktion. In Abb. 2.4 betrachte ich die charakteristische Abklingkonstante als Austrittstiefe der Photoelektronen. Die Kurve spiegelt den groben Verlauf der 'universellen Austrittstiefenkurve' wider: Bei niedriger Energie ist die Dämpfung gering, da noch keine Plasmonen angeregt werden können. In der Umgebung der Plasmafrequenz hat die Austrittstiefe ein Minimum. Bei hoher Energie sorgt dann

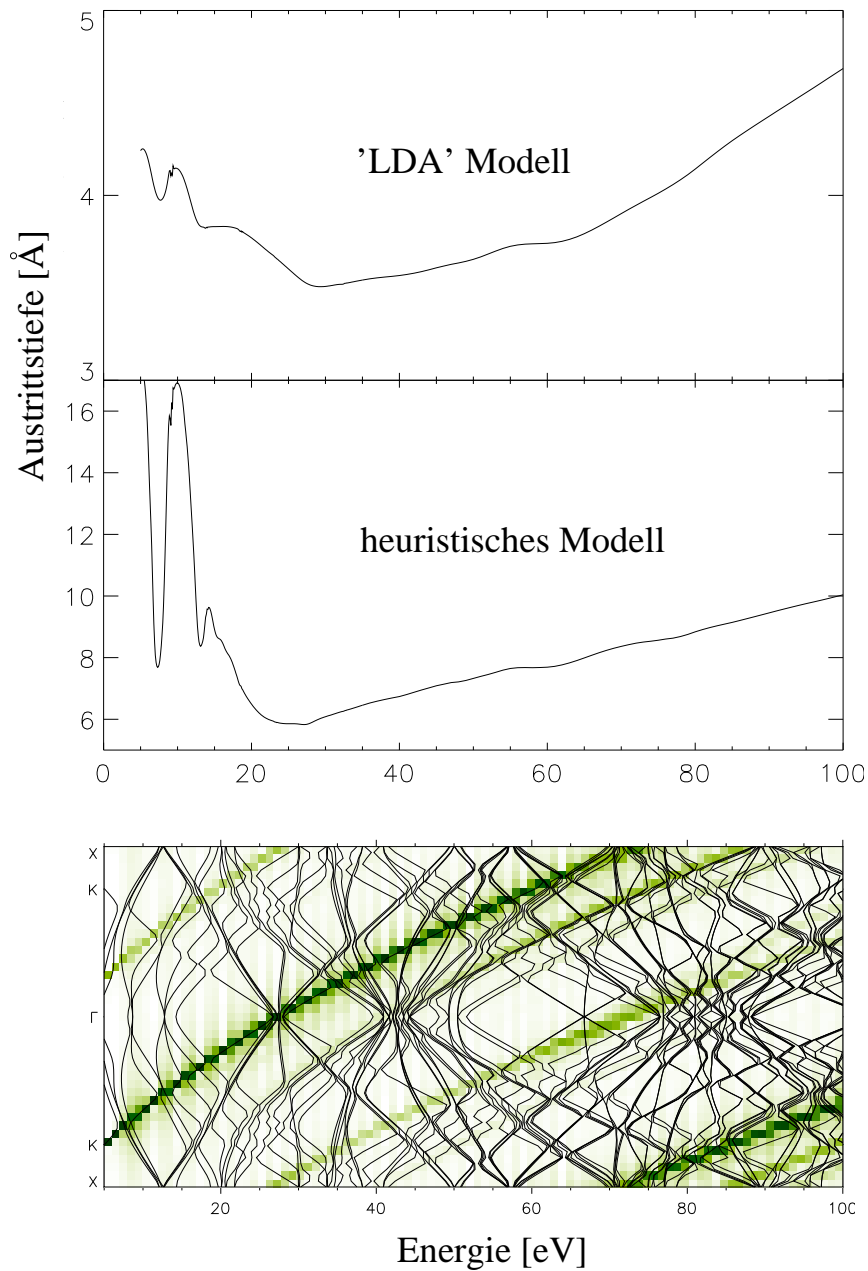


Abbildung 2.4: Austrittstiefe der Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie für die relaxierte GaAs(110)-Oberfläche. Oben: 'LDA'-Modell. In der Mitte: heuristisches Modell. Unten: Volumenbandstruktur (Linien) und Fourier-Komponenten der Endzustände (Färbung). Der Weg Γ KX verläuft senkrecht zur Oberfläche.

die hohe Geschwindigkeit der Elektronen wieder für eine große Austrittstiefe. Das Kristallpotential zeigt jedoch bei niedriger Energie charakteristische Einflüsse, denn in den Bandlücken kann der Endzustand nicht an Volumenbänder ankoppeln und hat dort eine geringe Austrittstiefe. Im Bereich höherer Energie (bei ca. 75 eV) zeigt das 'LDA'-Modell die erwarteten Schwankungen in der Austrittstiefe, die mit dem Durchtreten des Bandes durch den Zonenrand zusammenhängen (siehe oberer Teil von Abb. 2.4). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit verlagert sich von der *interstitial*-Region auf die atomaren Lagen. Die Inhomogenität des optischen Potentials verursacht geringe Schwankungen in der Dämpfung und damit in der Austrittstiefe. Der untere Teil der Abb. 2.4 zeigt die Fourier-Analyse des Endzustands im Festkörper. Zum Vergleich ist eine Volumenbandstruktur unterlegt. Man erkennt sehr klar das Band, an das der Endzustand ankoppelt. Die Lücken in diesem Band führen zu einer drastischen Änderung in der Austrittstiefe. Im Wesentlichen zeigt der Endzustand einen parabelförmigen Verlauf, trotzdem sind signifikante Abweichungen sichtbar. Der Imaginärteil des Potentials sorgt für die Verbreiterung der Bänder als Folge von Lebensdauereffekten. Das reelle Potential ist die Ursache für die Entstehung von Nebenbändern, die der Lokalisierung des Endzustands Rechnung tragen.

2.4 *target current spectroscopy*

An dieser Stelle vergleiche ich die Endzustände mit dem Experiment. Die Berechnung von Photoemissionsspektren ist ein sehr indirekter Vergleich, da die Matrixelemente und die Anfangszustände wichtig sind. Es ist näher liegend, TCS-Ströme zu berechnen, die sich direkt aus den Endzuständen ableiten lassen. Bild 2.5 zeigt eine Winkelserie von TCS-Spektren. Ein Kristall wird mit Elektronen einer gegebenen Energie unter einem festen Winkel beschossen und der durch die Probe abfließende Strom gemessen. Dieses Experiment liefert Aufschlüsse über die elektronische Struktur oberhalb der Fermi-Energie. So werden die Spektren von den beiden Bandlücken der Volumenbandstruktur dominiert (vergl. Abb. 2.4). Wenn das einfallende Elektron an kein Volumenband ankoppeln kann, wird das Elektron zum größten Teil reflektiert und der Strom nimmt ab.

In der Theorie bestimmt man den TCS-Strom, indem man von dem einfallenden Strom den reflektierten abzieht. Dieser ergibt sich als Summe über die Amplitudenquadrate der auslaufenden Wellen. Für den linken Teil der Abbildung 2.5 wurde das heuristische optische Potential benutzt, für den rechten das neue 'LDA'-Modell. Zum Vergleich befindet sich darunter ein experimentelles Spektrum. In derselben Graphik zeigt die durchgezogene Kurve eine KKR-Rechnung (Korringa-Kohn-Rostoker).[13, 14] Dort wird ein volles singuläres Potential verwendet und die Dämpfung in dem heuristischen Ansatz beschrieben.

Es zeigt sich, dass die Wahl des optischen Potentials einen großen Einfluss auf die relativen Intensitäten der *peaks* in den Spektren hat. Das Pseudopotential be-

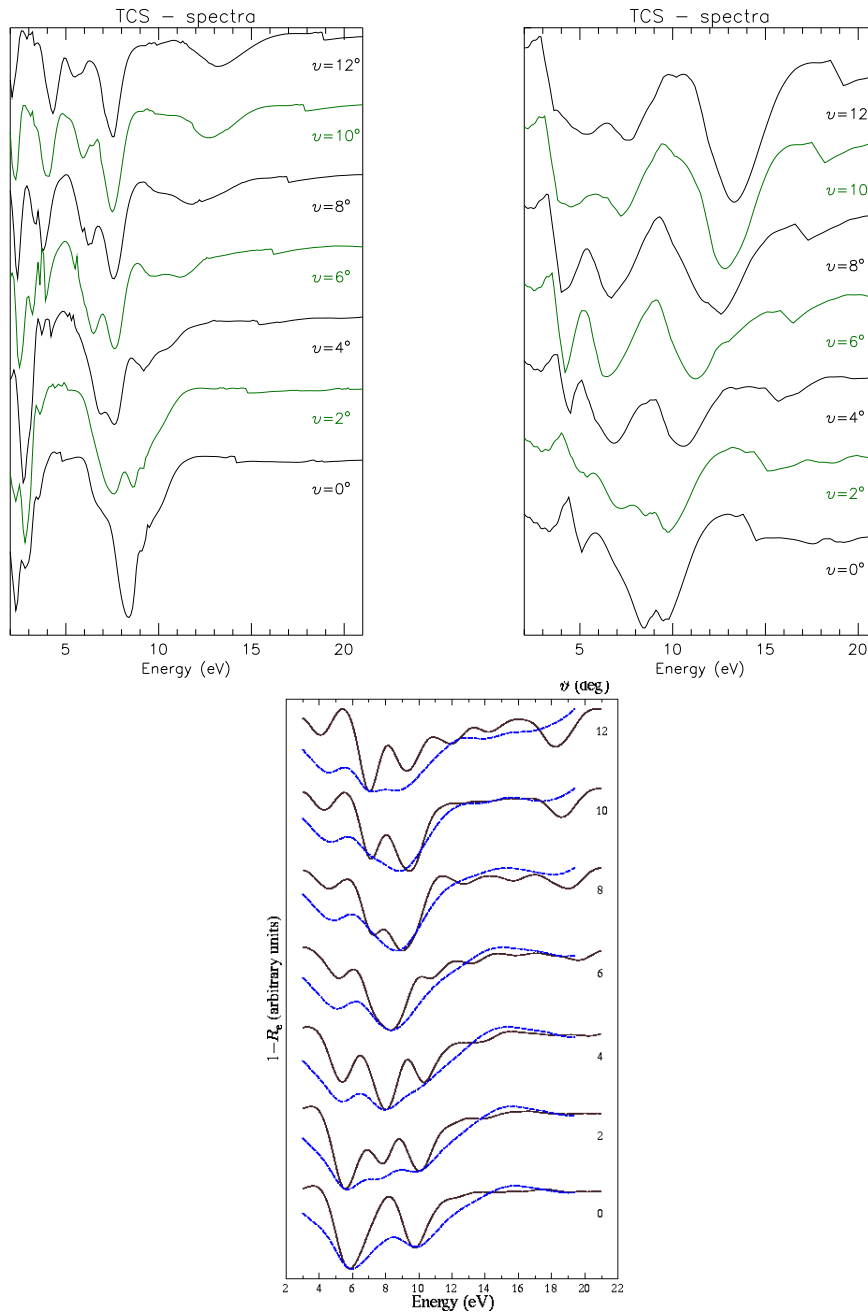


Abbildung 2.5: *target current spectra* (TCS) für verschiedene Winkel der GaAs(110)-Oberfläche. Oben links: heuristisches Modell; oben rechts: 'LDA'-Modell; unten: Experiment (gestrichelt) und KKR-Methode (durchgezogene Linie).

schreibt aber die *peak*-Lagen schlecht, wie der Vergleich mit der KKR-Rechnung und dem Experiment zeigt.⁴ Die experimentellen Strukturen sind viel glatter als die Rechnungen mit dem heuristischen optischen Potential vorhersagen. Vergleicht man in der Abbildung das obere rechte und linke Spektrum, sieht man dass die *peaks* in dem 'LDA'-Modell breiter und weicher werden.

⁴Numerische Instabilitäten verursachen Sprünge in den Spektren, wenn Energie und Winkel neue Bragg-Reflexe erlauben.

Kapitel 3

Unordnungsphänomene

3.1 Interkalation in Schichtkristallen

Als wichtige Beispielsubstanzen habe ich für diese Arbeit die schichtförmigen Kristalle gewählt. Dieses Kapitel behandelt die Klasse der hexagonalen Übergangsmetallchalkogenide, während in Kapitel 5 eine neue Klasse schichtförmiger Substanzen vorgestellt wird. Die Schichtkristalle haben wichtige technologische Anwendungen, die von Solarzellen über Batterien bis zu Schmiermitteln reichen. Aber auch für die Grundlagenforschung sind sie interessant, weisen sie doch einen Übergang von Zwei- zu Dreidimensionalität in Verbindung mit der Interkalation von Atomen oder Molekülen auf. Durch die Auswahl von Wirtsgitter und Inter-

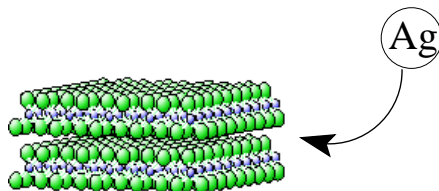


Abbildung 3.1: Schema der Silber-Interkalation in TiS_2

kalaten lassen sich die Materialeigenschaften steuern. So eröffnet sich ein weites Feld von Forschungen:

- Ladungsdichtewellen [15]
- Halbleiter über Halbmetalle bis Supraleiter [16]
- Nanodrahtwachstum [17]
- Misfitverbindungen [18]

- saubere Oberfläche als Substrat

Da sich in Kiel eine Forschergruppe zu dieser Substanzklasse etabliert hat, spielen sie gerade hier eine besondere Rolle.

Bei der Interkalation treten oft ungeordnete Systeme auf, da nur selten die Ausfüllung der Van-der-Waals-Lücke 100% beträgt. Zur Beschreibung der Unordnung stelle ich zwei verschiedene Ansätze vor.

3.2 Methode 1: *virtual crystal approximation*

Der Einbau von statistisch verteilten Defekten in einem Festkörper bricht die Translationssymmetrie des Kristalls. Damit ist das Bloch-Theorem nicht mehr anwendbar, und wir können uns nicht mehr auf eine einzelne Einheitszelle beschränken. Eine Lösung dieses Problems ist es, ein effektives Medium einzuführen. Mit diesem rechnet man wieder in einer Einheitszelle unter Benutzung der Bloch-Randbedingung. Das Medium ist so zu wählen, dass möglichst alle Eigenschaften des gestörten Kristalls wiedergegeben werden. Im Green-Funktionen-Ansatz benötigen wir dazu die über alle Störstellenkonfigurationen gemittelte Green-Funktion:

$$\langle G^\sigma(E) \rangle_\sigma = \left\langle \frac{1}{E - H^\sigma} \right\rangle_\sigma = \frac{1}{m} \sum_{\sigma=1}^m \frac{1}{E - H^\sigma}.$$

σ soll darin alle Anordnungen von Störstellen durchlaufen. Wir suchen jetzt einen Hamiltonian H_{eff} , dessen Green-Funktion

$$G_{\text{eff}} = \frac{1}{E - H_{\text{eff}}}$$

gerade die gemittelte Green-Funktion liefert:

$$G_{\text{eff}} = \langle G^\sigma(E) \rangle_\sigma.$$

Die einfachste Näherung für das effektive Medium ist der Mittelwert des Potentials (VCA: *virtual crystal approximation*):

$$H_{\text{eff}} = T + \langle V_{\text{Kern}}^\sigma + V_{\text{Core}}^\sigma \rangle_\sigma + V_{\text{Valenz}}(\rho).$$

T bezeichnet darin die kinetische Energie. Die Kernpotentiale V_{Kern}^σ werden über alle Positionen der Störstellen gemittelt, ebenso das Potential der kernnahen Elektronen V_{Core}^σ . Die Dichte ρ der Valenzelektronen wird zusammen mit dem Potential V_{Valenz} selbstkonsistent bestimmt. Dieser Ansatz beinhaltet eine Vielzahl von Näherungen. Die Störstellen müssen zufällig verteilt sein. Die Wechselwirkung zwischen ihnen wird vernachlässigt. Außerdem dürfen sich die Störstellen untereinander nicht zu sehr unterscheiden. Zur Implementation verwende ich den LCAO-Ansatz (*linear combination of atomic-like orbitals*) in der LDA-Näherung

(s. Kap. 4.1.1). In diesem Ansatz werden singuläre Kernpotentiale verwendet. Die Grundlage bildet das Programm von Brodersen zur Berechnung geordneter Substanzen [19, 20], das ich um die VCA erweitert habe. Die Ergebnisse diskutiere ich in Kap. 3.4 im Vergleich mit den Superzellenrechnungen.

3.3 Methode 2: Superzellen-Ansatz

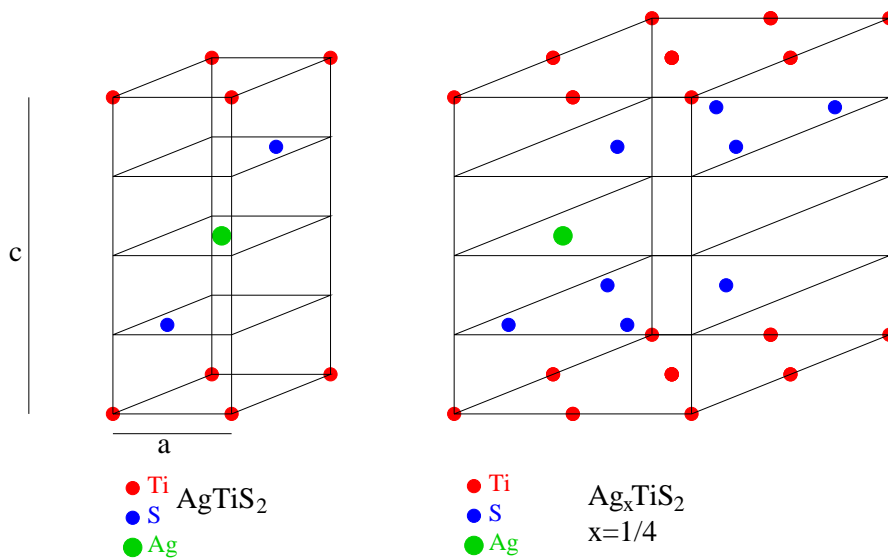


Abbildung 3.2: Verteilung der Atome in der Superzelle der Silber-Interkalation in TiS_2 , links für den Fall vollständiger Interkalation, rechts bei 25% Interkalation.

Da die VCA-Methode nur für unkorrelierte Störstellen (d.h. geringe Defektkonzentration) eine gute Approximation darstellt, verwende ich hier eine weitere, komplementäre Methode: einen Superzellenansatz. Dabei wird eine so große Einheitszelle (die Superzelle) gewählt, dass die Störstellen nicht mehr miteinander wechselwirken. Für diese Rechnungen verwende ich die ELAPW-**kp**-Bandstrukturmethode, die ich in Kap. 4.1 ausführlicher erläutere. In Abb. 3.2 sind die Superzellen für die Silberinterkalation in TiS_2 dargestellt. In dem linken Schema ist die Van-der-Waals-Lücke jeder TiS_2 -Einheitszelle mit Silber besetzt (100% Interkalation) im rechten jede vierte (25% Interkalation). Wenn im Experiment eine Überstruktur vorliegt, ist der Superzellenansatz exakt.

3.4 Ergebnisse

Der VCA-Ansatz hat den Vorteil, dass bei jeder Störstellenkonzentration das Bandstrukturbild noch möglich ist. Abb. 3.3 zeigt die Bandstruktur von Ag_xTiS_2

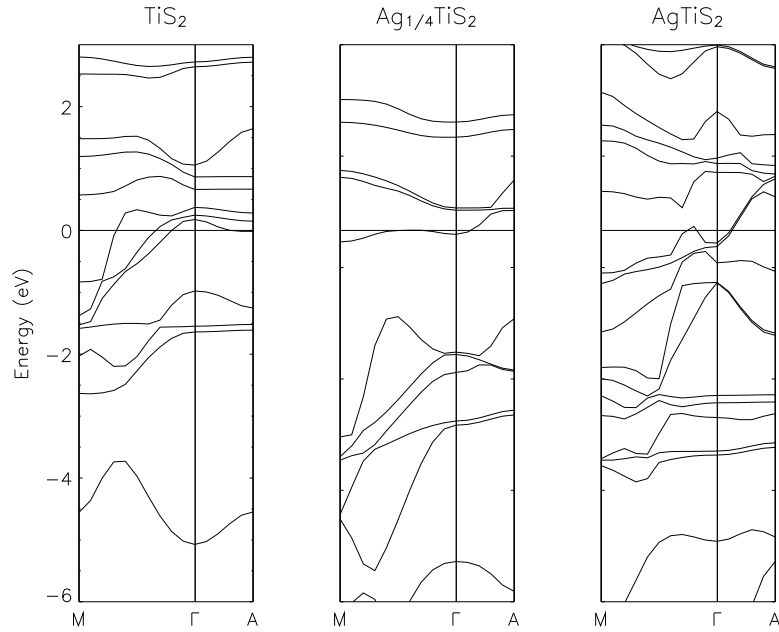


Abbildung 3.3: Bandstrukturen in LCAO-VCA mit wachsender Silber-Interkalation in TiS_2 . Der Weg $\text{M}\Gamma$ liegt in der Ebene der Ti-Schichten, ΓA verläuft senkrecht dazu.

in Abhängigkeit der Silberkonzentration in der Van-der-Waals-Lücke. In der reinen TiS_2 -Bandstruktur sind die Ti $3d$, Ti $4s$ und die S $3p$ Bänder zu sehen, von denen im Wesentlichen die S $3p$ besetzt sind. Die schichtförmige Struktur des Kristalls spiegelt sich in den dispersionslosen Bändern in der ΓA -Richtung wider. Nur die S $3p_z$ abgeleiteten Bänder zeigen Dispersion, die in der LCAO-Methode unterschätzt wird, da das Potential in der Van-der-Waals-Lücke schlecht beschrieben wird (vergl. Abb. 3.4). Erweiterungen wie *offsite*-Funktionen oder ebene Wellen [21] wurden in dieser Version noch nicht benutzt.

Bei schwacher Silber-Interkalation beobachtet man zunächst die Besetzung weiterer Bänder. Zusätzlich mischen sich unter die S $3p$ Bänder die Silber $4d$ Bänder, die jedoch in der VCA schlecht beschrieben werden. Die VCA ist aber nicht in der Lage diese Bänder sinnvoll zu beschreiben. Die Dispersion der Bänder längs ΓA nimmt zu, da das Potential in der Van-der-Waals-Lücke durch das Silber flacher wird.

Bei AgTiS_2 ist die Lage einiger Bänder nicht in guter Übereinstimmung mit der genaueren Bandstruktur in Abb. 3.4, da die LCAO-Basis hier nicht groß genug gewählt ist.

Wegen der beschriebenen Schwierigkeiten des LCAO-Ansatzes und der unzureichenden Beschreibung der Ag $4d$ Bänder in der VCA sind diese Ergebnisse schwer zu interpretieren. Die CPA (*coherent potential approximation*) oder die

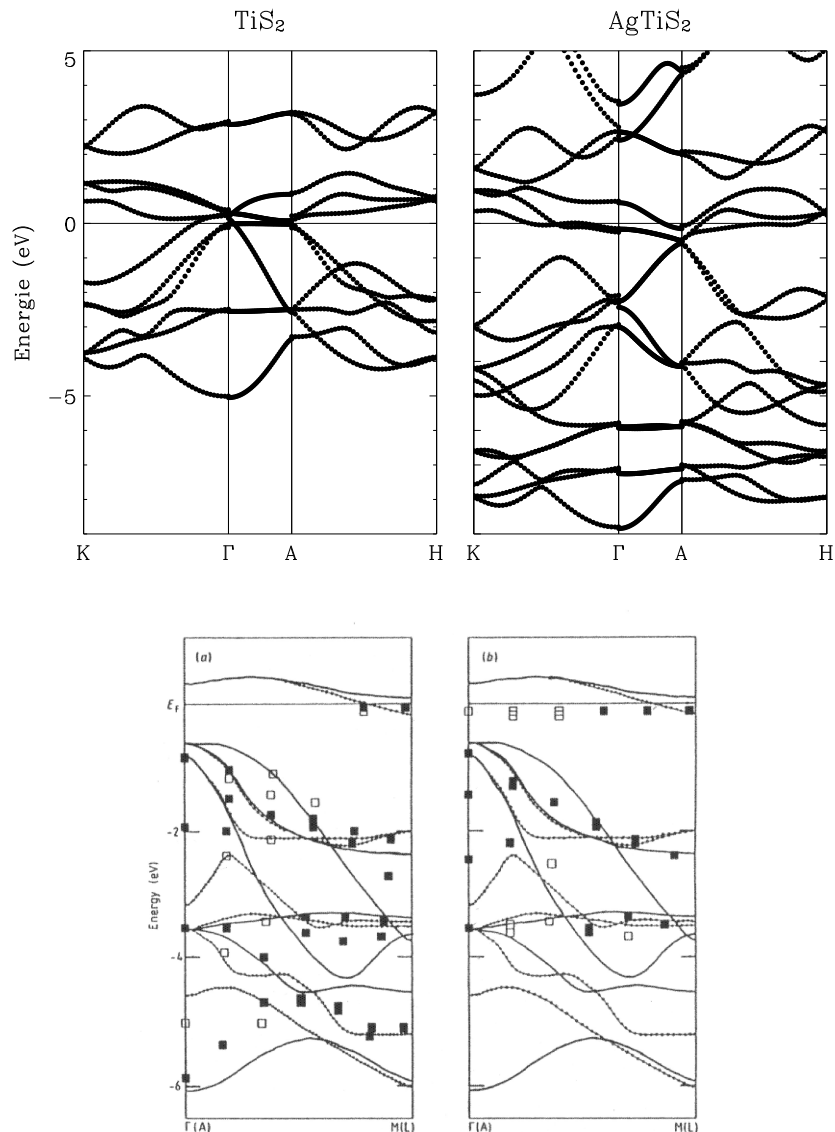


Abbildung 3.4: Oben: Bandstruktur von reinem TiS_2 und vollständig interkaliertem AgTiS_2 mit AFC. Unten: experimentelle Bandstruktur (*peakfitting*) und Theorie (nur reine Substanz) [22]. Jeweils links: reine Substanz; rechts: mit Silber-Interkalation.

ECM (*embedded cluster method*) können die Probleme der VCA beheben, da sie die lokale elektronische Struktur besser beschreiben. Sie sind aber sehr aufwändig und eher für metallische Legierungen geeignet. Deshalb werde ich mich auf den Superzellenansatz konzentrieren.

Die verwendete Bandstrukturmethode (s. Kap. 4.1) ist sehr genau (s. Abb. 3.4). Sowohl das Experiment als auch die Theorie zeigen die Beset-

zung des schwach dispersiven Bandes an der Fermi-Energie in ΓA . Das Photoemissionsexperiment ist nicht in der Lage (vergl. Kap. 2) zwischen der ΓM und der AL Richtung zu unterscheiden, deshalb fällt das *band mapping* schwer. Sowohl das Experiment als auch die AFC-Rechnung bestätigen zwei wesentliche Erkenntnisse aus der VCA-Bandstruktur: Es werden bei Interkalation weitere Bänder besetzt. Das Silberatom gibt sein $5s$ Elektron ab. Beide Methoden stimmen ebenfalls in der Aufweitung der Bänder in ΓA überein, also in der Zunahme der Dispersion. Das Silber in der Van-der-Waals-Lücke flacht also das Potential ab, deshalb nimmt die Dispersion zu. Es wurde hier keine Relaxation der c -Gitterkonstanten berücksichtigt. Diese könnte für einen entgegengesetzten Effekt sorgen, da der Überlapp der Wellenfunktion auf Grund der größeren Abstände der Schichten abnimmt. Die Zustandsdichte ist eine gute Observable bei ungeordneten Substanzen. Wir sind nicht – wie bei der Bandstruktur – mit dem Problem der Rückfaltung in der großen Einheitszelle konfrontiert. Daher habe ich die Zustandsdichte im Superzellenansatz für verschiedene Konzentrationen in Abb. 3.5 berechnet und nach Orbitalen zerlegt (vergl. Kap. 4.1.4), um die Zuordnung zu den einzelnen Atomen zu ermöglichen. In der reinen Substanz besteht das Valenzband aus Hybriden von Ti $3d$ und S $3p$ Orbitalen. Dabei liegt das Gewicht auf den Schwefelzuständen, die fast vollständig besetzt sind. Die Titan $3d$ Zustände sind nur zu einem kleinen Anteil besetzt. Die zwei ΓA -dispersiven Bänder stammen von den p_z Orbitalen des Schwefels, die im unteren Band parallel, im oberen antiparallel, ausgerichtet sind. Die Zustandsdichte hat ein Minimum an der Fermi-Kante. Bei zunehmender Silber-Interkalation kommen nun Ag $4d$ Bänder im unteren Teil des Valenzbereichs dazu. Außerdem verschiebt sich das Minimum in der Zustandsdichte, da weitere Bänder besetzt werden. Die Ag $5s$ Zustandsdichte ist unbesetzt, also ist das Elektron vollständig in die TiS_2 -Schicht übergegangen. Die Ag $4d$ Zustände sind dagegen besetzt, sie hybridisieren teilweise mit den Schwefelorbitalen. Außerdem sorgt das Silber für eine Absenkung des S $3s$ Bandes. Bei einer unvollständigen Interkalation spaltet dieses Band auf.

Abb. 3.6 zeigt die berechnete und gemessene Reflektivität von TiS_2 bzw. $AgTiS_2$. Die *peak*-Lagen und die relativen Intensitäten stimmen zwischen Theorie und Experiment bei TiS_2 gut überein.

Die Interkalation weitet alle Strukturen auf, da die zusätzlichen Silberbänder mehr Übergänge ermöglichen. Ein Unterschied tritt dadurch in der Farbe auf. TiS_2 ist schwarz, da die Reflektivität oberhalb von 0.4 eV bereits stark abfällt. Im Gegensatz dazu sollte $AgTiS_2$ silbrig erscheinen. Die Berechnung der dielektrischen Funktion liefert uns neben den optischen Größen auch die Plasmafrequenz, sie steigt bei Interkalation von 21 eV auf 24 eV.

Von prinzipiellem und technologischem Interesse ist die Veränderung der Leitfähigkeit bei Interkalation (s. Abb. 3.7). Die Anisotropie liefert ein Maß für die Dimensionalität. Die Leitfähigkeit (s. Kap. 4.1.4) parallel zur c -Achse (senkrecht zu den Schichten) erhöht sich um einen Faktor 3 bei Interkalation. In planarer Richtung ändert sie sich fast nicht. Damit fällt die Anisotropie von 5 auf 2.

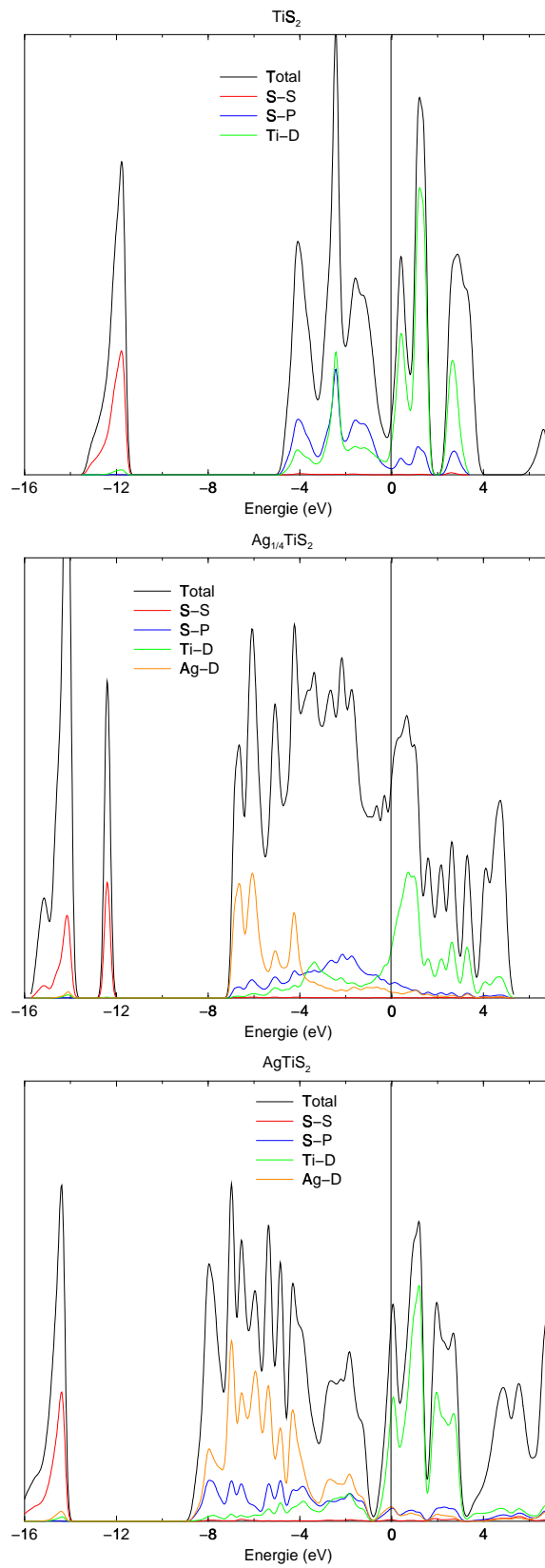


Abbildung 3.5: Orbitalaufgelöste Zustandsdichte von Ag_xTiS_2 für $x=0, \frac{1}{4}$ und 1.

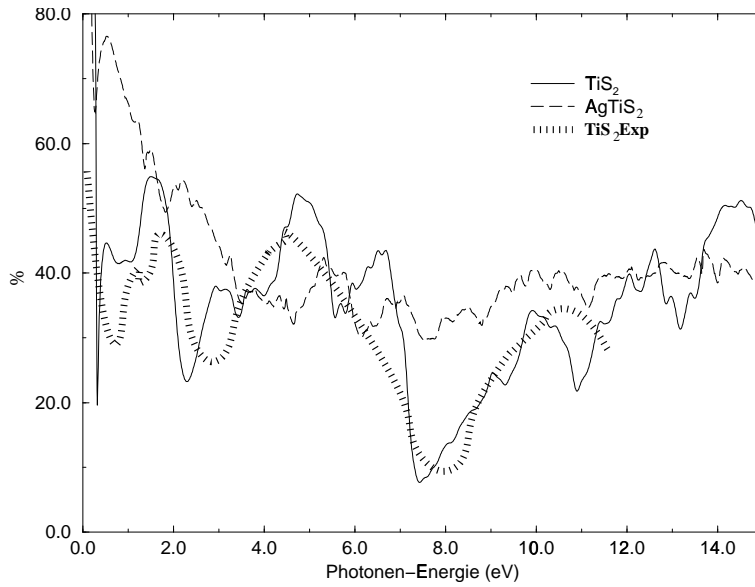


Abbildung 3.6: Reflektivität (in AFC) von reinem und interkaliertem TiS_2 im Vergleich zum experimentellen Spektrum von reinem TiS_2 [23].

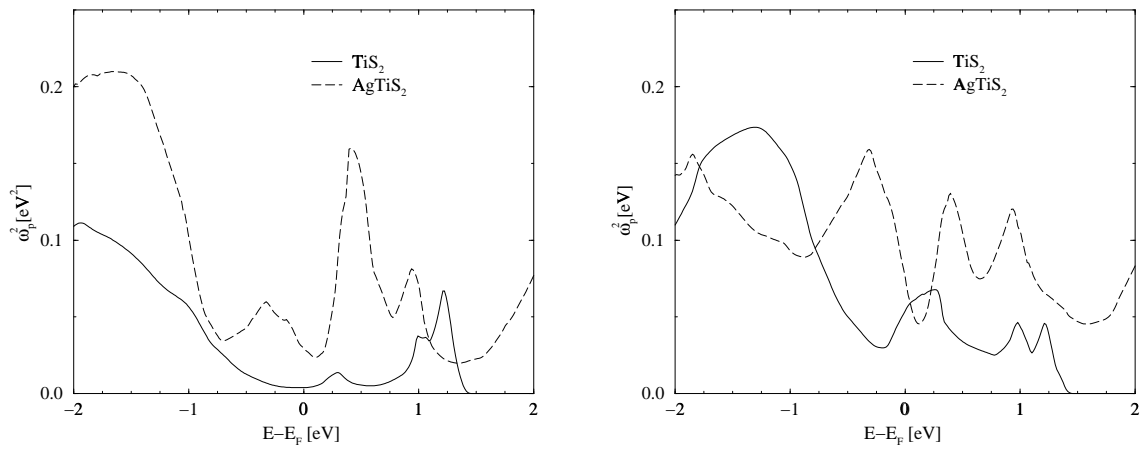


Abbildung 3.7: Differenzielle Leitfähigkeit (in AFC) vom reinem und Ag-interkaliertem TiS_2 in senkrechter (links) und planarer (rechts) Richtung.

Kapitel 4

AFC und Gesamtenergie

Die Wahl des Potentials für den Hamilton-Operator und der Basis für den Hilbert-Raum sind die entscheidenden Fragen bei der *ab initio*-Berechnung von Bandstrukturen. In diesem Kapitel stelle ich zunächst die effiziente Basis ELAPW-**kp** (*extended linearized augmented plane waves*) vor. Dann gehe ich ausführlich auf die Darstellung von Potential und Dichte in der AFC-Methode (*augmented Fourier components*) ein. Mit diesen Methoden lassen die elektronischen und optischen Eigenschaften von Festkörpern ausrechnen, wie in [24, 25, 1] und auch im letzten Kapitel schon gezeigt wurde.

Diesen Formalismus erweitere ich um die Berechnung der Gesamtenergie. Dadurch eröffnen sich als neue Anwendungsgebiete die strukturellen und mechanischen Eigenschaften von Festkörpern. Wie sie zu berechnen sind, werde ich an mehreren einfachen Beispielen demonstrieren. Die Gitterkonstante bestimmt die Dichte eines Materials, der *bulk modulus* die Härte und die Bindungsenergie den Energiegewinn bei Reaktionen. Damit sind die Grundlagen erarbeitet, die in den folgenden Kapiteln auf komplexe Materialien angewendet werden, um Fragen der Symmetrie, Diffusion und Nullpunktsschwingung zu diskutieren.

4.1 Elektronische Struktur

Mit Ausnahme von Kap. 2 bildet die Dichtefunktionaltheorie die Grundlage aller Ergebnisse dieser Arbeit. In einem Festkörper wechselwirken 10^{23} Elektronen miteinander, so dass die exakte Betrachtung der Kräfte nur in wenigen Ausnahmen möglich ist. In der CI-Methode (*configuration interaction*) [26] beispielsweise werden Atome und kleine Moleküle durch Linearkombinationen von Determinanten beschrieben. Die Hartree-Fock-Approximation vereinfacht dieses Verfahren, indem nur eine Determinante verwendet wird. [27] Die Gesamtenergie einfacher Festkörper kann die QMC-Methode (*quantum monte carlo*) durch stochastische Integration im Vielteilchen-Hilbert-Raum bestimmen. [28] Aus der Störungsreihe der Vielteilchen-Green-Funktion gewinnt die *GW*-Näherung eine Approximation

für Vielteilcheneffekte. [29]

4.1.1 Dichtefunktionaltheorie

Die meisten Berechnungen realer Festkörper beruhen auf der Dichtefunktionaltheorie [30]. Ihr zugrunde liegt das Hohenberg-Kohn-Theorem. Die Energie der Elektronen in einem gegebenen Festkörperpotential V^{nuc} hängt nur von der Dichte ρ und nicht von der Wellenfunktion selbst ab.

$$E[\rho] = \int V^{nuc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{kin}}(\rho) + E_{\text{xc}}(\rho).$$

Unbekannt sind nur die Funktionale, die die kinetische Energie $E_{\text{kin}}(\rho)$ und die Austausch-Korrelations-Energie $E_{\text{xc}}(\rho)$ beschreiben. Das letztere Funktional soll die Wechselwirkung zwischen den Elektronen beschreiben, die nicht in $\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$ enthalten ist. Kohn und Sham [31] haben diese Methode umformuliert, indem sie die Variation

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0$$

ausführen. Sie erhalten eine effektive Schrödinger-Gleichung für die N Elektronen des Systems:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V^{nuc}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}).$$

Das Potential

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho}$$

wird aus der Dichte

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$$

gewonnen. Diese Gleichungen werden in einer iterativen Prozedur selbstkonsistent gelöst, in der aus der Dichte der vorangegangenen Iterationen ein Potential für die nächste Iteration gewonnen wird. Die Energie ergibt sich dann aus

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}}(\rho) - \int \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \rho(\mathbf{r}) d^3r.$$

Das Funktional $E_{\text{kin}}(\rho)$ tritt hier nicht mehr auf, aber für $E_{\text{xc}}(\rho)$ müssen Näherungen verwendet werden, zum Beispiel die LDA (*local density approximation*) oder GGA (*generalized gradient approximation*), die aus Rechnungen einfacher Systeme wie dem homogenen Elektronengas gewonnen werden.

Das Problem dieser Rechnungen besteht darin, dass der Fehler nur schwer vorherzusehen ist und nur durch Erfahrung abgeschätzt werden kann. Erstens verwendet man für das Funktional, das uns Hohenberg und Kohn liefern, nur Näherungen. Zweitens haben die Kohn-Sham-Eigenwerte, die wir als Bandstrukturen zeigen, a priori keine physikalische Bedeutung. Drittens gilt die Theorie nur für den Grundzustand, die Bedeutung angeregter Zustände ist durch die Theorie nicht gesichert.¹ Folgen dieser Probleme sind bekannt: zu kleine Bandlücken von Halbleitern, zu kleine Bindungslängen (*overbinding*) und damit zu kleine Gitterkonstanten oder zu große *bulk moduli* (Härte). All dies sind leider nur Faustregeln. Ein Gegenbeispiel stellt die katastrophale Überschätzung der Gitterkonstanten von Van-der-Waals-Kristallen dar.[32]

Der Vorteil der Dichtefunktionaltheorie liegt in der erstaunlich guten Übereinstimmung mit vielen Experimenten und in der effizienten Umsetzbarkeit auf heutigen Computerarchitekturen. Damit können zum einen sehr komplexe Materialien berechnet, zum anderen alle anderen Einflüsse, wie das exakte Kristallpotential, sehr genau behandelt werden. Viele experimentell überprüfbare Observable werden auf diese Weise zugänglich. So hat sich die LDA oder GGA in den letzten Jahrzehnten als eine überaus effektive Methode bewährt, wenn man sich der Unsicherheiten nur bewusst ist. 1998 bekamen Kohn und Pople für die Entwicklung und Anwendung dieser Theorie den Nobelpreis für Chemie.

4.1.2 Die Basis: Von APW bis ELAPW-kp

Die große Vielzahl der Programme zur Berechnung der elektronischen Struktur unterscheidet sich im Wesentlichen durch die Basis im Hilbert-Raum und durch die Art, das Festkörperpotential aufzustellen.

Die Wahl der Basis reicht von ebenen Wellen (den Lösungen der Schrödinger-Gleichung für das Vakuum) bis hin zu lokalisierten Funktionen (oft Lösungen der atomaren Schrödinger-Gleichung). Im APW-Formalismus (*augmented plane waves*) [33] wird ein Mittelweg beschrieben. In Kugeln um die Atome werden Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung verwendet. Man benutzt im Raum zwischen den Kugeln ebene Wellen, die durch eine Stetigkeitsbedingung an die radiale Lösung geknüpft werden. Probleme dabei sind, dass die Basis von der Energie abhängt und somit ein nicht-lineares Problem zu lösen ist. Darüber hinaus sind die Basisfunktionen am Kugelradius nicht differenzierbar. Die LAPW-Idee (*linearized APW*) [34] bietet eine Lösung an: In den Kugeln ersetzt man die energieabhängigen Wellenfunktionen durch eine Funktion an einer Referenzenergie und ihre Energieableitung, die in diesem Fall stetig und differenzierbar an die ebenen Wellen angepasst werden. Diese Methode ist numerisch einfacher und stabiler, aber weniger exakt als reine APW's.

Um dem entgegenzuwirken, kann man die Basis durch weitere Funktionen

¹In der Gesamtenergie besteht nur das Problem des unbekanntes Funktionals.

(zusätzlich zur Energieableitung) in den Atomen ergänzen: ELAPW (*extended LAPW*) [25]. Für jeden Drehimpuls l können Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung zu einer weiteren Hauptquantenzahl oder einem anderen Drehimpuls verwendet werden. Die Hauptquantenzahl kann aus dem Leitungsband- oder aus dem *core*-Bereich stammen. Als Drehimpulse wählen wir $l \pm 1$ oder $l \pm 2$ und bilden die Basisfunktionen aus den radialen Eigenfunktionen $\Phi_{l\pm 1,2}$, die mit dem Radius r oder seinem Quadrat multiplizieren:

$$\Phi_{l\pm 1} \cdot r \quad \text{und} \quad \Phi_{l\pm 2} \cdot r^2.$$

Ist eine große Anzahl von \mathbf{k} -Vektoren in der Brillouin-Zone nötig (z.B. bei Metallen oder optischen Berechnungen), so kann man sich darauf beschränken, die Basis $\Psi_{i\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$, die Hamilton-Matrix und die Überlapp-Matrix nur an einem Referenzpunkt \mathbf{k}_0 zu berechnen. An den anderen \mathbf{k} -Punkten verwendet man dann die Basis

$$e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\mathbf{r}}\Psi_{i\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}).$$

In der Schrödinger-Gleichung ersetzt man den Hamilton-Operator H durch

$$H + 2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{p},$$

dabei ist \mathbf{p} die Impulsmatrix, die hier zusätzlich berechnet werden muss. Wegen dieses Extraterms heißt dieses Verfahren **kp**-Methode. Auf Grund der Erweiterungen des ELAPW ist diese Basis sehr genau und lässt sich effizient berechnen.

4.1.3 Das Potential: AFC

In Kap. 4.1.1 habe ich gezeigt, dass neben der Bandenergie das selbstkonsistente Potential und die Dichte für die Gesamtenergie benötigt werden.

Bei den *ab initio*-Verfahren in der Festkörpertheorie haben sich zwei Methoden durchgesetzt, um das Kristallpotential aufzustellen. In der einen werden Kerne und kernnahe Elektronen zusammengefasst, um ein möglichst glattes, effektives Pseudopotential zu erzeugen. Auf der anderen Seite verwendet man direkt das singuläre $\frac{1}{r}$ -Potential der Kerne. Für alle Elektronen benutzt man dasselbe Potential aus der Kohn-Sham-Theorie. Dieser Ansatz soll auch hier verfolgt werden, denn er ist sehr genau und die Konstruktion ist eindeutig.

Das Potential ist also singulär in Kernnähe und glatt in dem Zwischenraum, in dem die Bindung liegt. Die Beinhaltung beider Anteile wird *full potential* genannt. Im Gegensatz dazu beschreiben die oben skizzierten Pseudopotentiale nicht den singulären Anteil und die *muffin tin*-Potentiale approximieren den Zwischenraum.

Um beide Bereiche gut darzustellen, wird in AFC (*augmented Fourier components*) [1] der Raum in zwei Bereiche aufgeteilt: *muffin tin*-Kugeln (MT) um die Kernpositionen, die sich nicht überlappen dürfen, und *interstitial*-Bereich (I). Bei offenen Substanzen wie Silizium bieten sich weitere 'leere' MT-Kugel auf

Zwischengitterplätzen an. Das Potential stellt sich damit als die Summe zweier Beiträge dar: V_{MT} und V_I . Das *muffin tin*-Potential ist sphärisch und nur in den MT-Kugeln (am Ort $\boldsymbol{\tau}$ mit dem Radius $S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}}$) von Null verschieden²:

$$V_{MT}(\mathbf{r}) = \sum_{\boldsymbol{\tau}} \begin{cases} V_{MT}^{\boldsymbol{\tau}}(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}|) & \text{für } |\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}| \leq S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}} \\ 0 & \text{für } |\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}| > S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}} \end{cases} .$$

Die Summe läuft über alle Atome in der Einheitszelle. Unter Benutzung der Kristallsymmetrie vereinfacht sie sich auf die Summe über die nicht-symmetrieäquivalenten Atome. Das *interstitial*-Potential wird im Fourier-Raum dargestellt:

$$V_I(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \hat{V}_I(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} .$$

V_I soll in den Kugeln nur den nicht-sphärischen Anteil beschreiben. Alle kugelsymmetrischen Anteile sollen in V_{MT} enthalten sein, deshalb ziehe ich den symmetrisierten Teil $\langle V_I \rangle$ wieder ab:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= V_{MT}(\mathbf{r}) + V_I(\mathbf{r}) - \langle V_I \rangle(\mathbf{r}) \\ \langle V_I \rangle(\mathbf{r}) &= \sum_{\boldsymbol{\tau}} \begin{cases} \langle V_I \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}|) & \text{für } |\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}| \leq S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}} \\ 0 & \text{für } |\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}| > S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}} \end{cases} \quad (4.1) \\ \text{mit } \langle V_I \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(r) &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_{\partial K(\boldsymbol{\tau}, r)} V_I(\mathbf{r}) dS. \end{aligned}$$

Das Integral in der letzten Zeile läuft über Kugelschalen $\partial K(\boldsymbol{\tau}, r)$ mit dem Radius r um das Atom am Ort $\boldsymbol{\tau}$.

Hartree-Potential

Ich wende jetzt die Aufteilung aus dem vorherigen Kapitel auf das klassische elektrostatische Potential, das Hartree-Potential, an. Dazu wird auch die Dichte in einen Fourier-Anteil ρ_I und einen *muffin tin*-Anteil ρ_{MT} zerlegt (s. Gl. 4.2). Das Coulomb-Potential hat eine sehr lange Reichweite. Um das Potential in einer bestimmten Einheitszelle zu berechnen, verwende ich in dieser Einheitszelle die korrekte elektronische Dichte. In den anderen Einheitszellen aber ersetze ich die sphärische Dichte in den MT-Kugeln durch eine möglichst glatte Hilfsdichte ρ_I^{cloud} mit derselben Gesamtladung. Nach dem Gauss'schen Satz ist das Potential außerhalb einer Kugel mit sphärischer Dichte nur von der Gesamtladung in

²In allen Formeln dieses Kapitels verwende ich atomare Einheiten. Die Energie hat die Einheit Hartree ($1\text{H} = 2\text{Ry} = 27.2\text{eV} = 4.36 \cdot 10^{-18}\text{J}$) und die Länge die Einheit Bohrsche Radien ($1\text{a}_B = 0.53\text{Å} = 0.53 \cdot 10^{-10}\text{m}$). Elektronenladungen sind immer negativ $\rho_e < 0$ und Kernladungen positiv $Z_{\boldsymbol{\tau}} > 0$. Die Summe $\sum_{\boldsymbol{\tau}}$ läuft über alle Atome in der Einheitszelle, $\sum_{\mathbf{R}}$ über das Gitter im Ortsraum und $\sum_{\mathbf{G}}$ über alle reziproken Gittervektoren. Für den Vergleich mit Experimenten werde ich die jeweiligen Einheiten angeben.

der Kugel abhängig. Deshalb können wir ρ_I^{cloud} beliebig wählen. Sie soll leicht Fourier-transformierbar sein und stetig-differenzierbar am Kugelradius auf Null fallen. In der aktuellen Version wird die Form

$$\rho_I^{cloud} = \frac{\sin \frac{\pi r}{S_{MT}}}{4S_{MT}^2 r}$$

verwendet. Die Gesamtladung ist somit die Summe von fünf Termen:

$$\rho_e = \rho_{MT} + \rho_I + \rho_I^{cloud} - \langle \rho_I \rangle - \langle \rho_I^{cloud} \rangle. \quad (4.2)$$

Die Normierung erfolgt durch Integration über die Einheitszelle Ω :

$$\begin{aligned} \rho_{MT}(\mathbf{r}) &= \sum_{\boldsymbol{\tau}} \begin{cases} \rho_{MT}^{\boldsymbol{\tau}}(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}|) & \text{für } |\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}| \leq S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}} \\ 0 & \text{für } |\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}| > S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}} \end{cases}, \\ \rho_I^{cloud}(\mathbf{r}) &= \sum_{\boldsymbol{\tau}, \mathbf{R}} \begin{cases} \rho_I^{cloud, \boldsymbol{\tau}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}|) & \text{für } |\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}| \leq S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}} \\ 0 & \text{für } |\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}| > S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}} \end{cases}, \\ Q_{tot} &= \int_{\Omega} \rho_e d^3 r = \underbrace{\int_{\Omega} (\rho_I + \rho_I^{cloud}) d^3 r}_{\text{andere Einheitszellen}} = \underbrace{\int_{\Omega} (\rho_{MT} + \rho_I - \langle \rho_I \rangle) d^3 r}_{\text{betrachtete Einheitszelle}} = - \sum_{\boldsymbol{\tau}} Z_{\boldsymbol{\tau}}, \\ &\int_{\Omega} \rho_I^{cloud, \boldsymbol{\tau}} d^3 r = \int_{\Omega} (\rho_{MT}^{\boldsymbol{\tau}} - \langle \rho_I \rangle^{\boldsymbol{\tau}}) d^3 r. \end{aligned}$$

In den 'anderen Einheitszellen' mit $\mathbf{R} \neq 0$ ist nämlich ρ_{MT} Null und in der 'betrachteten Einheitszelle' mit $\mathbf{R} = 0$ gilt $\rho_I^{cloud} = \langle \rho_I^{cloud} \rangle$. Um die Lösbarkeit der Poisson-Gleichung zu gewährleisten, ziehen wir den Mittelwert der Dichte ab, so dass das Integral über die Einheitszelle Null ergibt:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_e - \frac{Q_{tot}}{|\Omega|} \\ &= \left(\rho_{MT} - \frac{Q_{tot}}{|\Omega|} \right) + \left(\rho_I + \rho_I^{cloud} - \frac{Q_{tot}}{|\Omega|} \right) \\ &\quad - \left(\langle \rho_I + \rho_I^{cloud} \rangle - \frac{Q_{tot}}{|\Omega|} \right). \end{aligned}$$

Dieselbe Normierung muss auch bei der Kernladung verwendet werden, damit sich dieses *jellium* wieder aufhebt. Das Potential

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'$$

folgt aus der Poisson-Gleichung:

$$\Delta V = -4\pi\rho.$$

Der Fourier-Anteil folgt dann aus:

$$\hat{V}_I(\mathbf{G}) = \begin{cases} 4\pi \frac{\hat{\rho}_I(\mathbf{G}) + \hat{\rho}_I^{cloud}(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2} & \text{für } \mathbf{G} \neq 0 \\ 0 & \text{für } \mathbf{G} = 0 \end{cases}, \quad (4.3)$$

und der MT-Anteil aus:

$$\Delta V_{MT} = -4\pi \left(\rho_{MT} - \frac{Q_{tot}}{|\Omega|} \right).$$

Die Auswirkung der *jellium*-Anteile lässt sich analytisch separieren:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{V}_{MT} &= -4\pi \rho_{MT} \\ V_{MT} &= \tilde{V}_{MT} + \frac{Q_{tot}}{|\Omega|} \frac{2\pi}{3} r^2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Das Potential wird durch die Poisson-Gleichung nur bis auf eine Konstante eindeutig bestimmt. Die Wahl dieser Konstanten wird in Kap. 4.2.1 diskutiert, in dem ich zeigen werden, dass es geschickt ist, den Mittelwert über die Einheitszellen Null zu wählen. Im Fourier-Anteil (Gleichung 4.3) ist der Nullpunkt schon so gewählt, der MT-Anteil muss jedoch noch um $1/\Omega \int_{\Omega} V_{MT}$ korrigiert werden.

Kernpotential

Für das Potential der Kerne verwende ich wieder $\rho_I^{cloud, \boldsymbol{\tau}}$:

$$\rho_n = \sum_{\boldsymbol{\tau}} Z_{\boldsymbol{\tau}} \rho_I^{cloud, \boldsymbol{\tau}}$$

Das Kernpotential V_{nuc} ist durch die Summe über alle Kerne gegeben:

$$V^{nuc}(\mathbf{r}) = \sum_{\boldsymbol{\tau}, \mathbf{R}} \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}$$

Damit stellt sich der Fourier-Anteil des nuklearen Potentials wie in Gl. 4.3 dar:

$$\hat{V}_I^{nuc}(\mathbf{G}) = \begin{cases} 4\pi \frac{\hat{\rho}_n(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2} & \text{für } \mathbf{G} \neq 0 \\ 0 & \text{für } \mathbf{G} = 0 \end{cases} \quad (4.5)$$

In den MT-Kugeln hat das Potential die singuläre $\frac{Z_{\boldsymbol{\tau}}}{r}$ -Form. Zusätzlich müssen wir wie in Gl. 4.4 auch das *jellium* berücksichtigen:

$$V_{MT}^{nuc}(r) = \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}}}{r} + \frac{|Q_{tot}|}{|\Omega|} \frac{2\pi}{3} r^2 + C. \quad (4.6)$$

Zur Bestimmung der Konstanten C verwende ich die Stetigkeitsbedingung am Kugelrand:

$$V_{MT}^{nuc}(S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}}) = \langle V_I^{nuc} \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}}).$$

Ich setze Gl. 4.6 ein, um die Konstante C zu bestimmen:

$$\frac{Z_{\mathcal{T}}}{S_{MT}} + \frac{|Q_{tot}|}{|\Omega|} \frac{2\pi}{3} S_{MT}^{\mathcal{T}2} + C = \langle V_I^{nuc} \rangle^{\mathcal{T}} (S_{MT}^{\mathcal{T}}).$$

Mit dieser Konstanten und Gl. 4.6 kann ich dann das nukleare MT-Potential berechnen:

$$V_{MT}^{nuc}(r) = \frac{Z_{\mathcal{T}}}{r} + \frac{|Q_{tot}|}{|\Omega|} \frac{2\pi}{3} r^2 - \frac{Z_{\mathcal{T}}}{S_{MT}} - \frac{|Q_{tot}|}{|\Omega|} \frac{2\pi}{3} S_{MT}^{\mathcal{T}2} + \langle V_I^{nuc} \rangle^{\mathcal{T}} (S_{MT}^{\mathcal{T}}). \quad (4.7)$$

Wie beim Hartree-Potential ziehe ich den Mittelwert wieder ab: $1/\Omega \int_{\Omega} V_{MT}$.

4.1.4 Elektronische Observable

Neben der Gesamtenergie und der daraus gewonnenen Größen werde ich für viele Substanzen auch elektronische und optische Observable berechnen, die aus dem selbstkonsistenten Potential folgen. Diese werde ich dann mit dem Experiment vergleichen, um die Rechnungen zu überprüfen. Außerdem erlauben sie genauere Einblicke in die Natur der elektronischen Struktur.

Bandstruktur und Zustandsdichte

Das Programm berechnet die Energie-Eigenwerte, die sich über den Bloch-Vektor als Bandstruktur auftragen lassen. Hier ist wieder die **kp**-Methode wertvoll, da für eine Bandstruktur viele **k**-Werte (pro Richtung ca. 10 bis 15) benötigt werden.³ Das Brillouin-Zonen-Integral liefert die Zustandsdichte DOS (*density of states*). Die chemische Bindung analysiert man, indem man die Eigenfunktionen auf die radialen Funktionen in einer gegebenen MT-Kugel und zu einem Drehimpuls projiziert und nur diese zur orbital-aufgelösten Zustandsdichte aufintegriert. Es fehlt dann der Beitrag, der dem Zwischenraum zuzuordnen ist. Die Besetzung der Orbitale und der Vergleich der einzelnen partiellen Zustandsdichten geben uns Einblick in die Natur der chemischen Bindung (s. z.B. Kap. 5.2).

Optik

Optische Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen bestimmen Eigenschaften wie Reflektivität, Absorption oder Plasmonenanregungen. Die zentrale Größe ist die dielektrische Funktion, die hier in RPA (*random phase approximation*) [35, 36] ausgerechnet wird:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{8\pi}{\Omega} \sum_{nn'} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle n\mathbf{k} | \hat{\mathbf{q}}\mathbf{p} | n'\mathbf{k} \rangle}{(E_{n\mathbf{k}} - E_{n'\mathbf{k}})^2} \frac{f_{n\mathbf{k}} - f_{n'\mathbf{k}}}{E_{n\mathbf{k}} - E_{n'\mathbf{k}} - \omega - 2i\eta}.$$

³Dies ist auch ein Test für die **kp**-Methode. Hängt die Bandstruktur von dem Referenzpunkt ab, so ist die Basis zu klein gewählt.

Darin ist $\hat{\mathbf{q}}$ die Polarisationsrichtung, \mathbf{p} der Impulsoperator und $f_{n\mathbf{k}}$ die Besetzungszahl, also 1 unterhalb der Fermi-Kante, sonst 0. Es muss ein Integral über die Brillouin-Zone und je eine Summe über die besetzten und die unbesetzten Zustände ausgeführt werden, um alle direkten Übergänge zu berücksichtigen. Die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ bestimmt den Zusammenhang zwischen dem makroskopischen, elektrischen Feld und der dielektrischen Verschiebung. Eine andere Formulierung ist der komplexe Brechungsindex $n^2 = \epsilon$. In dieser Arbeit zeige ich die Reflektivität

$$r(\omega) = \frac{A - B + 1}{A + B + 1}, \quad A = \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}, \quad B = \sqrt{2(\epsilon_1(\omega) + A)}$$

und die Absorption

$$a(\omega) = \omega \sqrt{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)}$$

für verschiedene Substanzen. Die *loss function*

$$-\text{Im} \frac{1}{\epsilon}$$

beschreibt die Verluste, die auf die Anregung von Plasmonen zurückzuführen sind (vergl. Kap. 2).

Leitfähigkeit

Im Rahmen der Boltzmann-Gleichung gewinnt man die Leitfähigkeit aus der Bandstruktur. Die tensorielle Plasmafrequenz [24] bestimmt sich als

$$\underline{\underline{\omega}}_p^2(E) = \frac{1}{\pi^2} \sum_{\lambda} \int \frac{\mathbf{v}_{\lambda}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}_{\lambda}(\mathbf{k})}{v_{\lambda}(\mathbf{k})} dS_E.$$

Darin sei $\mathbf{v}_{\lambda}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ die Gruppengeschwindigkeit des Bandes λ und \otimes bezeichne das dyadische Produkt. Diese Größe ermöglicht im Drude-Formalismus die Bestimmung der Leitfähigkeit durch Integration über die Ableitung der Fermi-Verteilung $f(E)$ [37]:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{\tau}{4\pi} \int \underline{\underline{\omega}}_p^2(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE.$$

Ein empirischer Parameter ist die Relaxationszeit τ .

Eine weitere Anwendung ist die Photoleitfähigkeit. In Halbleitern wird die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Energie eingestrahlt Lichts gemessen. Aus dem Einsatz der Leitfähigkeit bestimmt man die Bandlücke. Die differentielle Leitfähigkeit erlaubt es zum einen, den Einsatz der Photoleitung theoretisch zu berechnen, zum anderen, Aussagen über die Anisotropie zu machen.

Spektroskopie

In Kap. 2 habe ich mich mit Photoemissionstheorie (Gleichung 2.1), VLEED (*very low energy electron diffraction*) und TCS (*target current spectroscopy*) befasst. Auch innerhalb der Bandstrukturmethodik lassen sich diese Spektren berechnen, in dieser Arbeit sollen sie aber keine weitere Rolle spielen.

4.2 Gesamtenergie

In diesem Kapitel stelle ich die Formeln für die Gesamtenergie bereit. In Kap. 4.3 wende ich dann die AFC-Methode aus Kap. 4.1 auf die Gesamtenergie an.

Die Gesamtenergie ist die Summe der Erwartungswerte der kinetischen und der potentiellen Energie im Grundzustand:

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot}.$$

Man beachte, dass dies nicht der Erwartungswert des verwendeten Hamiltonians ist, der die Elektron-Elektron-Energie doppelt zählt. In der Dichtefunktionaltheorie (s. Kap. 4.1.1) ist der Grundzustand ein direktes Produkt von Einteilchenzuständen, die sich als die untersten Eigenzustände $\psi_{n\mathbf{k}}$ eines Hamilton-Operators H ergeben. Dieses ermöglicht eine bequeme Berechnung der kinetischen Energie, die (neben dem vollen Potential V) in dem Hamilton-Operator schon enthalten ist:

$$E_{kin} = \sum_{n,\mathbf{k}}^{core+valence} \left\langle \psi_{n\mathbf{k}} \left| -\frac{1}{2}\Delta \right| \psi_{n\mathbf{k}} \right\rangle = E_{\text{Band}} - \int V\rho,$$

$$E_{\text{Band}} = \sum_{n,\mathbf{k}}^{core+valence} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | H | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \quad \text{mit} \quad H = -\frac{1}{2}\Delta + V.$$

Mit *core+valence* seien hier alle besetzten Zustände gemeint: die tiefliegenden *core*-Zustände und die Bindungselektronen (*valence*). Die *core*-Zustände lassen sich mit atomaren Randbedingungen berechnen, während die Valenzzustände als Bloch-Wellen behandelt werden. Im Pseudopotentialansatz (vergl. Kap. 4.1.3) werden sie ganz vernachlässigt, ich benutze hier aber eine All-Elektronen-Rechnung. Den Einfluss der *core*-Elektronen betrachte ich in Kap. 4.3.5. Das Potential in dem Hamiltonian besteht aus drei Anteilen: dem Elektronenpotential, das rein klassisch als Hartree-Potential behandelt wird, dem Kernpotential und dem Austausch-Korrelations-Potential, das den nicht-klassischen Beitrag zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung beinhaltet:

$$V = V^{el} + V^{nuc} + V_{xc}, \quad (4.8)$$

$$\text{mit} \quad V^{el}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r',$$

$$V^{nuc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}} \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}|}$$

und $V_{xc} = \underbrace{-\frac{1.2218}{11.4x}}_{\text{Austausch}} \underbrace{-0.0666 \ln(1 + \frac{1}{x})}_{\text{Korrelation}} \text{ mit } x^3 = \frac{3}{4\pi\rho_e}.$

Für V_{xc} verwende ich die *local density approximation*, die in diesem Fall durch eine Interpolationsformel von Ergebnissen für das homogene Elektronengas gegeben ist.[38, 39] Eine andere Näherung ist die GGA (*generalized gradient approximation*), in der V_{xc} nicht nur von der Dichte, sondern auch von ihrem Gradienten abhängt. Die GGA bringt aber keine systematische Verbesserung und liefert nur in Einzelfällen bessere Resultate. Die potentielle Energie besteht aus vier Teilen. Im Gegensatz zum Grundzustandserwartungswert des Hamiltonians wird hier die Elektron-Elektron-Energie nicht doppelt gezählt. Die Energie des Kerngitters wird addiert:

$$\begin{aligned} E_{pot} &= \frac{1}{2}E_{ee} + E_{ne} + \frac{1}{2}E_{nn} + E_{xc} \\ E_{ee} &= \int V^{el} \rho_e d^3r, \quad E_{ne} = \int V^{nuc} \rho_e d^3r \\ E_{nn} &= \sum_{\substack{\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}, \mathbf{R}', \boldsymbol{\tau}' \\ (\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}) \neq (\mathbf{R}', \boldsymbol{\tau}')}}} \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}} Z_{\boldsymbol{\tau}'}}{|\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau} - \mathbf{R}' - \boldsymbol{\tau}'|} \quad (4.9) \\ E_{xc} &= \int \epsilon_{xc} \rho_e \\ \epsilon_{xc} &= \underbrace{-\frac{0.91632}{11.4x}}_{\text{Austausch}} \underbrace{-0.0666 \left[(1+x^3) \ln(1+\frac{1}{x}) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right]}_{\text{Korrelation}} \text{ mit } x^3 = \frac{3}{4\pi\rho_e}. \end{aligned}$$

Auch hier ist die Korrelationsenergie nur eine Möglichkeit. Diese ist konsistent zu dem Potential gewählt, so dass die Funktionalableitung nach der Dichte das Korrelationspotential ergibt.[39]

4.2.1 Nullpunktsunabhängigkeit

Der Nullpunkt eines Potentials liegt prinzipiell nicht fest. Um aber verschiedene Systeme vergleichen zu können, muss man eine gemeinsame Basis schaffen. Dazu zeige ich, dass die Gesamtenergie wie ich sie berechne unabhängig von dem willkürlichen Nullpunkt ist. In den obigen Gleichungen für V_e , V_n und E_{nn} wurde die folgende Green-Funktion für die Poisson-Gleichung verwendet:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad V(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3r'.$$

Die Green-Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ist aber nicht eindeutig. Im Festkörper liegen periodische Randbedingungen vor. Damit ist für jede Funktion $C(\mathbf{r}')$ auch $\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + C(\mathbf{r}')$ wieder eine Lösung von

$$\Delta_{\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 4\pi\delta(\mathbf{r}').$$

Die Gesamtenergie darf aber nicht von dieser Uneindeutigkeit abhängen. Bei dem Vergleich verschiedener Konfigurationen muss ich sicherstellen, dass $C(\mathbf{r}')$ keinen Einfluss hat. Für das Potential folgt:

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3 r' = \int \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3 r' + \int \rho(\mathbf{r}') C(\mathbf{r}') d^3 r' = V(\mathbf{r}) + C.$$

Das Potential hängt also von dem gewählten Nullpunkt ab. Ich zeige jetzt, dass die Gesamtenergie unabhängig von dem willkürlichen Nullpunkt ist.

Ich betrachte dafür die reine Coulomb-Energie, die die potentielle Energie ohne die Austausch-Korrelations-Energie (deren Nullpunkt liegt fest) beinhaltet. Die Elektronendichte hat eine Nettoladung, deshalb muss ich alle Energierterme (Elektron-Elektron-, Kern-Elektron-, Elektron-Kern- und Kern-Kern-Energie) zusammenfassen, um der Neutralität ($\int \rho = 0$) des Festkörpers Rechnung zu tragen:

$$\begin{aligned} 2E_C &= 2(E_{pot} - E_{xc}) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \left\{ \int_{N\Omega} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_e(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' \right. \\ &\quad + \int_{N\Omega} \sum_{\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}} \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}} \rho_e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}|} d^3 r + \sum_{(\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}) \in N\Omega} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}} \rho_e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}|} d^3 r \\ &\quad \left. + \sum_{(\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}) \in N\Omega} \sum_{\substack{\mathbf{R}', \boldsymbol{\tau}' \\ (\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}) \neq (\mathbf{R}', \boldsymbol{\tau}')}} \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}} Z_{\boldsymbol{\tau}'}}{|\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau} - \mathbf{R}' - \boldsymbol{\tau}'|} \right\}. \end{aligned}$$

In dieser Gleichung wird die zyklische Born-von-Kármán-Randbedingung verwendet. In den Ergebnissen wächst dann die Zahl der Einheitszellen N gegen unendlich. ρ_n bezeichne die Dichte der Kerne als eine Summe von Deltafunktionen, um Elektronen und Kerne auf die gleiche Art zu behandeln:

$$\rho_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}} Z_{\boldsymbol{\tau}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}).$$

Unter Ausnutzung der Gitterperiodizität lässt sich die Energie kompakt schreiben als:

$$\begin{aligned} 2E_C &= \int_{\Omega} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_e(\mathbf{r}') + \rho_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \right) (\rho_e(\mathbf{r}) + \rho_n(\mathbf{r})) d^3 r \\ &\quad - \underbrace{\int_{\Omega} \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{\boldsymbol{\tau}, \mathbf{R}} \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) Z_{\boldsymbol{\tau}} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r'}_{\text{Kernselbstwechselwirkung} = E_s}. \end{aligned}$$

Die letzte Zeile bezeichnet die Wechselwirkung eines Kerns mit sich selbst, die ich in der Zeile darüber zu viel gezählt habe. Damit dieser Term wohldefiniert ist, stellen wir uns die Deltafunktionen durch endliche Funktionen approximiert vor und bilden dann den Grenzübergang zur Deltafunktion. Ich betrachte ein anderes Potential \tilde{V} , das die periodischen Randbedingungen erfüllt:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_e(\mathbf{r}') + \rho_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \\ \tilde{V} &= V + C. \end{aligned}$$

Mit diesem folgt für die Coulomb-Energie:

$$\begin{aligned} 2E_C &= \int_{\Omega} V(\mathbf{r}) (\rho_e(\mathbf{r}) + \rho_n(\mathbf{r})) d^3 r + E_s \\ &= \int_{\Omega} (\tilde{V}(\mathbf{r}) - C) (\rho_e(\mathbf{r}) + \rho_n(\mathbf{r})) d^3 r + E_s \\ &= \int_{\Omega} \tilde{V}(\mathbf{r}) (\rho_e(\mathbf{r}) + \rho_n(\mathbf{r})) d^3 r - C \int_{\Omega} (\rho_e(\mathbf{r}) + \rho_n(\mathbf{r})) d^3 r + E_s. \end{aligned}$$

Die Gesamtdichte ist neutral, denn es gibt genauso viele Elektronen wie Kernladungen:

$$\int_{\Omega} (\rho_e(\mathbf{r}) + \rho_n(\mathbf{r})) d^3 r = 0,$$

also erhalten wir:

$$2E_C = \int_{\Omega} \tilde{V}(\mathbf{r}) (\rho_e(\mathbf{r}) + \rho_n(\mathbf{r})) d^3 r + E_s.$$

Die Energie E_C ist also unabhängig von C und damit von der Wahl der Green-Funktion bzw. des Energienullpunkts. Es muss dabei nur gewährleistet sein, dass die Kern-Kern-, Kern-Elektron- und Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch die gleiche Green-Funktion dargestellt wird. Ich löse dies, indem ich für alle Potentiale fordere, dass ihr Mittelwert Null sei. Ich setze:

$$\int_{\Omega} V^{el}(\mathbf{r}) d^3 r = \int_{\Omega} V^{nuc}(\mathbf{r}) d^3 r = 0.$$

4.3 Gesamtenergie in AFC

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Gesamtenergie in AFC, seiner Darstellung und den Testmöglichkeiten.

4.3.1 Madelung-Energie E_{nn}

Aus dem Kernpotential V^{nuc} (Kap. 4.1.3) lässt sich die Kern-Kern-Energie (Madelung-Energie) ausrechnen:

$$E_{nn} = \sum_{\boldsymbol{\tau}} \left(V^{nuc}(\mathbf{r}) - \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}}}{|\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}|} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\boldsymbol{\tau}} Z_{\boldsymbol{\tau}}.$$

V^{nuc} ist die Summe aller Kernpotentiale, von der ich den betrachteten Kern wieder abziehe, um die Wechselwirkung eines Kerns mit sich selbst auszuschließen. Die Aufteilung in MT-Anteil und *interstitial*-Bereich liefert:

$$E_{nn} = \sum_{\boldsymbol{\tau}} \left(V_{MT}^{nuc}(r) - \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}}}{r} \right) \Big|_{r=0} Z_{\boldsymbol{\tau}} + \underbrace{V_I^{nuc}(\boldsymbol{\tau}) - \langle V_I^{nuc} \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(\boldsymbol{\tau})}_{=0} + N|Q_{tot}|.$$

V_I^{nuc} ist gleich seiner sphärischen Mittelung an den Atompositionen (also am Mittelpunkt der Sphären). Die Normierung N des Potentials erfolgt aus $\int V^{nuc}(r)dr = 0$:

$$N = \frac{1}{|\Omega|} \sum_{\boldsymbol{\tau}} \int_0^{S_{MT}} V_{MT}^{nuc}(r) 4\pi r^2 dr + \overbrace{\int_{\Omega} V_I d^3r}^{=0}.$$

Dieser Term wird mit der Summe der Kernladungen $|Q_{tot}|$ multipliziert. Jetzt setze ich 4.7 ein:

$$\begin{aligned} E_{nn} &= \sum_{\boldsymbol{\tau}} \left(V_{MT}^{nuc}(r) - \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}}}{r} \right) \Big|_{r=0} Z_{\boldsymbol{\tau}} - \frac{|Q_{tot}|}{|\Omega|} \sum_{\boldsymbol{\tau}} \int_0^{S_{MT}} \left(\frac{Z_{\boldsymbol{\tau}}}{r} - \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}}}{S_{MT}} \right. \\ &\quad \left. + \langle V_I^{nuc} \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(S_{MT}) - \langle V_I^{nuc} \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(r) + \frac{|Q_{tot}|}{|\Omega|} \frac{2\pi}{3} (r^2 - S_{MT}^2) \right) 4\pi r^2 dr. \end{aligned}$$

Diese Formel lässt sich analytisch vereinfachen:

$$\begin{aligned} E_{nn} &= \sum_{\boldsymbol{\tau}} \left(\langle V_I^{nuc} \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}}) - \frac{Z_{\boldsymbol{\tau}}}{S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}}} - \frac{|Q_{tot}|}{|\Omega|} \frac{2\pi}{3} S_{MT}^2 \right) Z_{\boldsymbol{\tau}} + \\ &\quad + \sum_{\boldsymbol{\tau}} \left(-2\pi S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}^2} Z_{\boldsymbol{\tau}} + \frac{4\pi}{3} S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}^2} Z_{\boldsymbol{\tau}} - \frac{4\pi}{3} S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}^3} \langle V_I^{nuc} \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}}) \right. \\ &\quad \left. + \int \langle V_I^{nuc} \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(r) 4\pi r^2 dr + \frac{16\pi^2}{45} S_{MT}^{\boldsymbol{\tau}^5} \frac{|Q_{tot}|}{|\Omega|} \right) \frac{|Q_{tot}|}{|\Omega|}. \end{aligned}$$

Auszurechnen ist nur das sphärisch gemittelte Potential am Rand und ein Integral.

Eine alternative Methode ist es, die Madelung-Energie mit der Ewald-Methode auszurechnen [37]:

$$E_{nn} = \sum_{\boldsymbol{\tau}} \left(\sum_{(\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}') \neq (0, \boldsymbol{\tau})} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\boldsymbol{\tau} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}'|)}{|\boldsymbol{\tau} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}'|} + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi}{|\Omega| \mathbf{G}^2} e^{-\frac{\mathbf{G}^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{G}(\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}')} - \frac{\pi}{\alpha^2 |\Omega|} \right) Z_{\boldsymbol{\tau}}.$$

Hier wird nur der Teil der Energie im Fourier-Raum ausgerechnet, der langreichweitig, aber glatt ist. Der kurzreichweitige singuläre Teil wird im Ortsraum berechnet, um die Konvergenz zu beschleunigen. Die Elektron-Kern-Wechselwirkung muss aber wegen der Darstellung der Elektronendichte mit der Fourier-Methode berechnet werden. Deshalb erweist es sich als sinnvoll, auch für die Madelung-Energie diese Methode zu verwenden. Alle Energien werden damit auf die gleiche Art berechnet und die Fehler heben sich teilweise auf (s. Abb. 4.14).

4.3.2 Hartree- und Elektron-Kern-Energie

Sind das Potential und die Dichte erst einmal berechnet, so kann die Energie als das Integral über ihr Produkt ausgerechnet werden (V ist hier entweder V^{nuc} oder V^{el}):

$$\int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r = \int_{\Omega} \left(V_{MT}(\mathbf{r}) + V_I(\mathbf{r}) - \langle V_I \rangle(\mathbf{r}) \right) \left(\rho_{MT}(\mathbf{r}) + \rho_I(\mathbf{r}) - \langle \rho_I \rangle(\mathbf{r}) \right) d^3 r.$$

In dieser Gleichung sei in ρ_I die Summe von ρ_I und ρ_I^{cloud} zusammengefasst. Eine Vereinfachung ergibt sich daraus, dass sich Dichte und Potential unterschiedlicher Darstellungen gegenseitig aufheben. Für die gemischten Terme gilt:

$$\begin{aligned} \int V_{MT}(\mathbf{r}) \rho_I(\mathbf{r}) d^3 r &= \int V_{MT}(\mathbf{r}) \langle \rho_I \rangle(\mathbf{r}) d^3 r, \\ \int V_I(\mathbf{r}) \rho_{MT}(\mathbf{r}) d^3 r &= \int \langle V_I \rangle(\mathbf{r}) \rho_{MT}(\mathbf{r}) d^3 r, \\ \int V_I(\mathbf{r}) \langle \rho_I \rangle(\mathbf{r}) d^3 r &= \int \langle V_I \rangle(\mathbf{r}) \rho_I(\mathbf{r}) d^3 r = \int \langle V_I \rangle(\mathbf{r}) \langle \rho_I \rangle(\mathbf{r}) d^3 r. \end{aligned}$$

Da in jedem Term entweder das Potential oder die Dichte sphärisch ist, separieren die Integrale in eines über den Radius und eines über die Winkel. Es bleiben nur die drei diagonalen Terme:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\boldsymbol{\tau}} \int_0^{S_{MT}} V_{MT}^{\boldsymbol{\tau}}(r) \rho_{MT}^{\boldsymbol{\tau}}(r) 4\pi r^2 dr + \sum_{\mathbf{G}} V_I(\mathbf{G}) \rho_I(\mathbf{G}) \\ &\quad - \sum_{\boldsymbol{\tau}} \int_0^{S_{MT}} \langle V \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(r) \langle \rho \rangle^{\boldsymbol{\tau}}(r) 4\pi r^2 dr. \end{aligned}$$

Die Nullpunktskorrektur (s. Kap. 4.2.1) sieht dann folgendermaßen aus:

$$\frac{|Q_{tot}|}{|\Omega|} \left(\sum_{\tau} \int_0^{S_{MT}} V_{MT}^{\tau}(r) 4\pi r^2 dr + \underbrace{|\Omega| V_I(0)}_{=0} - \sum_{\tau} \int_0^{S_{MT}} \langle V_I \rangle^{\tau}(r) 4\pi r^2 dr \right).$$

Dieser Beitrag wird von der Hartree- und der Elektron-Kern-Energie abgezogen.

Die Elektron-Kern-Energie lässt sich als die Energie der Elektronen im Kernpotential oder als die Energie der Kerne im Elektronenpotential auffassen. Diese beiden Möglichkeiten werde ich in Kap. 4.5.1 als Test verwenden.

4.3.3 Austausch-Korrelations-Funktional

Das Hartree-Potential ist ein lineares Funktional in der Dichte, deshalb ist die Beschreibung der Dichte und des Potentials als Summe eines *muffin tin*-Anteils und eines Fourier-Anteils so effektiv: Der jeweilige Potentialbeitrag lässt sich direkt aus der entsprechenden Dichte ausrechnen. Bei dem Austausch-Korrelations-Potential V_{xc} gehe ich anders vor, da es nichtlinear ist. Ich stelle hier drei mögliche Lösungen vor.

Die einfachste Möglichkeit besteht darin, im Ortsraum jeweils nur eine Dichte zu verwenden: in den Kugeln die *muffin tin*-Dichte, außerhalb der Kugeln (im *interstitial*) nur die Fourier-Dichte (*warped muffin tin*). Dieser Zugang hat zwei Nachteile. Zum einen werden nicht-sphärische Anteile in den Kugeln vernachlässigt, zum anderen benötigt man ein feines Gitter im Ortsraum (FFT-Gitter). Auf diesem Gitter wird die Fourier-Dichte durch *fast fourier transformation* dargestellt. Die Beschreibung der harten Kugelränder verlangt sehr genaue Integration im Ortsraum.

Eine andere Methode ist es, den nicht-sphärischen Anteil in den Kugeln weiterhin durch das Fourier-Potential zu beschreiben. Also berechne ich zunächst $\int_{\Omega} V(\rho^{\text{FFT}}) \rho^{\text{FFT}} d^3r$, ziehe dann den sphärisch gemittelten Anteil in den Kugeln wieder ab und addiere statt dessen den *muffin tin*-Anteil $\int_{\text{Kugeln}} V(\rho^{\text{MT}}) \rho^{\text{MT}} d^3r$. Die Nachteile liegen in der Vernachlässigung der Nicht-Linearität des Funktionals zwischen sphärischem und winkelabhängigem Anteil. Außerdem ist diese Methode nur dann stabil, wenn ein großer *gouging*-Radius gewählt wurde, damit das FFT-Gitter die Fourier-Dichte in Kernnähe beschreiben kann. Die *gouging*-Methode verlagert nämlich Fourier-Dichte in den MT-Bereich, um die Konvergenz des Fourier-Anteils zu beschleunigen. Der *gouging*-Radius beschreibt eine kleine Kugel um das Atom, in der diese Methode angewendet wird.

In der dritten Methode verwende ich das *gouging* für die Gesamtdichte. Im Ortsraum liegt zunächst die Gesamtdichte auf einem äquidistantem Gitter vor:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{FFT}}(\mathbf{r}) + \sum_i \rho_i^{\text{MT}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|). \quad (4.10)$$

Dann verwende ich *gouging*:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (4.11)$$

$$g(\mathbf{r}) := \sum_i \sin^2\left(\frac{\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}{2S_D}\right); S_D < S_{MT} : \textit{gouging}\text{-Radius.} \quad (4.12)$$

Aus $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ gewinnt man $V_{xc}^{\text{FFT}}(\tilde{\rho}(\mathbf{r}))$ und durch FFT $V_{xc}^F(\mathbf{G})$. Letzteres ist außerhalb des *gouging*-Radius das endgültige Potential. Innerhalb der *gouging*-Kugel nehme ich an, die Dichte sei sphärisch. Dort soll dann $V_{xc}^{\text{MT}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)$ das Potential sein. Ich ziehe den Fourier-Anteil durch sphärische Mittelung wieder ab. Wenn der *gouging*-Radius klein genug ist, dann ist der Fourier-Anteil schon sphärisch, und $V_{xc}^{\text{FFT}}(\tilde{\rho}(\mathbf{r}))$ hebt sich in diesem Bereich gegen seinen Mittelwert auf. Ich wähle S_D so klein, dass die Dichte in der *gouging*-Kugel sphärisch ist. Dabei sollte S_D aber noch groß genug sein, damit außerhalb der *gouging*-Kugel die Dichte glatt ist, um auf dem FFT-Gitter dargestellt zu werden.

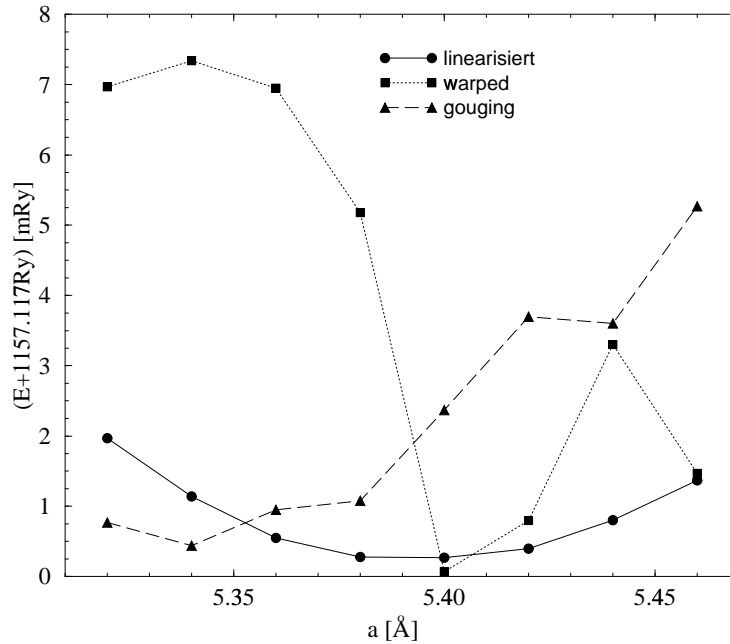


Abbildung 4.1: Gesamtenergie von Silizium mittels unterschiedlicher Darstellungen der Austausch-Korrelations-Energie.

In Abb. 4.1 untersuche ich die numerische Stabilität dieser drei Methoden. Es zeigt sich, dass nur die linearisierte Form der Austausch-Korrelations-Energie sinnvolle Ergebnisse zeigt, deshalb verwende ich im Weiteren diese Form.

Korrelation-Energie

Das Funktional für die Korrelationsenergie aus Kap. 4.2 von Hedin und Lundqvist (HL) ist für die Berechnung von Bandstrukturen optimiert.[40] Ich vergleiche deshalb mit einer anderen Interpolationsformel von Ceperley und Alder [41, 42] (CA), die mittels QMC-Rechnungen gewonnen wurde:

$$x^3 = \frac{3}{4\pi\rho_e}$$

$$\epsilon_c = \begin{cases} -0.1423 & \text{für } x \geq 1 \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{x} + 3334x} & \text{für } x < 1 \\ -0.048 - 0.0116x + (0.0311 + 0.0020x) \ln x & \text{für } x < 1 \end{cases}.$$

Die Austauschenergie ist in beiden Ansätzen dieselbe. Die Bandenergie berechne ich weiterhin mit dem HL-Funktional. Als Beispiel für die Verbesserungen durch diese Formel wähle ich Siliziumkarbid (s. Kap. 4.4.3).

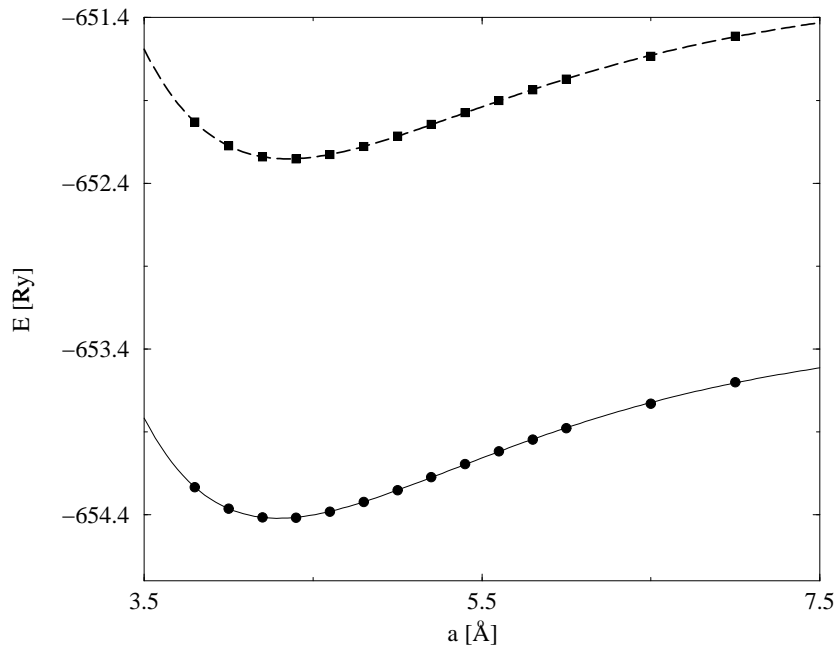


Abbildung 4.2: Gesamtenergie von SiC. Gestrichelte Linie: CA-Funktional. Durchgezogene Linie: HL-Funktional.

Abb. 4.2 zeigt die Gesamtenergiekurve für das HL- und das CA-Funktional. Durch die Verwendung des neuen Funktionals verbessert sich die Gitterkonstante von 1.6% auf 0.2% Fehler, der *bulk modulus* von 8.9% auf 1.3% und die Kohäsionsenergie von 24% auf 13%.

4.3.4 Variationelle Formulierung der Gesamtenergie

In der Formel der Gesamtenergie kommt die Elektronendichte zweimal vor: bei der Aufstellung des Potentials und bei der Berechnung der Energie. Man kann in jeder Iteration der Selbstkonsistenzschleife in beiden Fällen die aktuelle Dichte ρ_{neu} verwenden (Abb. 4.4). Die Energie folgt dann aus folgender Formel:

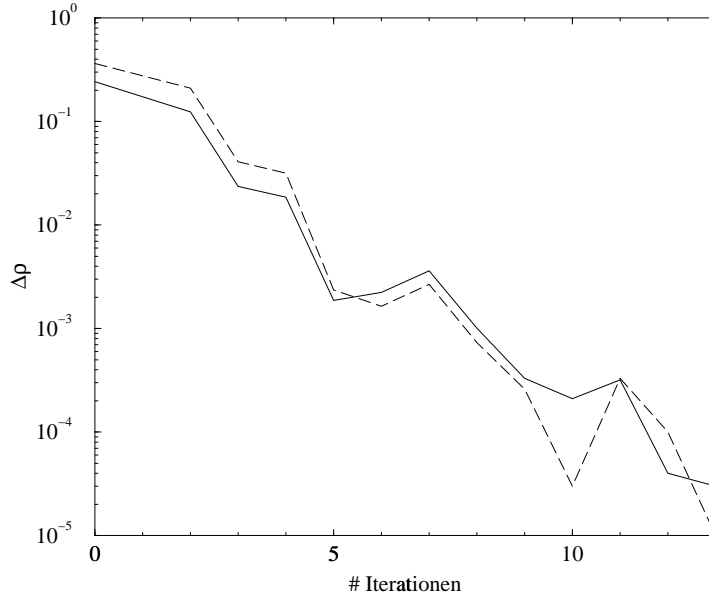


Abbildung 4.3: Konvergenz der Dichte in der Selbstkonsistenz für Silizium in halblogarithmischer Auftragung. Durchgezogene Linie: MT-Dichtedifferenzen. Gestrichelte Linie: Fourier-Dichtedifferenzen

$$V^{el}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_{neu}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (4.13)$$

$$E_{ee} = \int V^{el}(\mathbf{r}) \rho_{neu}(\mathbf{r}) d^3 r.$$

Diese Formel ist nicht variationell, da sie erst bei Selbstkonsistenz physikalische Bedeutung hat. Ich möchte jetzt eine Methode entwickeln, in der die Gesamtenergie für alle Iterationen vernünftig definiert ist und bei der selbstkonsistenten Dichte minimal ist (variationeller Ansatz [43]). Wie in Kap. 4.2 erwähnt, sind die Kohn-Sham-Gleichungen die Funktionalableitung der Gesamtenergie nach der Dichte. In obiger Formel wird aber die kinetische Energie nicht nach diesen Gleichungen berechnet, da der Hartree-Term in der Bandenergie von der Form

$$V^{el}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_{alt}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (4.14)$$

$$E_{ee} = \int V^{el}(\mathbf{r}) \rho_{neu}(\mathbf{r}) d^3 r$$

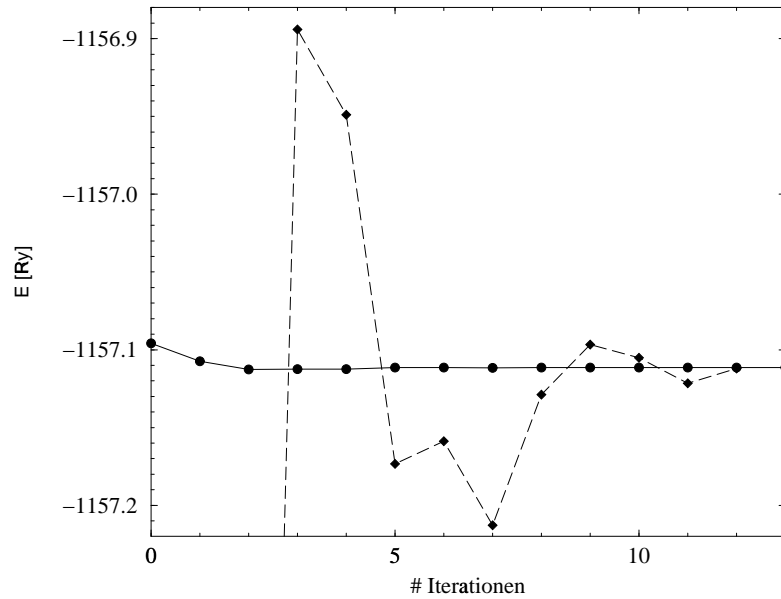


Abbildung 4.4: Konvergenz der Gesamtenergie in der Selbstkonsistenz für Silizium. Durchgezogene Linie: Gesamtenergie in der variationellen Formulierung. Gestrichelte Linie: Gesamtenergie in der nicht-variationellen Formulierung.

ist. Die Dichte ρ_{alt} stammt aus der vorigen Iteration, da das Potential aus der alten Dichte gewonnen wurde. Den Hartree-Term berechne ich also zweimal. Die Formel 4.14 benutze ich, um aus der Bandenergie die kinetische Energie zu gewinnen, die Formel 4.13 für die Hartree-Energie. Mit dem Austausch-Korrelationsterm verfare ich analog. Wegen der Verschachtelung der Selbstkonsistenz der Valenzelektronen und derer der *core*-Elektronen ist die variationelle Eigenschaft in den numerischen Rechnungen nicht exakt erfüllt, trotzdem beschleunigt sich die Konvergenz der Gesamtenergie bezüglichlich der Dichte erheblich.

Als Beispiel demonstriere ich dies für Silizium. Um eine Genauigkeit von 0.1 mRy zu erhalten, benötigt man im ersten Fall 13 Iterationen (Abb. 4.3) und eine Dichtedifferenz von unter 10^{-5} (siehe Abb. 4.4). Im zweiten Fall reichen 5 Iterationen und eine Dichtedifferenz von 10^{-3} . Die Konvergenz der Observablen dagegen kann aber noch viel schneller sein. Abb. 4.5 verdeutlicht dies am Beispiel der Gitterkonstanten und des *bulk modulus* von Kupfer. Schon nach zwei Iterationen ist die Gitterkonstante auskonvergiert, der *bulk modulus* nach vier. Der Grund liegt darin, dass nur der Vergleich sehr ähnlicher Konfigurationen wichtig ist, die absolute Genauigkeit ist nicht wichtig. Hier wurde mit atomaren Dichten gestartet. Geht man von selbstkonsistenten Dichten für eine Referenz-Gitterkonstante aus, so wird diese in den ersten Iterationen immer die niedrigste Energie aufweisen.

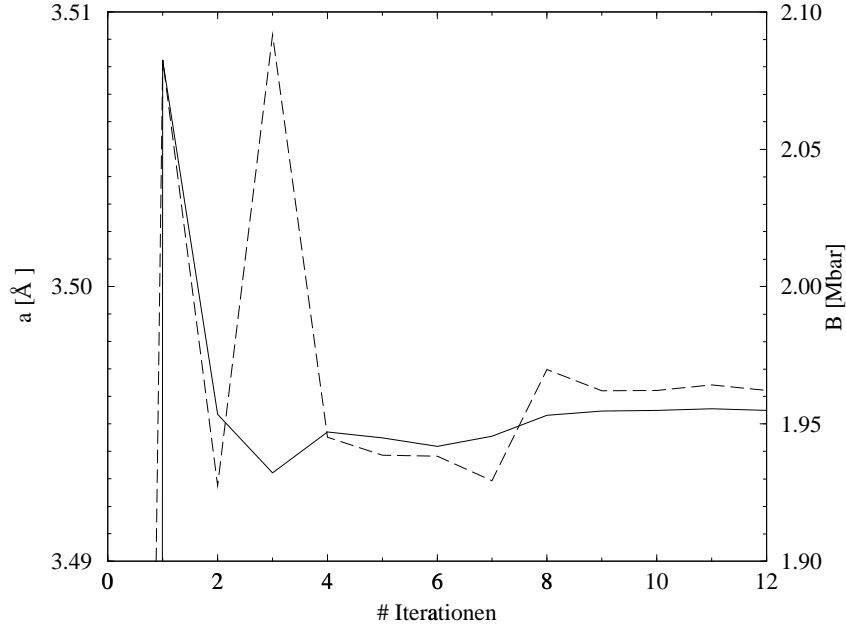


Abbildung 4.5: Konvergenz der Observablen während der Selbstkonsistenz für Kupfer. Durchgezogene Linie: Gitterkonstante (linke Achse). Gestrichelte Linie: *bulk modulus* (rechte Achse).

4.3.5 core-Selbstkonsistenz

Die bisherige Bandstrukturmethode beschreibt die Valenzelektronen. Sie werden als Bloch-Elektronen behandelt. Für energetisch niedrigere Zustände ist diese Methode zu aufwändig. Deshalb beschreibe ich die *core*-Elektronen mit atomaren Randbedingungen in den *muffin tin*-Kugeln. Die Güte dieses Verfahrens möchte ich am Beispiel des $1s$ Zustands von bcc-Lithium demonstrieren. Diesen Zustand kann man als Valenz- oder als *core*-Zustand betrachten. In beiden Fällen habe ich die Gitterkonstante und den *bulk modulus* bestimmt (siehe Abb. 4.6). Tabelle 4.1 vergleicht die Resultate mit anderen Rechnungen und dem Experiment.

	$1s$ als Valenz	$1s$ als <i>core</i>	LDA [44]	QMC [45]	Experiment [46]
a	3.380	3.373	3.38	3.51	3.48
B	0.152	0.149	0.148	0.160	0.120
E_0	-14.8898	-14.8879	-14.8320	-15.04	-15.08

Tabelle 4.1: Gitterkonstante a [Å], *bulk modulus* B [Mbar] und Grundzustandsenergie E_0 [Ry] von Lithium. Die AFC-Methode (mit HL-Korrelationsfunktional) wird mit einer anderen LDA-Methode, der VQMC-Methode und dem Experiment verglichen.

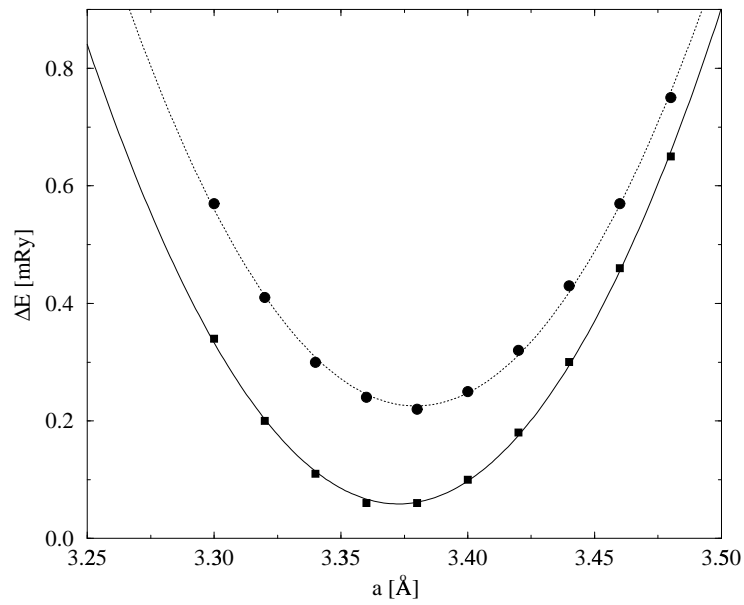


Abbildung 4.6: Gesamtenergie über Gitterkonstante von Lithium. Quadrate: 1s als core; durchgezogene Linie: quadratischer Fit; Kreise: alle Elektronen als Valenz; gestrichelte Linie: quadratischer Fit.

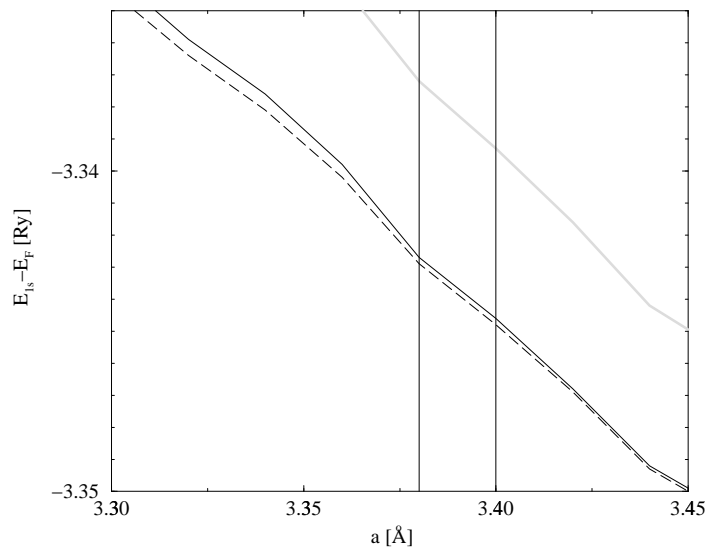


Abbildung 4.7: Energie des Li 1s Zustands relativ zur Fermi-Energie. Durchgezogene Linie: 1s mit atomarer Randbedingung; gestrichelte Linie: als Valenzzustand mit Bloch-Bedingung (untere Bandkante); graue Linie: obere Bandkante.

Experimentell wurde der *core level shift* in Abhängigkeit der Temperatur gemessen.[47] Er wird auf die Ausweitung des Gitters zurückgeführt. Bei der Erhöhung der Temperatur von 100 K auf 300 K ergibt sich eine Gitteraufweitung von $\Delta a = 0.7\%$ und eine daraus resultierende Erhöhung der Bindungsenergie von $\Delta E = 4.4\text{mRy}$. Bei einer Gitterkonstantenänderung derselben Größe liefert die Theorie 1.9 mRy. Die Übereinstimmung ist nicht sehr gut, aber das Vorzeichen und die Größenordnung stimmen. Die experimentellen Daten wurden mittels Photoemissionsspektroskopie gewonnen. Neben den in Kap. 2 erwähnten Endzustandseffekten tritt hier noch zusätzlich die Relaxation des Lochs auf. Wird das $1s$ Elektron aus dem Festkörper geschlagen, relaxieren Valenzelektronen in der Nähe der Lochs. Dadurch verringert sich die Bindungsenergie des $1s$ Zustands. Da die Elektronendichte bei der Gitteraufweitung in der Kernnähe abnimmt, verringert sich dieser Relaxationsprozess. Die Bindungsenergie steigt damit stärker als in meinen Rechnungen an.

Für die theoretische Verschiebung gibt es zwei Ursachen. Die Fermi-Energie verringert sich, wenn sich das Gitter ausdehnt, weil die Valenzbandbreite abnimmt. Also sorgt dieser Effekt für eine Abnahme der *core*-Bindungsenergie. In Lithium überwiegt demgegenüber aber ein anderer Mechanismus. Die Valenzdichte in Kernnähe nimmt ab. Dadurch verkleinert sich die Abschirmung des Kernpotentials und die *core*-Bindungsenergie erhöht sich.

Der *shift* der *core*-Elektronen ist mit 1.9 mRy also nicht vernachlässigbar.

4.4 Geometrische Observable

Die Gesamtenergie ermöglicht uns jetzt die Bestimmung von geometrischen, mechanischen und auch thermischen Größen. In diesem Kapitel werde ich die einzelnen Definitionen vorstellen und am Beispiel einfacher Substanzen das Programm überprüfen. Das nächste Kapitel wird weitere Rechnungen an komplexeren Substanzen aufzeigen.

4.4.1 Gitterkonstante und *bulk modulus*

Die Gitterkonstante gewinne ich durch Energieminimierung, da das System am Temperaturnullpunkt die Konfiguration der tiefsten Energie annimmt. Ich trage dazu die Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstanten auf. Ein Parabelfit liefert daraus die Gitterkonstante und nebenbei auch den *bulk modulus*. Die Kompressibilität ist in der Thermodynamik als Ableitung des Drucks nach dem Volumen definiert. Zusammen mit der Definition des Drucks ergibt sich der *bulk modulus* (das Inverse der Kompressibilität) als Krümmung der Energieparabel nach der Gitterkonstanten:

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V}$$

$$\begin{aligned}
 B &= -V \frac{\partial p}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \\
 &= \frac{1}{9\alpha a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2}, \text{ wenn } V = \alpha a^3.
 \end{aligned}$$

In Abb. 4.8 ist dies für elementares Silizium gezeigt. Als erstes halte ich den Ra-

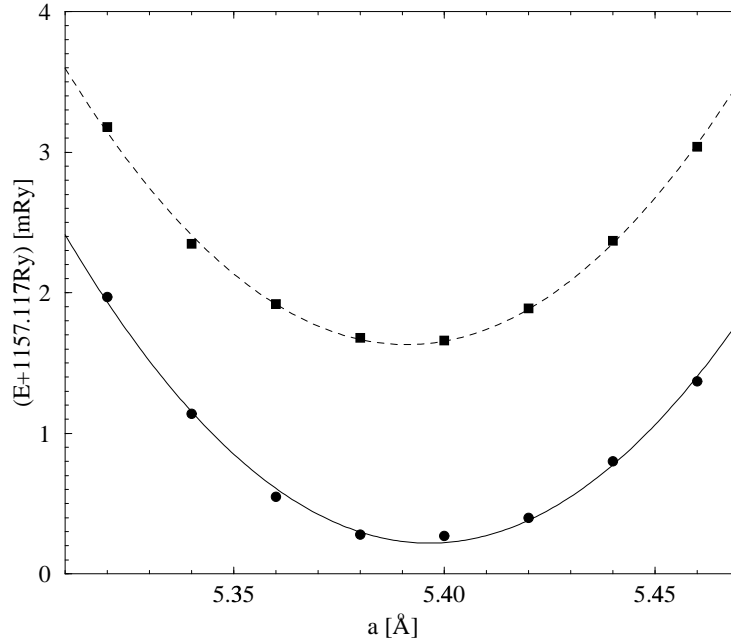


Abbildung 4.8: Gesamtenergie pro Einheitszelle von Silizium in Abhängigkeit der Gitterkonstanten. Kreise: fixierte MT-Radien; Quadrate: maximal skalierte MT-Radien.

dius der MT-Kugeln fest, um möglichst vergleichbare Rechnungen zu erhalten. Der Fehler ist dann für alle Gitterkonstanten gleich. Somit kommt er in der Gitterkonstanten und im *bulk modulus* nicht zum Tragen. Außerdem wurden an den Tetraederlücken leere MT-Kugeln eingeführt, um die Konvergenz in den ebenen Wellen im *interstitial* zu beschleunigen. Der Fit mit einer Parabel (durchgezogene Linie) hat das Minimum bei 5.40 \AA . Der Unterschied zum Experiment beträgt 0.5% , vergleiche Tabelle 4.2. Die Krümmung der Parabel liefert den *bulk modulus* von $48.2 \text{ mRy}/\text{\AA}^3 = 1.05 \text{ Mbar}$. Das ist ein Fehler von 5% . Diese Abweichung in der Härte der Bindungen ist charakteristisch für LDA-Rechnungen. Da ein kubischer Fit keine Verbesserung bringt, spielen in diesem Bereich der Gitterkonstanten anharmonische Effekte keine Rolle. In der zweiten Rechnung (Quadrate) der Abb. 4.8 wurden die MT-Radien für jede Gitterkonstante maximal gewählt. Die Einzelrechnungen werden dann besser und der Konvergenzparameter KS bleibt über die Kurve konstant. Trotzdem werden die Resultate schlechter, da die un-

terschiedlich gute Beschreibung des MT-Beitrags das Minimum auf $a = 5.39 \text{ \AA}$ verschiebt, B liegt dann bei 1.08 Mbar.

Als zweites Beispiel soll Kupfer herangezogen werden, um neben dem Halbleiter Silizium auch ein Metall zu studieren (siehe Abb. 4.9). Gerechnet wurde

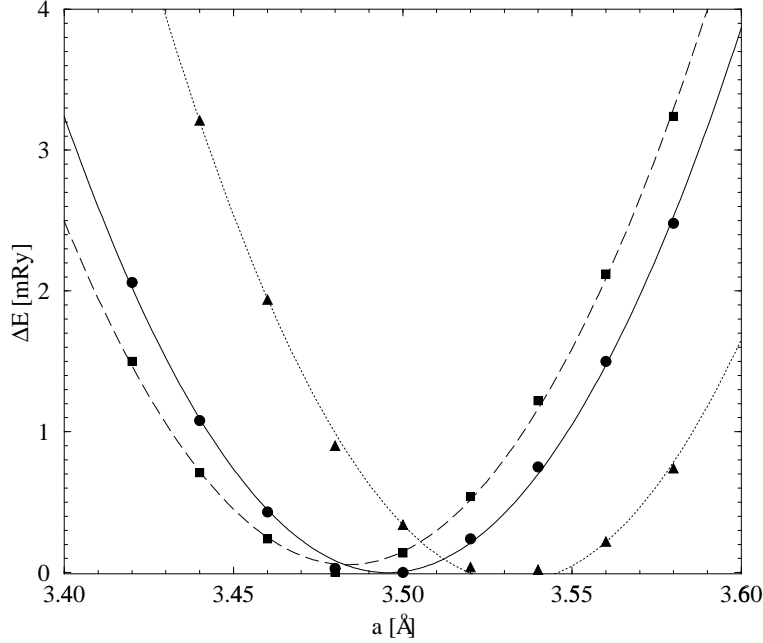


Abbildung 4.9: Gesamtenergie von Kupfer in Abhängigkeit der Gitterkonstanten. Kreise: 10 k -Punkte; Quadrate 29 k -Punkte. Beide unter Verwendung der Formel: $\int V_n \rho d^3 r$. Dreiecke: $\sum_{\tau} V_e(\tau) Z_{\tau}$.

für zwei unterschiedliche Sätze von k -Punkten im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone. Da es bei Metallen Bänder gibt, die die Fermi-Energie schneiden, ist es wichtig, die Fermi-Fläche gut zu beschreiben. Die Rechnung mit 10 k -Punkten ist noch nicht auskonvergiert, die Energie liegt um 13 mRy zu hoch. Demzufolge ist auch die Gitterkonstante noch nicht konvergiert: $a = 3.49 \text{ \AA}$. Bei dem größeren Satz (29 k -Punkte) ergibt sich $a = 3.48 \text{ \AA}$. Der *bulk modulus* verändert sich von $B = 1.97 \text{ Mbar}$ auf $B = 1.93 \text{ Mbar}$. Die Abweichung vom Experiment beträgt bei der Gitterkonstanten 3%, beim *bulk modulus* sogar 38%. Die Kupfer $3d$ Bänder sind sehr lokalisiert und werden in der LDA-Näherung nicht gut beschrieben. Der *bulk modulus* hängt stark von dem verwendeten Korrelationsfunktional ab, denn das CA-Funktional unterschätzt den *bulk modulus*.

Als Test der Methode habe ich die Gesamtenergie auch mit der Elektronenenergie im Kernpotential $E_{ne} = \sum_{\tau} V_e(\tau) Z_{\tau}$ berechnet (vergl. Gl. 4.17) (Dreiecke in Abb. 4.9). Die Fourier-Reihe zur Darstellung der Kernpotentiale konvergiert aber nur langsam, deshalb sind $a = 3.53 \text{ \AA}$ und $B = 2.09 \text{ Mbar}$ noch nicht konvergiert (siehe auch Abb. 4.14).

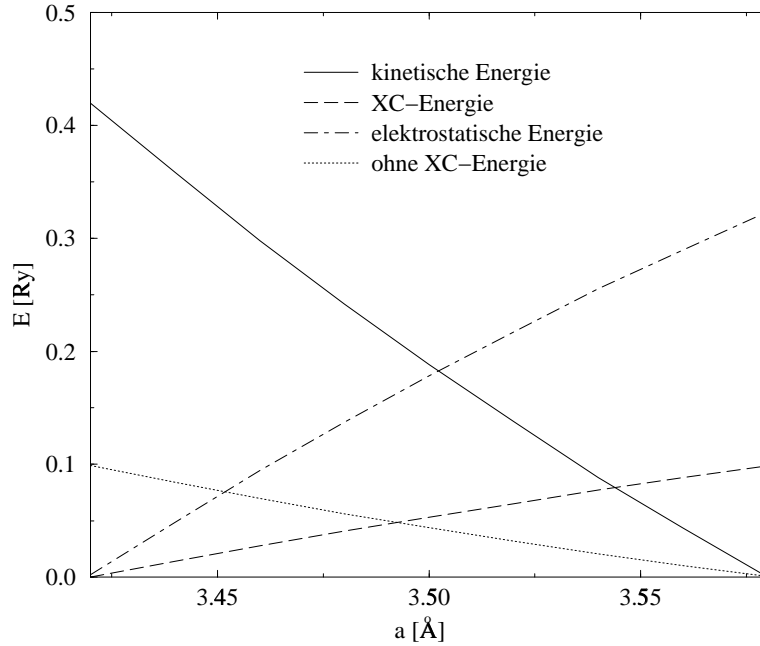


Abbildung 4.10: Kinetische Energie, Austausch-Korrelationsenergie und elektrostatischer Beitrag für Kupfer über der Gitterkonstante.

Abb. 4.10 zeigt die einzelnen Energien, die sich zur Gesamtenergie von Abb. 4.9 zusammensetzen. Die kinetische Energie nimmt mit der Gitterkonstanten ab, da die Wellenfunktionen sich weiter ausdehnen. Austausch-Korrelations-Energie und elektrostatische Energie⁴ wirken anziehend. Die Summe der klassischen Beiträge, also ohne E_{xc} , gibt keine Gleichgewichtslage.

4.4.2 Elastischer Tensor

Eine Verallgemeinerung des *bulk modulus* ist der elastische Tensor (siehe z.B. [48]), der in der Elastizitätstheorie die Änderung der Energie gegenüber Verzerrungen des Kontinuums beschreibt. Da jede kartesische Richtung nach jeder Raumrichtung ausgelenkt werden kann, ergibt sich ein 3×3 -Verzerrungstensor:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$

Nun stelle ich die Energie als quadratische Form in diesen Verzerrungen dar (wegen $e_{ij} = e_{ji}$ und $e_{ij}e_{i'j'} = e_{i'j}e_{ij}$ bleiben 21 Konstanten):

⁴Damit ist die Summe von der klassischen Elektron-Elektron-Energie, Elektron-Kern-Energie und der Kern-Kern-Energie gemeint. Diese Energien einzeln aufzutragen macht wenig Sinn, da sie alle das unphysikalische *jellium* beinhalten, das sich nur in der Summe weghebt.

$$\begin{aligned}
2E = & c_{11}e_{xx}^2 + 2c_{12}e_{xx}e_{yy} + 2c_{13}e_{xx}e_{zz} + 2c_{14}e_{xx}e_{yz} + 2c_{15}e_{xx}e_{zx} + 2c_{16}e_{xx}e_{xy} \\
& + c_{22}e_{yy}^2 + 2c_{23}e_{yy}e_{zz} + 2c_{24}e_{yy}e_{yz} + 2c_{25}e_{yy}e_{zx} + 2c_{26}e_{yy}e_{xy} \\
& + c_{33}e_{zz}^2 + 2c_{34}e_{zz}e_{yz} + 2c_{35}e_{zz}e_{zx} + 2c_{36}e_{zz}e_{xy} \\
& + c_{44}e_{yz}^2 + 2c_{45}e_{yz}e_{zx} + 2c_{46}e_{yz}e_{xy} \\
& + c_{55}e_{zx}^2 + 2c_{56}e_{zx}e_{xy} \\
& + c_{55}e_{xy}^2 .
\end{aligned}$$

Der *bulk modulus* ergibt sich in diesem Bild zu: $B = c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2c_{12} + 2c_{13} + 2c_{23}$. Als ein anderes Beispiel möchte ich den Schermoduls in tetragonaler Symmetrie berechnen, da ich ihn in Kap. 5 benötige.

Es soll eine volumenerhaltende Änderung der Gitterkonstanten a betrachtet werden, die zudem rein in der xy -Ebene verläuft. Für die Gitterkonstanten bedeutet es, dass $b \propto \frac{1}{a}$ und $c = \text{const}$ gilt. Das entspricht Verzerrungen der Form:

$$\begin{aligned}
x & \rightarrow x + \frac{-\mu}{\mu + 1}x \\
y & \rightarrow y + \mu y,
\end{aligned}$$

und führt auf folgende Tensorkomponenten:

$$\begin{aligned}
e_{xx} & = \frac{-\mu}{\mu + 1}, \quad e_{yy} = \mu \\
e_{zz} & = e_{yz} = e_{zx} = e_{xy} = 0.
\end{aligned}$$

Für die Energie gilt dann:

$$\begin{aligned}
2E & = c_{11}e_{xx}^2 + 2c_{12}e_{xx}e_{yy} + c_{22}e_{yy}^2 \\
& = c_{11}\frac{\mu^2}{(\mu + 1)^2} + 2c_{12}\frac{-\mu^2}{\mu + 1} + c_{22}\mu^2 \\
& = (c_{11} - 2c_{12} + c_{22})\mu^2 + O(\mu^3).
\end{aligned}$$

Unter Ausnutzung der tetragonalen Symmetrie ($c_{11} = c_{22}$) folgt:

$$E = (c_{11} - c_{12})\mu^2 + O(\mu^3) = 2C\mu^2 + O(\mu^3). \quad (4.15)$$

Es ist $C := \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ die Definition des Schermoduls, also der Koeffizient vor der quadratischen Entwicklung der Gesamtenergie.

4.4.3 Anharmonische Effekte

Zur Beschreibung der anharmonischen Effekte berechne ich eine größere Spanne von Gitterkonstanten. Als Beispiel habe ich Siliziumkarbid gewählt. Weitet man

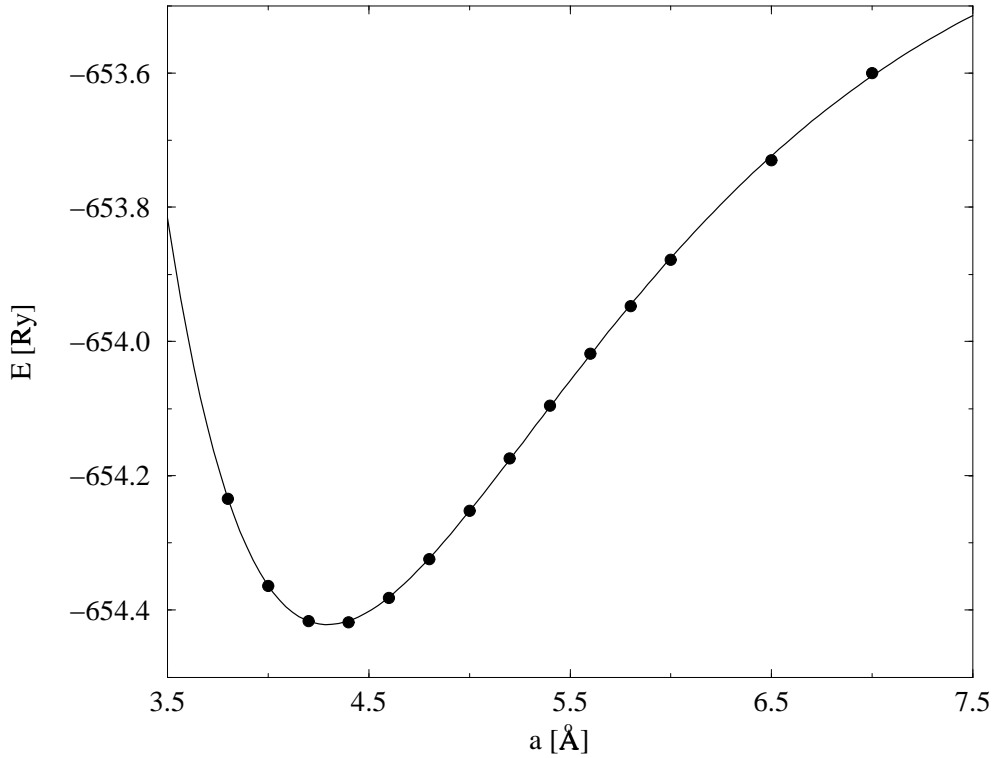


Abbildung 4.11: Morse-Funktion für die Gesamtenergie von SiC über der Gitterkonstanten.

den Bereich der Gitterkonstanten aus, so verlässt man den harmonischen Bereich. Anstatt jetzt einfach Polynome höherer Ordnung zum Fit zu benutzen, ist es sinnvoller, physikalisch motivierte Energiekurven zu verwenden. Die Morse-Funktion [49] hat solche Eigenschaften:

$$E = A_1 + A_2 e^{-\alpha a} + A_3 e^{-2\alpha a}. \quad (4.16)$$

Diese Funktion hat eine horizontale Asymptotik im Unendlichen und steigt bei kleinen Gitterkonstanten steil an. In der Abbildung 4.11 habe ich diese Funktion an die Gesamtenergiekurve von Siliziumkarbid angepasst. Die Gesamtenergie liefert auch in diesem weiten Bereich sinnvolle Ergebnisse. Damit öffnet sich der Zugang zu anharmonischen Effekten, wie hier als Beispiel zu der Kohäsionsenergie. Der Energieunterschied zwischen der atomaren Energie und der Festkörperenergie ist ein Maß für die Bindungsenergie. Nach Formel 4.16 ergibt sie sich zu:

$$E_{coh} = E(\infty) - E_{min} = \frac{A_2^2}{4A_3}.$$

Außerdem erlaubt der Fit auch, die Gitterkonstante und den *bulk modulus* auszurechnen:

$$a = \frac{-1}{\alpha} \ln\left(\frac{-A_2}{2A_3}\right)$$

$$B = \frac{A_2^2 \alpha^2}{2A_3} \frac{4}{9a}.$$

Es resultiert $a = 4.29 \text{ \AA}$, $B = 2.44 \text{ Mbar}$ und $E_{coh} = 1.15 \text{ Ry}$. Um die Güte der asymptotischen Fortsetzung zu bestimmen, verwende ich Morse-Funktionen höherer Ordnung, d.h. ich berücksichtige auch Terme der Form $e^{-3\alpha a}$ und $e^{-4\alpha a}$. Damit erhalte ich eine Kohäsionsenergie von 1.16 Ry . In Tabelle 4.2 findet sich der Vergleich mit dem Experiment. Die Abweichung der Gitterkonstanten beträgt 1.6% , des *bulk modulus* 9% und der Kohäsionsenergie 24% . Es lässt also die LDA-Näherung nur eine Abschätzung der Größenordnung zu, die sehr von dem verwendeten Funktional abhängt, wie der Vergleich mit dem CA-Funktional in Kap. 4.3.3 zeigt. Darüber hinaus eröffnet dieser Ansatz ein Spektrum mannigfaltiger, weiterer mechanischer Größen, z.B. der Grüneisen-Parameter oder thermodynamische Größen, z.B. die Debye-Temperatur.

4.5 Konvergenz und Genauigkeit

Der entwickelte Formalismus soll nun an seinen Konvergenzeigenschaften, seiner Genauigkeit und im Vergleich mit anderen Methoden getestet werden.

4.5.1 Basis, Bloch-Vektoren und ebene Wellen

In diesem Abschnitt werde ich die Konvergenzeigenschaften der Gesamtenergie bezüglich der wichtigsten Parameter der Methode studieren: Anzahl der APW's, der ebenen Wellen und der Bloch-Vektoren.

Für die Konvergenzeigenschaften der Basis betrachte ich Kupfer, da die Beschreibung der $3d$ Bänder viele Basisfunktionen benötigt. In Abb. 4.12 ist die Gesamtenergie über KS aufgetragen, das als das Produkt des kleinsten MT-Radius S_{min}^{MT} mit dem größten G -Vektor G_{max} der Basis definiert ist:

$$KS = S_{min}^{MT} |G_{max}|.$$

KS ist damit einheitenlos und somit als universeller Parameter benutzbar. Obwohl in dieser Rechnung Basiserweiterungen bis zum Drehimpuls $l_{max} = 4$ benutzt wurden, ist die Konvergenz langsam. Erst ab $KS = 12$ beträgt die Energiedifferenz weniger als 0.1 mRy . Die Rechnung ohne die Basiserweiterungen (gestrichelt) konvergiert viel langsamer, da die \mathbf{kp} -Methode diese Funktionen benötigt.

Die Abhängigkeit der Gesamtenergie von der Zahl der \mathbf{k} -Punkte im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone veranschauliche ich auch an Kupfer in Abb. 4.13.

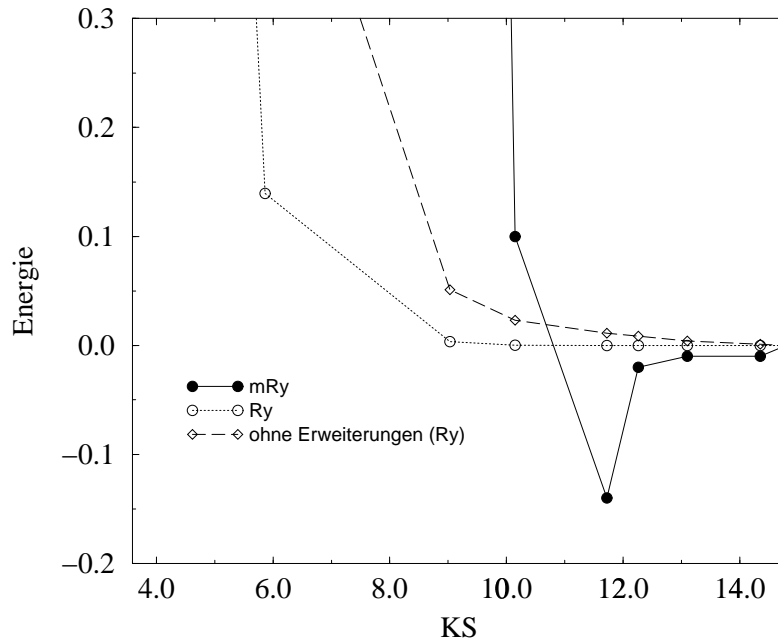


Abbildung 4.12: Konvergenz der Gesamtenergie von Kupfer bezüglich KS. Die Anzahl der APW's wächst von 9 bis 387.

Halbleitende Substanzen konvergieren sehr viel schneller, da die genaue Topologie der Fermi-Fläche nicht so wichtig ist. Um eine absolute Energiegenauigkeit von 1 mRy zu erhalten, sind mehr als 100 k -Vektoren nötig, obwohl die Symmetrie des Kristalls ausgenutzt wurde. Die Zustandsdichte zeigt, dass die langsame Konvergenz auf die Bandenergie zurückzuführen ist. Abb. 4.9 beweist aber, dass eine gute Gitterkonstante auch mit weniger großem Aufwand gewonnen werden kann, da der relative Fehler zwischen zwei Gitterkonstanten sehr viel kleiner ist.

Zum Studium der Konvergenz bezüglich der Fourier-Komponenten wende ich das Programm auf einen Halbleiter mit offener Struktur an. Silizium hat Diamantstruktur, zur dichtesten Kugelpackung fehlen zwei Atome in der Einheitszelle. Abb. 4.14 veranschaulicht die Konvergenz der Gesamtenergie bezüglich der Anzahl der ebenen Wellen in der Darstellung der Dichte und des Potentials.⁵ Mit 200 ebene-Wellen-*stars* erreicht die Genauigkeit der Gesamtenergie 1 mRy. Dieses ist unabhängig davon, ob die zusätzlichen Basisfunktionen in den leeren Kugeln vorliegen, da die ebene-Wellen-Darstellung genau genug für den *interstitial*-Bereich ist. Berechnet man die Kern-Kern-Energie mit der Ewald-Methode, ist die Konvergenz sehr viel langsamer. Die Kern-Kern-Energie ist dann zwar viel genauer, aber die Elektron-Kern-Energie wird mit der Fourier-Methode ausgerechnet. Deshalb heben sich die Fehler teilweise auf, wenn alle Energieterme mit derselben

⁵Die \mathbf{G} -Vektoren werden durch Anwenden der Symmetrioperationen zu *stars* zusammengefasst. Genau ausgedrückt sind in Abb. 4.14 und 4.15 die Anzahl der *stars* aufgetragen.

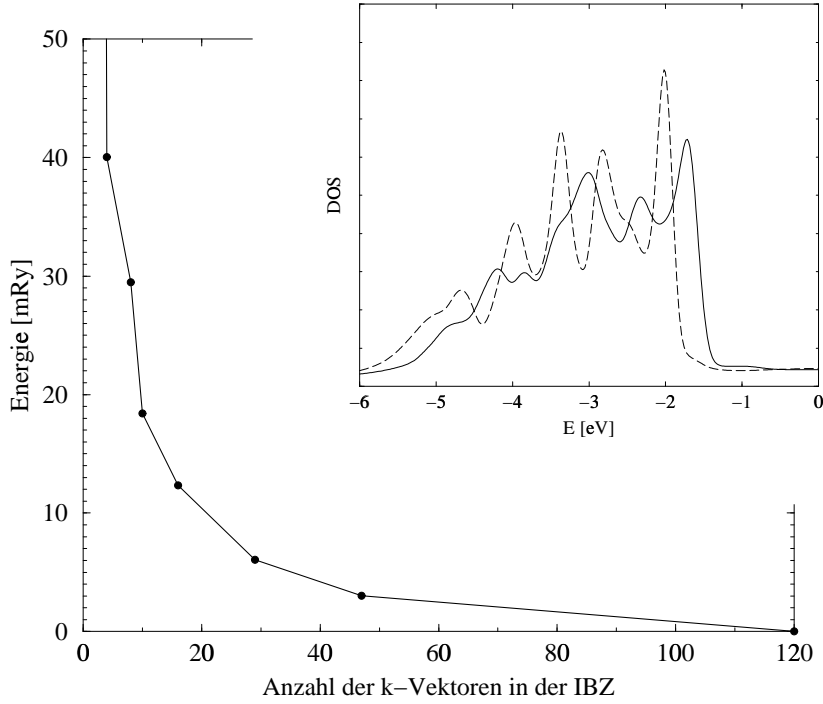


Abbildung 4.13: Konvergenz der Gesamtenergie bezüglich der Anzahl der irreduziblen \mathbf{k} -Vektoren für Kupfer. Eingeschoben im oberen Teil ist die Zustandsdichte mit 10 \mathbf{k} -Punkten (gestrichelte Linie) und mit 120 \mathbf{k} -Punkten (durchgezogene Linie).

Methode berechnet werden. Abb. 4.15 untersucht den Fehler der Kern-Elektron-Energie durch Vergleich von

$$E_{ne} = \int V_n \rho d^3 r$$

mit

$$E_{ne} = \sum_{\boldsymbol{\tau}} V_e(\boldsymbol{\tau}) Z_{\boldsymbol{\tau}}. \quad (4.17)$$

Die erstere Methode konvergiert besser. Als Konvergenzkontrolle ist der Fehler der Dichteintegration im *interstitial* mit aufgetragen.

4.5.2 Vergleich mit dem Experiment

In Tabelle 4.2 habe ich noch einmal die Ergebnisse aus Kap. 4.4 zusammengefasst. Ich habe theoretische und experimentelle Werte aus der Literatur mit aufgeführt.

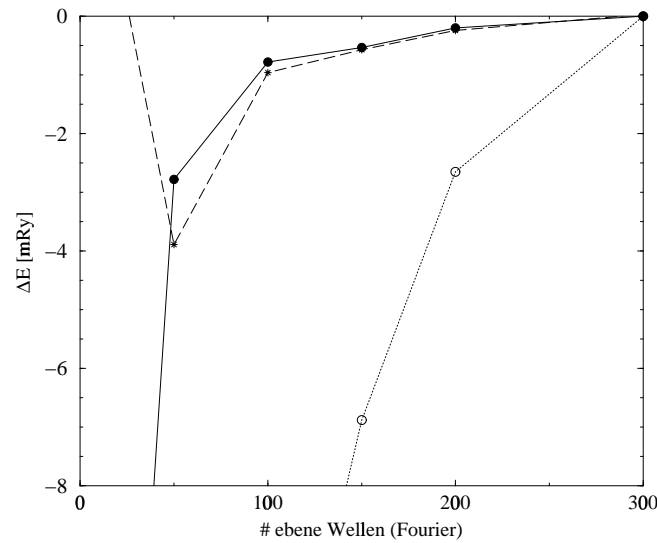


Abbildung 4.14: Gesamtenergiekonvergenz für Silizium in Abhängigkeit der Anzahl der ebenen Wellen in der Fourier-Dichte. Ausgefüllte Kreise: Kern-Kern-Energie mittels Fourier. Leere Kreise: mittels Ewald. Gestrichelte Linie: ohne leere MT-Kugeln.

Substanz	Größe	HL	CA	Vergleich	Experiment
Lithium	Gitterkonstante	3.38		3.38 [44]	3.48 [46]
	<i>bulk modulus</i>	0.152		0.146 [44]	0.12 [46]
	<i>core level shift</i>	1.9mRy			4.4mRy[47]
	Gesamtenergie	-14.89		-14.83 [44]	-15.08 [46]
Kupfer	Gitterkonstante	3.48	3.54	3.51 [50]	3.60 [51, 52]
	<i>bulk modulus</i>	1.93	1.25	1.88 [50]	1.42 [53]
Silizium	Gitterkonstante	5.40		5.41 [54]	5.43 [55]
	<i>bulk modulus</i>	1.05		0.98 [54]	0.99 [55]
Siliziumkarbid	Gitterkonstante	4.29	4.35	4.33 [54]	4.36 [56]
	<i>bulk modulus</i>	2.44	2.21	2.30 [54]	2.24 [56]
	Kohäsionsenergie	1.15	1.05	1.2 [54]	0.93 [56]

Tabelle 4.2: Gitterkonstante [\AA], *bulk modulus* [Mbar] und Kohäsionsenergie [Ry] einiger Metalle und Halbleiter mit dem HL- und CA-Korrelationsfunktional (s. Kap. 4.3.3) im Vergleich zu anderen LDA-Rechnungen und dem Experiment.

Die anderen Programme basieren ebenfalls auf der LDA und verwenden das volle Kristallpotential. In Referenz [50] wird jedoch die KKR-Methode (Korringa-Kohn-Rostoker) eingesetzt. Die Methode aus [54] beschreibt die Dichte und das Potential in einer anderen Form. Außerdem benutzen die Referenzen verschiedene Interpolationsformeln für das Austausch-Korrelations-Funktional (vergl. Gl. 4.8).

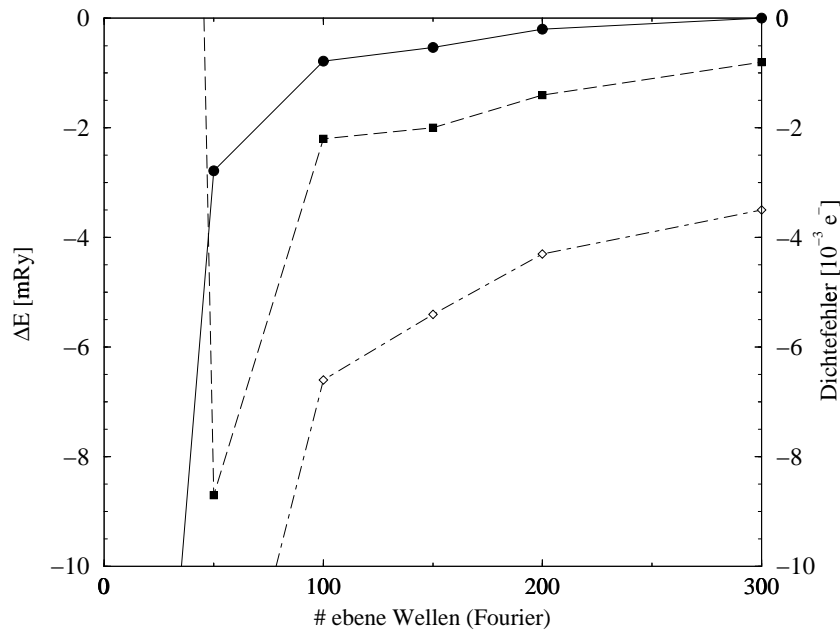


Abbildung 4.15: Gesamtenergiekonvergenz für Silizium in Abhängigkeit der Anzahl der ebenen Wellen in der Fourier-Dichte. Kreise: Gesamtenergie wie in Abb. 4.14. Quadrate: Dichtefehler im *interstitial*. Leere Diamanten: Fehler in Kern-Elektron-Energie.

Diese Unterschiede erklären die Differenzen zwischen den theoretischen Ergebnissen. Die Kohäsionsenergie für SiC wird in LDA schlecht reproduziert, durch die Verwendung des Funktionals von Ceperley und Alder aber wesentlich verbessert.

Der generelle Trend der Unterschätzung von Gitterkonstanten und Überschätzung von *bulk moduli* wird im Wesentlichen reproduziert.

Kapitel 5

Chemische Bindung und Symmetriebrechung: KCu_2Se_2

In Kapitel 3 habe ich die Übergangsmetalldichalkogenide (TMDC: *transition metal dichalcogenide*) als eine seit 30 Jahren gut untersuchte, schichtförmige Substanzklasse vorgestellt. An dieser Stelle möchte ich eine Brücke zu einer anderen Klasse chemischer Verbindungen schlagen, die in der ThCr_2Si_2 -Struktur kristallisieren. Ich wähle als Beispiel den metallischen Repräsentanten KCu_2Se_2 dieser Klasse. Auch diese Substanz weist eine Quasi-Zweidimensionalität in der geometrischen und elektronischen Struktur auf. Es ist erst vor kurzem gelungen, diese Verbindung zu präparieren und zu charakterisieren.[57]

Meine Untersuchungen beleuchten das komplexe Bild der chemischen Bindung, die Quasi-Zweidimensionalität und die Symmetriereduktion von der idealen tetragonalen zur gemessenen orthorhombischen Struktur.

Besonderes Augenmerk lege ich dabei auf die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu anderen schichtförmigen Kristallen und diskutiere insbesondere die Fragen:

- Wie erklärt sich die unkonventionelle Bindung?
- Welche Implikationen hat die schichtförmige Struktur?
- Was verursacht die orthorhombische Verzerrung?

5.1 Kristallstruktur

KCu_2Se_2 besteht aus den anionischen Schichten Cu_2Se_2^- , die durch das Kation K^+ von einander getrennt sind. Das Alkaliatom ist dabei achtfach koordiniert von den Chalkogenatomen umgeben (s. Abb. 5.1).

In geometrischer Hinsicht lässt sich die ThCr_2Si_2 -Strukturklasse in zwei Untergruppen einteilen. Die Mehrzahl der Verbindungen kristallisiert in der tetragonalen Klasse $I4/mmm$, andere zeigen eine orthorhombische Verzerrung ($Fmmm$).

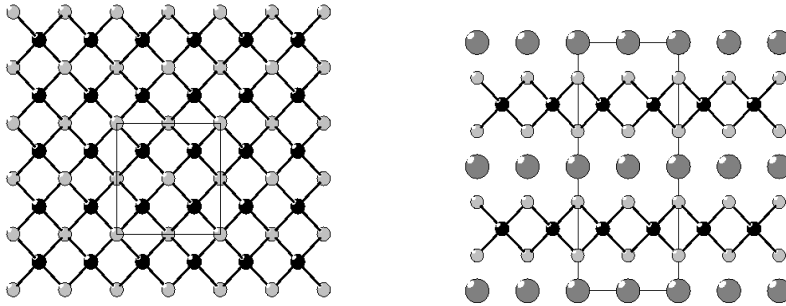


Abbildung 5.1: Kristallstruktur von KCu_2Se_2 . Links: Blick von oben auf die CuSe -Schicht. Die Hälfte der Selenatome liegt oberhalb der Kupferatome, die andere darunter. Rechts: Seitenansicht (von unten nach oben K-Se-Cu-Se-K-..)

KCu_2Se_2 gehört zu der letzteren Klasse, zeigt aber nur eine sehr kleine Verzerrung. Die experimentellen Anzeichen sind nur schwach, da sich die meisten der *reliability factors* in der Röntgen-Strukturuntersuchung kaum unterscheiden. Der interne R -Faktor ist für die orthorhombische Phase ($R_{\text{int}}(\text{Fmmm}) = 0.0473$) etwas verlässlicher als für die tetragonale ($R_{\text{int}}(\text{I4/mmm}) = 0.0526$). Die Verzerrung sorgt für eine Aufspaltung der metallischen Cu-Cu -Bindungslänge, während der Cu-Se -Abstand, der einer kovalenten Bindungslänge entspricht, weitestgehend unberührt bleibt (s. Tab. 5.1).

In Bezug auf die elektronischen Eigenschaften gibt es in der Strukturklasse halbleitende Verbindungen mit reinen Valenzen, die durch formale Oxidationszahlen beschrieben werden können. KCu_2Se_2 gehört zu einer zweiten Klasse mit metallischen Eigenschaften, die aus den gemischten Valenzen folgen.

5.2 Chemische Bindung

Die elektronische Struktur ist auf Grund der komplizierten Synthese nur wenig erforscht. Allein die schwarze Farbe von KCu_2Se_2 charakterisiert die optischen Eigenschaften, die Rückschlüsse auf die elektronische Struktur zulassen. So zeigen die meisten Metalle silbrigen Glanz, Halbleiter schwarze Färbung und Isolatoren klare oder farbige Transparenz. Einfaches Elektronenzählen führt auf die Oxidationsstufen $+I$ für Kalium, $-II$ für Selen und folglich eine Mischung aus $+I$ und $+II$ für Kupfer. Diese Konfiguration schließt halbleitende Eigenschaften aus und legt ein Halbmetall mit einem Valenzbandloch als Leitungsträger nahe.

Die Mischung von Valenzen für symmetrieäquivalente Kupferatome erscheint aber unbefriedigend, deshalb berechne ich die elektronische Struktur der Verbindung.

Raumgruppe	Fmmm	I4/mmm		
<i>a</i>	5.654(1)	4.008(1)		
<i>b</i>	5.682(1)	-		
<i>c</i>	13.643(2)	13.643(3)		
	x	y	z	
Se	0	0	0.1428(1)	
Cu	0.25	0.25	0.25	
K	0.5	0	0	
Fmmm	Bindungslänge	Multiplizität	Bindungslänge	Multiplizität
Cu-Se	2.481	(x4)		
Cu-Cu	2.841	(x2)	2.827	(x2)
K-Se	3.433	(x4)	3.445	(x4)
I4/mmm				
Cu-Se	2.481	(x4)		
Cu-Cu	2.834	(x4)		
K-Se	3.439	(x8)		

Tabelle 5.1: Gitterkonstanten [\AA], relative Atompositionen und Bindungslänge [\AA] von KCu_2Se_2 in der orthorhombischen (Fmmm) und tetragonalen (I4/mmm) Phase.

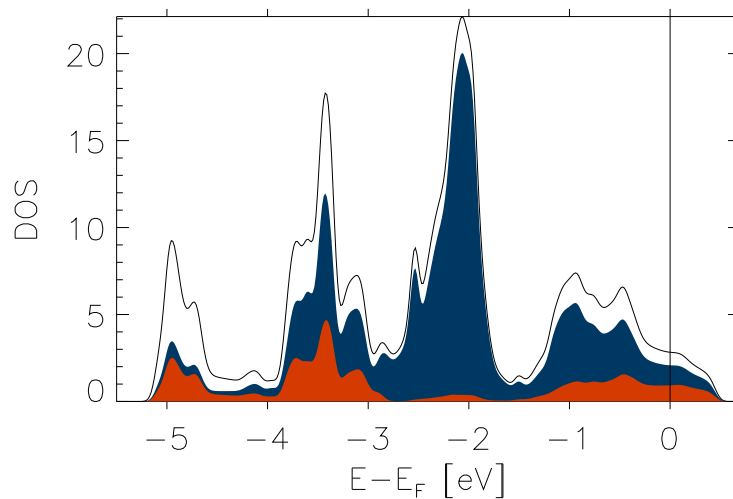


Abbildung 5.2: Orbitalaufgelöste Zustandsdichte von KCu_2Se_2 in Zuständen pro eV und Einheitszelle. Rote Färbung entspricht Se 4*p*, blaue Cu 3*d*. Weiß kennzeichnet die Ladung in der *interstitial*-Region, die schwarze Linie die Gesamtzustandsdichte.

Zur Beschreibung der Wellenfunktionen habe ich als Basissatz 950 APW's ($|G_{\max}|^2 = 17.9 \text{ Ry}$) und 360 Erweiterungen verwendet. Ich habe alle Zustände bis hinunter zu K $3s$ bei -30 eV als Valenzzustände behandelt. Es waren 27 irreduzible \mathbf{k} -Punkte nötig (vergl. Kap. 4.1).

Die Bindungen sollen jetzt in Abb. 5.2 anhand der partiellen Zustandsdichte erläutert werden. Die Rechnungen bestätigen die Vermutung der Halbmetallizität und zeigen, dass ein antibindender Zustand der Hybride von Cu $3d$ und Se $4p$ unbesetzt ist. Oberhalb dieses unbesetzten Zustandes schließt sich eine Bandlücke von 1 eV an.

Der Valenzbandbereich (von -5 eV bis $+0.5 \text{ eV}$) besteht aus den Se $4p$ und den Cu $3d$ Orbitalen. Da K $4s$ also unbesetzt ist, kann ich die ionische Bindung zwischen den Kaliumatomen und den CuSe-Schichten bestätigen, wie es von den interkalierten TMDC bekannt ist. Wie in den TMDC bilden auch in KCu_2Se_2 kovalente Bindungen zwischen dem Nebengruppenmetall und dem Chalkogen einen Teil des Valenzbandes. Es gibt zusätzlich noch Bindungen von metallischem Charakter, die vom Kupfer stammen. In Gegensatz dazu lässt sich zum Beispiel TiSe_2 als reine Valenzen Ti^{+IV} und Se^{II} vorstellen. In ersten Näherung sind die Ti $3d$ Bänder unbesetzt.

Dispersive *semi core*-Zustände liegen bei -30 eV (K $3s$) und bei -13 eV (K $3p$ und Se $4s$), wobei letztere auch für die optischen Größen von Bedeutung sind.

5.3 Optische Eigenschaften

Da das schwarze Erscheinungsbild das einzige experimentelle Ergebnis zur elektronischen Struktur ist, berechne ich die optischen Eigenschaften.

Die Reflektivität fällt bei 1 eV stark ab und erreicht im Bereich des infraroten Lichts fast Null (siehe Abb. 5.4). Im ganzen sichtbaren Bereich übersteigt die Reflektivität 30% nicht, womit das schwarze Erscheinungsbild zu erklären ist. Im Gegensatz dazu haben silbrige Metalle eine Reflektivität von über 55% .

Der Absorptionskoeffizient ist ebenfalls sehr klein. In den beiden Minima im sichtbaren Licht ist er kleiner als 10% pro $0.1 \mu\text{m}$. Damit kommt KCu_2Se_2 nahe an die seltene Eigenschaft der Koexistenz von optischer Transparenz und elektrischer Leitfähigkeit. Nur wenige Metalloxide wurden bisher mit der Verbindung dieser Eigenschaften gefunden. Sie werden als Kontaktmaterialien für Solarzellen und Flachbildschirme eingesetzt.[58]

Die Reflektivität und der Absorptionskoeffizient wurden aus der dielektrischen Funktion ϵ in Abb. 5.4 berechnet (s. Kap. 4.1.4). Aus ihr berechne ich die *loss function* (s. Abb. 5.5). Die Nullstellen von $\text{Re}(\epsilon)$ sorgen für drei Plasmonenanregungen, bei 1.5 eV , 14 eV und 25 eV . Um den genaueren Ursprung der Anregungen zu bestimmen, habe ich für die gepunktete Linie in Abb. 5.5 nur K $3p$ Zustände als Anfangszustände zugelassen, für die gestrichelte Linie nur Cu $3d$. Man beachte, dass sich die gesamte *loss function* sich nicht als Summe der ein-

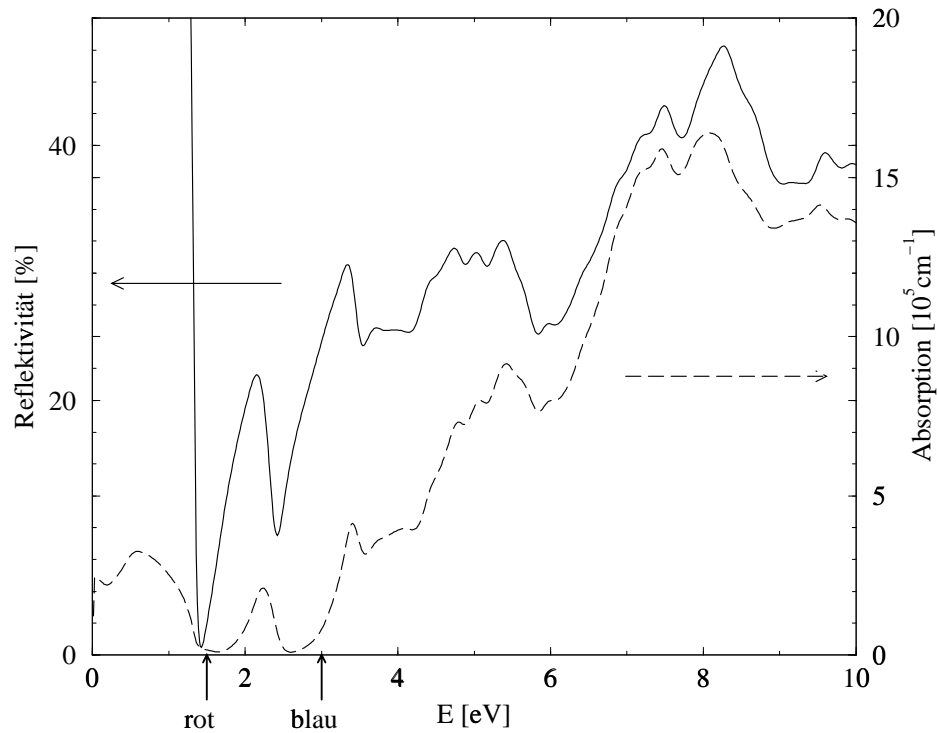
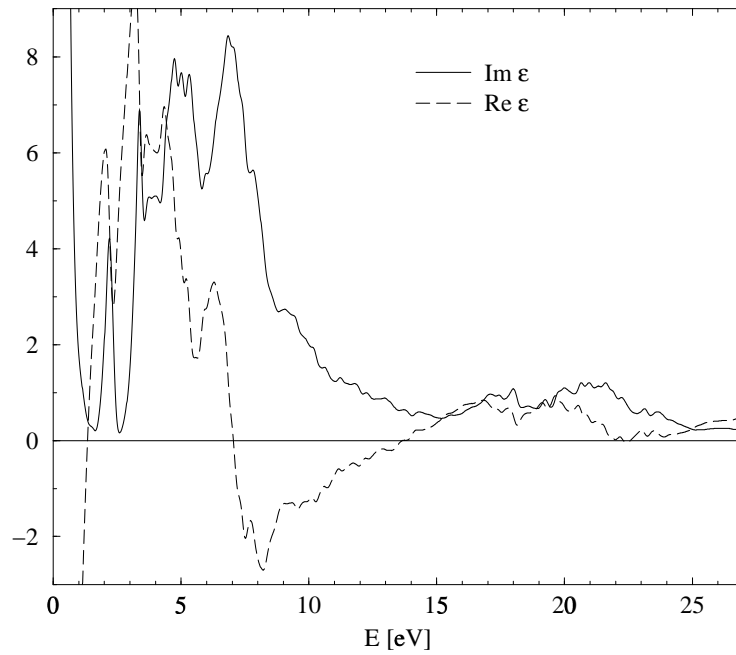
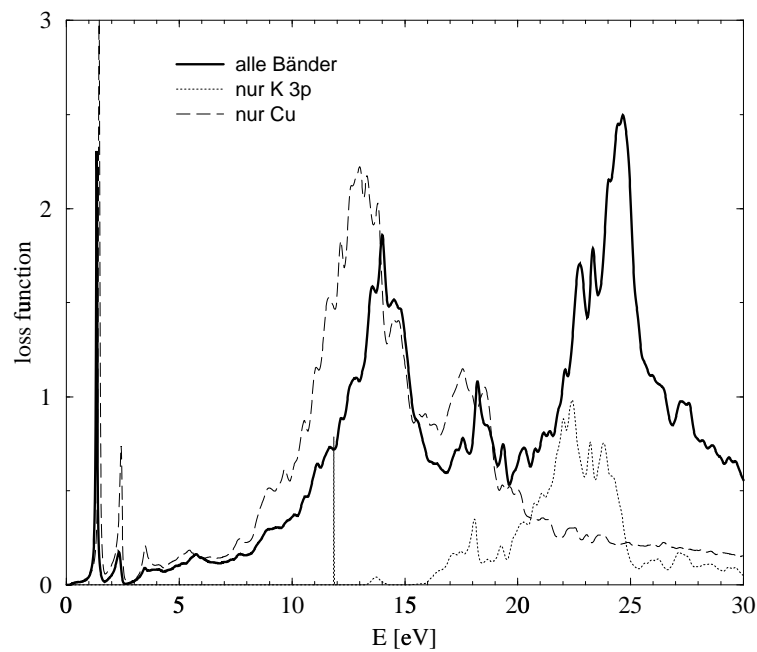


Abbildung 5.3: Reflektivität (durchgezogene Linie) und Absorptionskoeffizient (gestrichelte Linie) von KCu_2Se_2 . Die Pfeile an der Energieachse grenzen den sichtbaren Bereich ein.

zelenen Beiträge ergibt (vergl. Kap. 4.1.4). Trotzdem lässt diese Aufschlüsselung zu, die ersten beiden Maxima dem Kupfer zuzuordnen und den letzten der *semi core*-Anregung des Kaliums.

Die hohe Verlustrate über den weiten Bereich von 10 eV bis 30 eV findet sich nicht bei den TMDC wider und könnte für eine erhöhte Oberflächensensitivität in der Photoemission sorgen (vergl. Kap. 2).

Abbildung 5.4: Dielektrische Funktion von KCu_2Se_2 .Abbildung 5.5: *loss function* von KCu_2Se_2 . Die durchgezogene Linie wurde unter Einbeziehung aller Bänder bis K 3s berechnet, die gepunktete Linie nur mit K 3p als Anfangszustände und die gestrichelte Linie nur mit Cu 3d.

5.4 Quasi-Zweidimensionalität

Die TMDC zeigen eine ausgeprägte zweidimensionale geometrische Struktur. In KCu_2Se_2 sind die Metall-Chalkogen-Abstände beispielsweise mit denen in $\text{K}_{0.6}\text{TaSe}_2$ vergleichbar (s. Tab. 5.2). Der Schichtabstand ist sehr viel kleiner in KCu_2Se_2 , was darauf zurückzuführen ist, dass die Kaliumatome versetzt zu den Selenatomen liegen. Dieser Unterschied sollte aber auf die elektronische Struktur keinen großen Einfluss haben, deshalb untersuche ich die elektronischen Eigenschaften von KCu_2Se_2 auf eine den TMDC's vergleichbare elektronische Zweidimensionalität.

	KCu_2Se_2	TaSe_2	$\text{K}_{0.6}\text{TaSe}_2$
M-M-Abstand innerhalb einer Schicht	2.83	3.47	3.46
M-M-Abstand zwischen zwei Schichten	6.82	6.27	8.53
M-Se-Abstand	2.48	2.55	2.59
K-Se-Abstand	3.43	-	3.28

Tabelle 5.2: Strukturdaten einiger schichtförmiger Verbindungen [\AA]. M steht für Cu bzw. Ta. Die Werte zu den TMDC stammen aus [59] und [60].

Abb. 5.6 zeigt die Bandstruktur in $\Gamma\text{DX}\Gamma$ -Richtung (in der Ebene) und ΓZ (senkrecht dazu). In der $\Gamma\text{DX}\Gamma$ -Richtung sorgen sowohl die kovalenten Cu–Se Bindung als auch die metallische Cu–Cu Bindung für eine stark dispersive Bandstruktur. Dagegen gibt es in der ΓZ -Richtung nur vier dispersive Bänder (blau gekennzeichnet), die sich von den Se $4p_z$ und Cu $3d_{z^2}$ Orbitalen ableiten. Die nicht-dispersiven Bänder lassen Rückschlüsse auf die ionische Bindung zwischen den Schichten zu. Diese Anisotropie ist vergleichbar mit der der TMDC, mit dem Unterschied, dass ein Band die Fermi-Energie in z -Richtung schneidet.

Die orthorhombischen Raumgruppe hat nur triviale Darstellungen. Es stellt sich die Frage, woher die Entartung der Bänder am Punkt X und die hohe Isotropie der Bänder um diesen Punkt (in der Abb. 5.6 durch rote Linien gekennzeichnet) stammt. Da die Bandstruktur der orthorhombische Phase nicht von der tetragonalen zu unterscheiden ist, nehme ich an, dass diese Effekte von der tetragonalen Symmetrie herrühren. Aber auch in der tetragonalen Brillouin-Zone gibt es nur die Punkte Γ , Z und P mit genügend Symmetrie, wie die Charaktertafel [61] zeigt. Der Punkt X unterscheidet sich nur in seiner z -Koordinate von dem Punkt P (s. Abb. 5.7). In der z -Richtung aber weisen die meisten Bänder keine Dispersion auf. Damit erbt die ganze Linie PX die Entartungen. Genauso spiegelt sich die vierzählige Symmetrie noch im Punkte X wider, wie die rot markierten Bänder zeigen (die Richtungen DX und $\text{X}\Gamma$ stehen senkrecht aufeinander).

Die differentielle Leitfähigkeit (s. Kap. 4.1.4) kann man aus Abb. 5.8 ablesen. Die Kurven werden mit der Fermi-Funktion gefaltet, um die Leitfähigkeit zu erhalten (s. Kap. 4.1.4). In Tab. 5.3 sind Plasmafrequenzen und Leitfähigkeitsanisotropien aufgetragen. Bei 0K ergibt sich die Anisotropie zwischen senkrechter

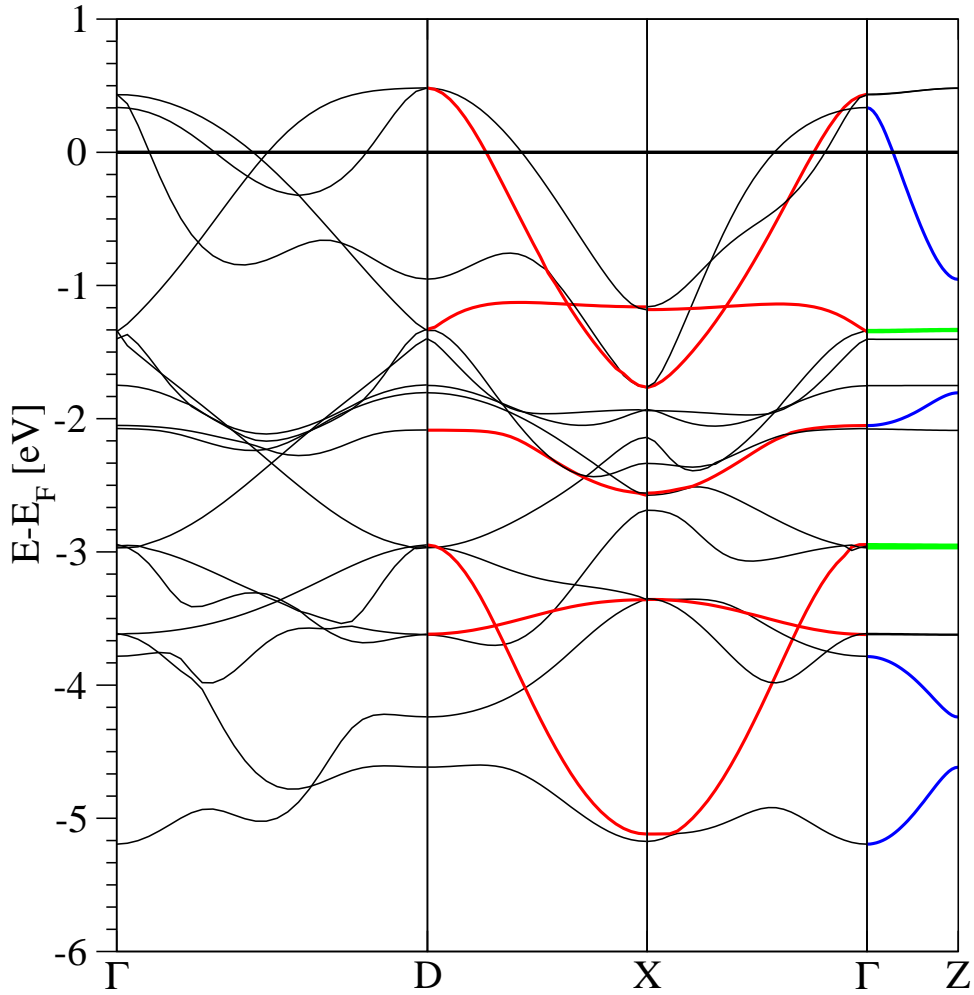


Abbildung 5.6: Bandstruktur der gemessenen orthorhombischen Phase von KCu_2Se_2 , entlang ΓD (diagonal in der Ebene), DX , $\text{X}\Gamma$ (verkürzter Cu-Cu-Abstand) und ΓZ senkrecht zu den Schichten. Auf die farbigen Bänder wird im Text verwiesen.

	KCu_2Se_2	NbSe_2	TiSe_2	Graphit [†]	Li_xC [†]
ω_p^\parallel parallel zu c	1.6	2.7	1.8		
ω_p^\perp in der Ebene	2.7	3.4	2.3		
$\sigma_\perp/\sigma_\parallel$	2.8	1.6	1.6	≈ 1000	≈ 10

Tabelle 5.3: Plasmafrequenzen ω_p und Leitfähigkeitsverhältnisse $\sigma_\perp/\sigma_\parallel$ für einige Schichtkristalle.

[†] Graphit und Li interkalierter Graphit (Li_xC) sind experimentelle Werte nach Ref. [62], x ist experimentell nicht genau bestimmt.

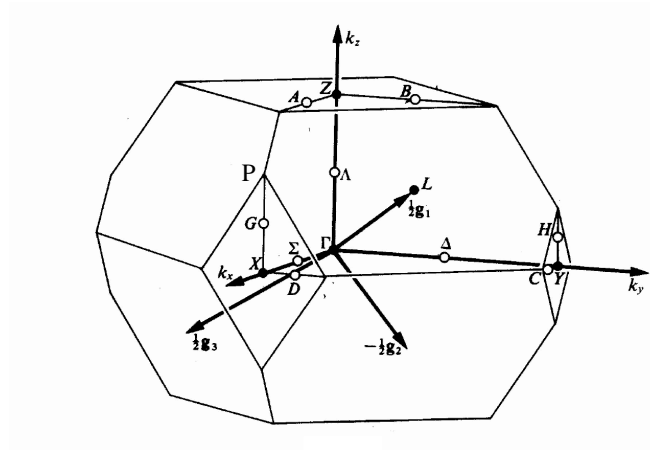


Abbildung 5.7: Orthorhombische Brillouinzone nach [61]. Der Punkt P der tetragonalen Symmetrie ist zusätzlich eingezeichnet.

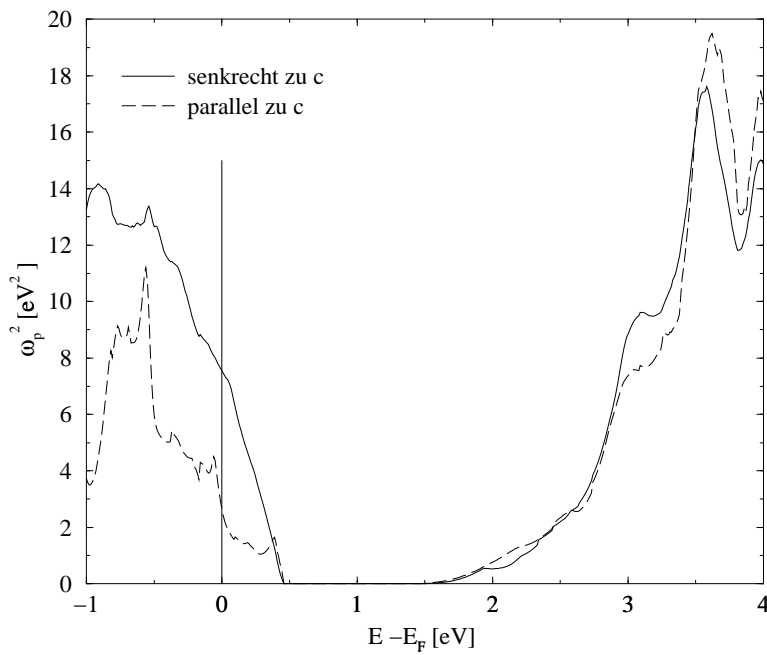


Abbildung 5.8: Differentielle Leitfähigkeit von KCu_2Se_2 . Durchgezogene Linie: in der Ebene; gestrichelte Linie: senkrecht zu den Schichten.

und planarer Richtung zu einem Faktor 2.8. Bei Raumtemperatur erhalte ich 2.6, also besteht keine wesentliche Temperaturabhängigkeit.

Im Gegensatz zur Gleichgewichtsleitfähigkeit erscheint die Photoleitfähigkeit isotrop. Im Vergleich ist die Photoleitfähigkeit von z.B. TaSe_2 sehr groß, für das

$\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} = 40$ gemessen wurde [63]. Die verschwindende differentielle Leitfähigkeit zwischen 0.5 eV und ca. 2 eV spricht für eine Schwelle der Photoleitfähigkeit in diesem Bereich. Um die Photoleitfähigkeit messbar zu machen, müsste man die metallische Leitfähigkeit unterbinden, was bei einem Verändern der chemischen Zusammensetzung zu einem Erdalkali-interkalierten CuSe möglich sein sollte (vergl. Kap. 5.6).

5.5 Symmetriebrechung

Da die Röntgen-Strukturanalyse die orthorhombische Phase gegenüber der tetragonalen nur schwach bevorzugt, vergleiche ich die beiden Phasen mittels Gesamtenergierechnung. Abb. 5.9 stellt die Energie in Abhängigkeit von der Auslenkung

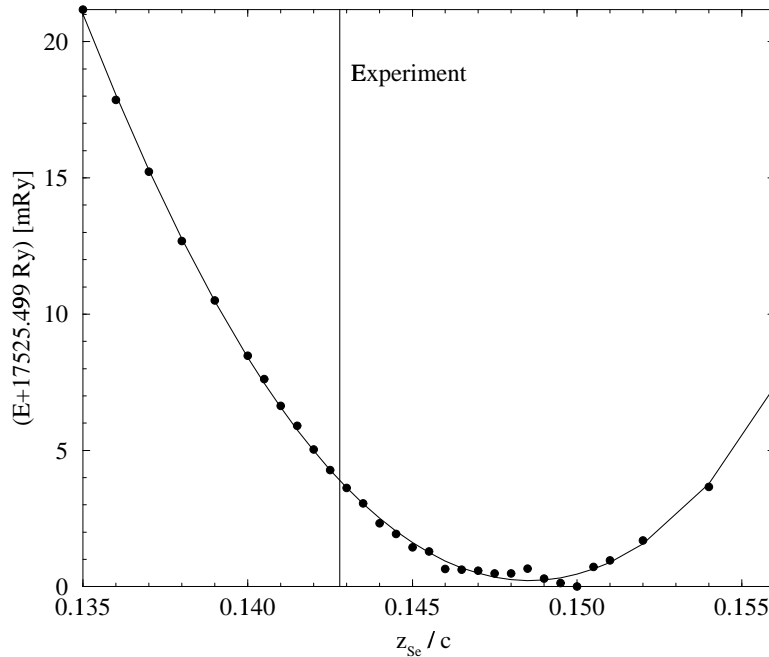


Abbildung 5.9: Gesamtenergie von KCu_2Se_2 über die z -Koordinate des Selenatoms bei $a = b = 5.668 \text{ \AA}$. Die Cu-Se-Bindungslänge nimmt von 2.54 \AA auf 2.38 \AA ab.

des Selenatoms in z -Richtung dar. Damit verändere ich die Cu-Se-Bindungslänge. Das theoretische Minimum liegt bei einer kleineren Bindungslänge von 2.433 \AA als das Experiment mit 2.481 \AA . Die Abweichung um 2% erklärt sich durch den *overbinding*-Effekt der LDA.

Die Abb. 5.10 zeigt den Einfluss der orthorhombischen Verzerrung. Die erste Betrachtung soll die Stabilität der tetragonalen Phase charakterisieren. Der tetragonale Schermodul $C = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) = 0.25 \text{ Mbar}$ (Gl. 4.15) wurde aus der

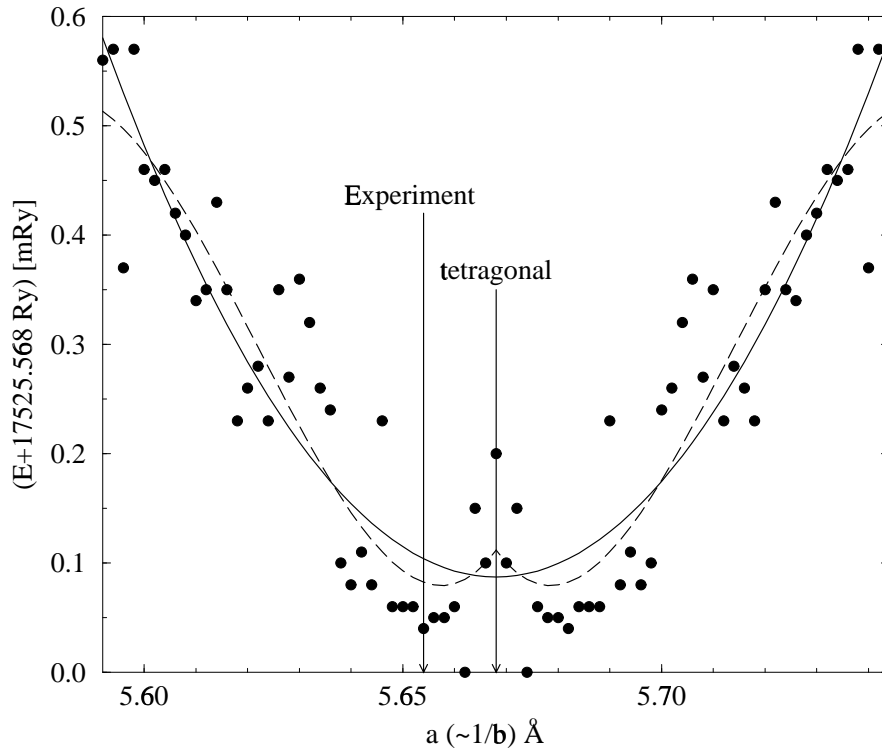


Abbildung 5.10: Gesamtenergie über die orthorhombische Verzerrung von KCu_2Se_2 bei konstant gehaltenem Volumen. Numerische Instabilitäten erzeugen eine Steuung um ca. 0.1 mRy.

Krümmung der durchgezogenen Parabel in Abb. 5.10 gewonnen. Diese Stabilität

KCu_2Se_2	TiSe_2 [64]	Graphit [65, 66]	Kupfer [67]
0.25 Mbar	0.4 Mbar	4 Mbar	0.257 Mbar

Tabelle 5.4: Schermodul von KCu_2Se_2 im Vergleich mit anderen Substanzen.

der tetragonalen Phase gegen orthorhombischen Verzerrungen soll mit Hilfe dieser Zahl charakterisiert werden. Das Stabilitätskriterium [67]:

$$c_{11} > |c_{12}|$$

ist erfüllt. Ich kann jedoch mit dem Schermodul nicht nur zwischen stabil und instabil unterscheiden, sondern habe auch ein Maß für die Stabilität. Ich vergleiche dazu in Tab. 5.4 verschiedene Substanzen. KCu_2Se_2 ist weicher gegenüber Scherungen als die verglichenen Schichtkristalle. Die vergleichbare Härte von Kupfer und KCu_2Se_2 legt nahe, dass die Cu 3d Bänder für die geringe Härte in xy -Richtung sorgen.

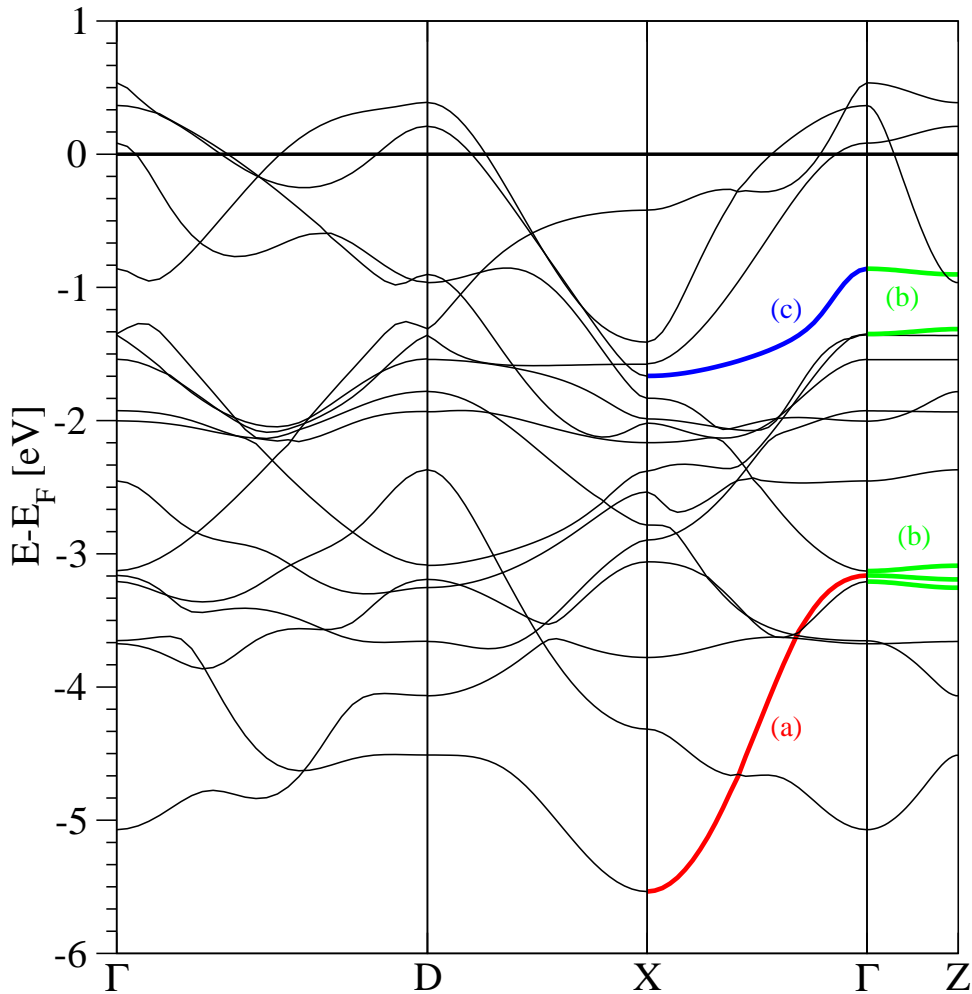


Abbildung 5.11: Hypothetische Bandstruktur bei einer übertriebenen orthorhombischen Verzerrung von KCu_2Se_2 : $a = 5.4 \text{ \AA}$ (Experiment: $a = 5.654 \text{ \AA}$). Auf die farbigen Linien wird im Text Bezug genommen.

Das Minimum¹ der Gesamtenergiekurve liegt bei $a = 5.658 \text{ \AA}$. Der Energiegewinn von 0.1 mRy liegt aber in der Größenordnung des numerischen Rauschens. Der Unterschied zum Experiment beträgt nur 0.1% in der Gitterkonstanten. Das *overbinding* der LDA wird hier nicht beobachtet, da das Volumen konstant gehalten wird. Die Überbindung tendiert in erster Näherung nämlich dazu, das Volumen zu unterschätzen. Unsere Rechnungen beinhalten keine Temperatureffekte, obwohl die Messung bei Raumtemperatur unternommen wurde. Die Volumenausdehnung kann z.B. bei einfachen Metallen dazu führen, die Verzerrung zu verstärken.[68]

¹Das zweite Minimum ist symmetrieäquivalent.

Die Brechung der Symmetrie lässt sich als Konkurrenz zweier entgegengesetzter Mechanismen verstehen. Die elektrostatische Energie führt auf die hochsymmetrische Phase, in diesem Fall mit einer sehr kleinen Energiedifferenz von 0.7 mRy. Die Bandstrukturveränderungen bewirken in der Regel eine Bevorzugung der asymmetrischen Konfiguration [68], die in diesem Fall um 0.1 mRy tiefer liegt. Um die Unterschiede in der Bandstruktur zu verstärken, habe ich eine stark übertriebenen Verzerrung in Abb. 5.11 gerechnet. Farblich markiert sind die wesentlichen Unterschiede in der Bandstruktur gegenüber der gemessenen Verzerrung (vergl. mit den markierten Bändern der Abb. 5.6): die Erhöhung der Bandweite (a), das Aufspalten von Bändern (b) und die umgedrehte Dispersion eines Bandes (c).

Die Richtung ΓX entspricht der verkürzten Kupfer-Bindungslänge. In dieser Richtung vergrößert sich der Überlapp zwischen den Orbitalen und dadurch verbreitert sich das Band (a).

Da die Symmetrie der orthorhombischen Raumgruppe kleiner ist, sind die Entartungen der Bänder in ΓZ aufgehoben (b), ebenso auch im Punkt X. Die Bandabstoßung in X sorgt dafür, dass das Band (c) an X nach unten verschoben wird, wobei sich seine Dispersion umkehrt.

In Perovskiten und Kupraten beobachtet man oft orthorhombische Verzerrungen, die durch den Jahn-Teller-Effekt erklärt werden können [69, 70]. In den hexagonalen TMDC treten Symmetriebrechungen als Ladungsdichtewellen auf.[15] Beide Effekte können auf Aufspaltungen an der Fermi-Energie zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu zeigt KCu_2Se_2 nur sehr geringe Unterschiede an der Fermi-Kante. Deshalb führe ich die Symmetriereduktion auf die Cu 3d-Bänder im Valenzband zurück.

5.6 Interkalation

Um die Analogie mit den TMDC noch weiter zu belegen, habe ich den Einfluss hypothetischer Interkalate untersucht (Abb. 5.12). Ich zeige reines Cu_2Se_2 ohne Interkalat und $SrCu_2Se_2$, in dem Strontium zwei Elektronen an die Schichten abgibt. Ich habe Strontium gewählt, um mit dem Ionenradius möglichst nahe an dem von Kalium zu bleiben. Sehr deutlich ist das Auffüllen der zwei Valenzbandlücken zu sehen. Von Cu_2Se_2 bis $SrCu_2Se_2$ nimmt die Zahl der Löcher von zwei auf Null ab. $SrCu_2Se_2$ ist also ein Halbleiter. Auch die tiefliegenden Se 4p abgeleiteten Bänder sind um ca. 0.5 eV pro Loch verschoben. Nur die reinen Cu 3d Zustände werden kaum beeinflusst. Dies bestätigt die Annahme, dass Kalium nur Elektronenlieferant für die Wirtssubstanz ist, die die Elektronen in die Se 4p – Cu 3d Bindung aufnimmt.

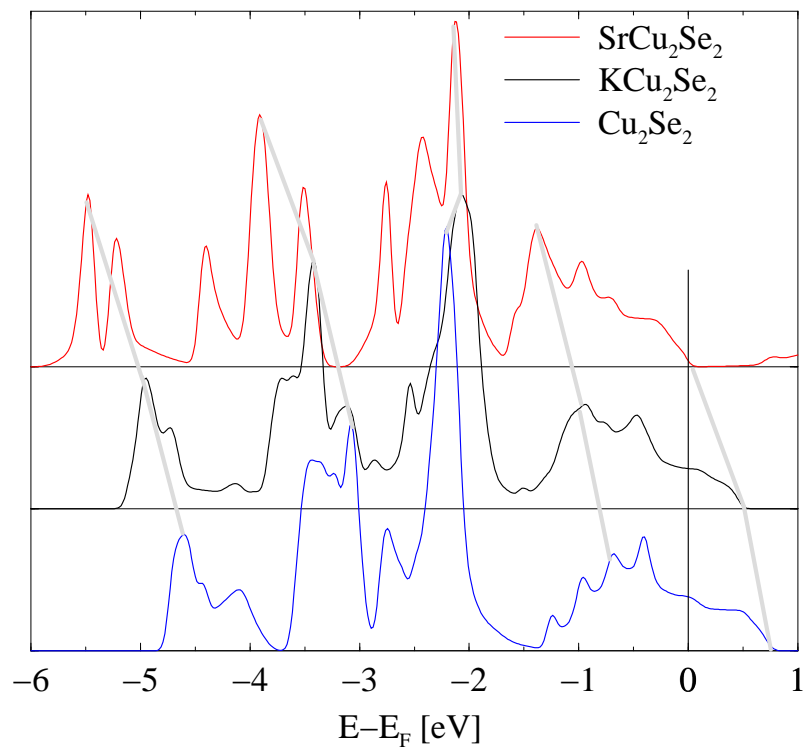


Abbildung 5.12: Zustandsdichte verschiedener, hypothetischer Interkalate: Cu_2Se_2 , KCu_2Se_2 und SrCu_2Se_2 . Graue Linien zeigen den Verlauf prominenter Strukturen.

Kapitel 6

Diffusion und Quantensiebe: Cetineite

Nanotechnologie, Nanoporosität und *bottom up*-Chemie sind Schlagworte der heutigen Presse. Dabei geht es darum, schaltbare Bausteine auf atomarer Skala herzustellen, und das ganze am besten durch eine einfache Reaktion im Reagenzglas.

Eine Substanzklasse, die in dieser Entwicklung eine Rolle spielen könnte, sind die schon betrachteten Schichtkristalle. Nun möchte ich eine röhrenförmige Struktur vorstellen und damit von Systemen mit zweidimensionalen Eigenschaften zu solchen mit eindimensionalen überzugehen: Cetineite.[71]

Sie sind mit den Zeolithen verwandt und zeigen ebenfalls ihre nanoporöse Geometrie, unterscheiden sich aber in den elektronischen Eigenschaften. Den isolierenden Zeolithen stehen die halbleitenden Cetineite gegenüber.[72] Wird eine Spannung angelegt, so verändern sich die Eigenschaften der Cetineite. So könnten sie als schaltbares Molekularsieb dienen, denn in die Röhren lassen sich Gastmoleküle reversibel einbringen. In der Umkehrung könnte die Beeinflussung der Bandlücke oder des elektrischen Widerstands durch Gastmoleküle die Cetineite als Sensoren auszeichnen. Die elektronische Struktur der reinen Substanzen [2, 73] und die Auswirkungen von Wasser in den Röhren auf die Photoemissionsspektren [74] wurden bereits im AFC-Formalismus untersucht.

In diesem Kapitel werde ich die Diffusion beschreiben. Dazu berechne ich die Gesamtenergie auf dem Diffusionsweg eines Edelgasatoms in der Röhrenmitte. Eine weitere Anwendung des Gesamtenergieformalismus besteht darin, die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der chemischen Zusammensetzung zu studieren. Die Gitterkonstante wiederum hat Einfluss auf die Bandlücke, wodurch eine gezielte Veränderung der elektronischen Struktur möglich wird.

6.1 Nullpunktsschwingungen in Wasser

Dieser Teil der Arbeit bildet die Grundlage der Betrachtung, ob die Nullpunktsschwingung des Wasserstoffs die Diffusion von Wasser durch die Cetineitrröhren beeinflusst. Insbesondere stellt sich damit die Frage, ob die Cetineite zur Trennung von Wasserstoff, Deuterium und Tritium (z.B. in der Form von Wasser, schwerem Wasser und überschwerem Wasser) eingesetzt werden können (s. Kap. 6.3).

Ich berechne reines Wasser, um zu testen, ob auch bei den kleinen MT-Kugeln des Wasserstoffs noch sinnvolle Ergebnisse erzielt werden können. Ich kann dann die räumlich Ausdehnung der Schwingung mit der Geometrie der Röhren vergleichen. Für das molekulare Wasser verwende ich eine orthorhombische Einheitszelle ($2.5 \text{ \AA} \times 3.5 \text{ \AA} \times 3.0 \text{ \AA}$), sodass der Abstand der Sauerstoffatome untereinander $d_{OO} = 2.5 \text{ \AA}$ beträgt. Die Rechnung ergibt einen Gleichgewichtsabstand von O zu H $d_{OH} = 0.948 \text{ \AA}$ und einen Winkel $\phi_{HOH} = 95.9^\circ$. Die Unterschiede zum

	meine Rechnung	Theorie nach [75]	Experiment [76]
OH-Bindungslänge	0.948 Å	0.968 Å	0.957 Å
HOH-Winkel	95.9°	102.4°	104.5°
Streckschwingung [†]	4360 cm ⁻¹	3670 cm ⁻¹	3757 cm ⁻¹
Kippschwingung [†]	1580 cm ⁻¹	1610 cm ⁻¹	1595 cm ⁻¹

Tabelle 6.1: Statische und dynamische Größen des Wassermoleküls im Vergleich mit anderen Rechnungen und dem Experiment.

[†] Hier sind die Vibrationsfrequenzen $\hbar\sqrt{D/m}$ gemeint, die sich von den Nullpunktsschwingungen um den Faktor 2 unterscheiden.

Experiment (siehe Tab. 6.1) sind auf die kleine Einheitszelle zurückzuführen, die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen nicht ganz unterbindet. Ich habe nur den Γ -Punkt verwendet, um die Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Molekülen zu reduzieren. Die Frequenzen der Eigenschwingungen habe ich in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Den ersten Eigenwert identifiziere ich als Streck-

Isotop	1. Eigenwert	2. Eigenwert	Summe
H ₂ O	9.94 mRy	3.61 mRy	13.56 mRy
D ₂ O	7.03 mRy	2.56 mRy	9.59 mRy

Tabelle 6.2: Energie der Nullpunktsschwingung von Wasserstoff und Deuterium pro Atom in (schwerem) Wasser

schwingung, da der Eigenvektor nur um 7° gegenüber der O-H-Richtung verkippt ist. Die andere Schwingung ist eine Kippschwingung im Winkel.

Diese Werte sind aus einem parabolischen Fit der Abb. 6.1 gewonnen. Aus diesem entnehme ich direkt die Gleichgewichtslage mit der Bindungslänge d_{OH}

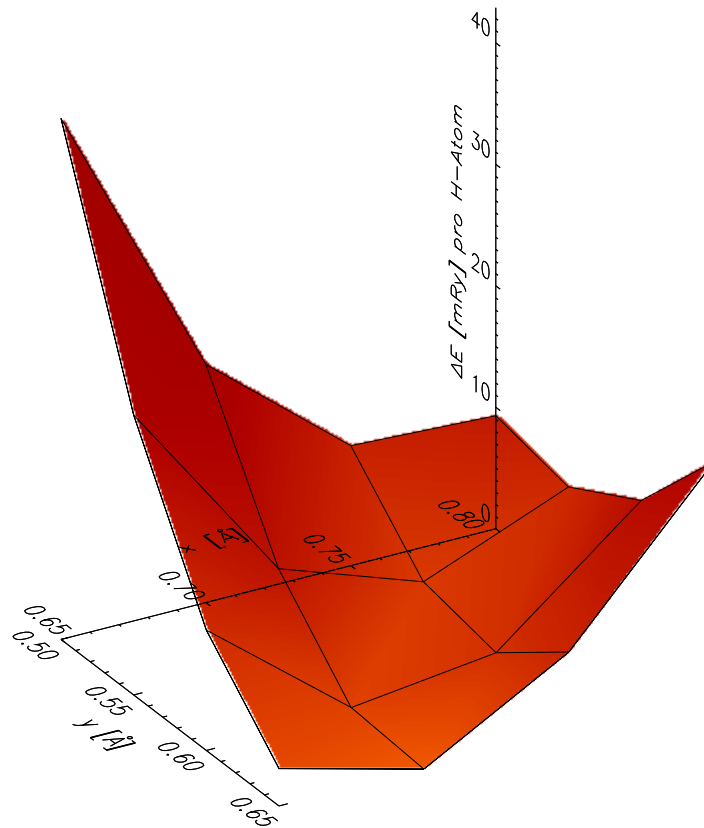


Abbildung 6.1: Energiefläche von Wasserstoff in Wasser in Abhängigkeit seiner x - und y -Koordinate.

und dem Bindungswinkel ϕ_{HOH} . Um die Nullpunktsschwingung zu berechnen, transformiere ich die quadratische Form der Energie auf ihre Hauptachsen:

$$E = \frac{1}{2}D_1(\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_1)^2 + \frac{1}{2}D_2(\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_2)^2.$$

\mathbf{e}_i seien darin die Eigenvektoren. Die Bewegung eines Wasserstoffatoms ist ein zweidimensionaler harmonischer Oszillator, wenn man die Kern- und Elektronenbewegung separiert (Born-Oppenheimer-Näherung). Die Vibrationsenergie lässt sich dann aus der Masse m des Protons bzw. des Deuteriums berechnen:

$$E_0^i = \hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{D_i}{m}}.$$

In der Raman- oder Infrarotspektroskopie misst man die Differenzen $\hbar\sqrt{D/m}$. Die Nullpunktenergie ist halb so groß. Die Nullpunktenergie von H und D un-

terscheiden sich also um einen Faktor $\sqrt{2}$. Die räumliche Ausdehnung der Schwingung lässt sich durch

$$\sqrt{\langle x_i^2 \rangle} = \frac{\hbar}{2\sqrt{mE_i}}$$

angeben (siehe Tab. 6.3). Die Schwingungen liegen damit noch im berechneten Bereich. Die Abweichung vom quadratischen Fit beträgt weniger als 3%. Die *ab initio*-Berechnungen von Wasser erweisen sich als sehr aufwändig und die LDA-Ergebnisse stimmen nicht sehr gut mit dem Experiment überein. Deshalb werde ich mich im nächsten Abschnitt auf geometrische Argumente beschränken.

	Streckschwingung	Kippschwingung
H ₂ O	0.09 Å	0.14 Å
D ₂ O	0.07 Å	0.12 Å

Tabelle 6.3: Räumliche Ausdehnung der Wasserstoff- und Deuteriumschwingung in Wasser.

6.2 Diffusion von Edelgasen in den Cetineit-röhren

Cetineit-Kristalle sind Verbindungen von dem Typ $A_6[Sb_{12}O_{18}][SbX_3]_2$, in denen unterschiedliche Alkaliatome A und Chalkogenatome X eingebaut werden können. Diese Arbeit handelt von $A = K$ und $X = Se$, da nur in diesem Fall die Röhren reversibel mit Gästen befüllbar sind.

Die Cetineite bilden eine sehr geordnete Röhrenstruktur, in die kontrolliert Gastmoleküle eingelagert und wieder entfernt werden können. Ein Schema wird in Abb. 6.2 gezeigt. Die Wände bestehen aus einem Sb_2O_3 -Netzwerk. Von Innen sind sie durch das positive Alkaliion K^+ begrenzt und werden durch die $[SbSe_3]^{3-}$ -Pyramiden zwischen den Röhren zusammengehalten. Für die Diffusion in den Röhren müssen vor allem die Kalium- und Sauerstoffatome beachtet werden.

Abb. 6.3 zeigt die Abstände eines Atoms in der Röhrenmitte von den Wandatomen in Abhängigkeit seiner z -Koordinate. Außerdem ist dort die elektrostatische Energie aufgetragen, die ein Heliumatom während der Diffusion spürt. Diese Energie habe ich aus der Madelungenergie der K^+ -Ionen und der $[SbSe_3]^{3-}$ -Pyramiden berechnet. Die elektrostatische Madelung-Energie ist am größten, wenn das Atom den Röhren, insbesondere den Kaliumatomen, am nächsten kommt, da in der Dipolenergie fast nur das Feld des Kaliums zu spüren ist. Die elektrostatische Barriere liegt bei 40 mRy pro Heliumatom.

Die Abb. 6.4 zeigt die *ab initio*-Berechnung der Gesamtenergie. Die Gesamtenergie zeigt die vierfache Periodizität des Kristalls. Ein Faktor zwei stammt

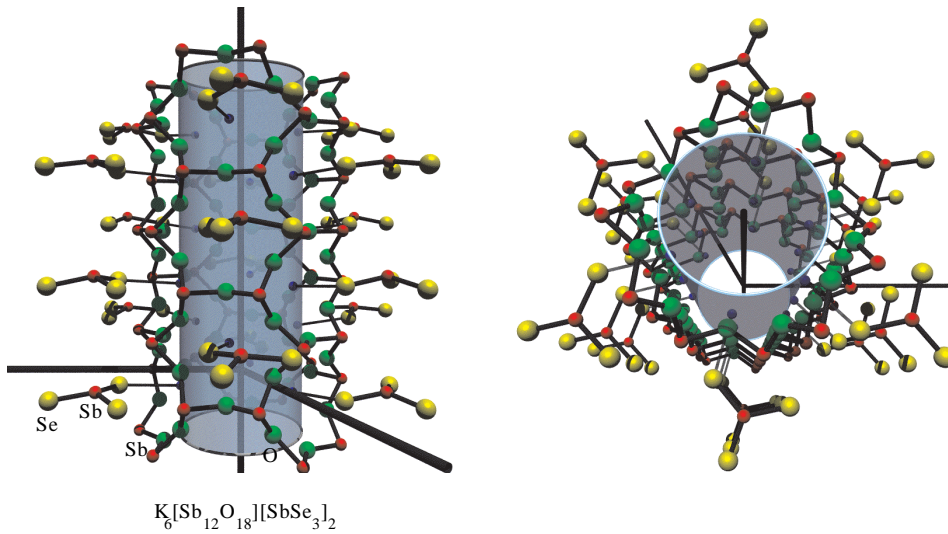


Abbildung 6.2: Blick auf die Cetineit-Struktur nach Ref. [2]. Links: von der Seite; rechts: von oben. Die schattierte Röhre soll unterstützend die Struktur verdeutlichen.

aus der Schraubensymmetrie. Der Sattelpunkt der Diffusion liegt aber nicht auf einem Extremalabstand zur Wand. Das ist durch zwei konkurrierende Effekte zu verstehen. Die Energie des Heliumkerns ist am größten, wenn das Atom in der Kalium-Ebene sitzt (vergl. Abb. 6.3). Die Energie des Heliumatoms verhält sich genau umgekehrt, sie hat dort ein Minimum. Zusammen sorgen die beiden Kräfte für ein Energiemaximum bei $z = 0.12c$. Die Barrierenhöhe ergibt sich zu $\Delta E = 9 \text{ mRy}$.

Die Diffusionskonstante berechne ich aus der *transition state theory* [77, 78]. Aus der Energiebarriere ΔE ergibt sich die Diffusionskonstante D bei der Temperatur T :

$$D = a_0^2 f e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}.$$

Der Boltzmannfaktor $\exp[-\Delta E/k_B T]$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, über die Barriere zu springen und die *jump attempt frequency* f ist ein Maß für die Häufigkeit der Sprungversuche. a_0 stellt den Abstand zweier Minima dar. Die Schwingungsmoden im Minimum seien durch die Frequenzen $\nu_i, i = 1, \dots, N$ und im Sattelpunkt durch $\nu_i^*, i = 1, \dots, N - 1$ gegeben¹. Die harmonische Näherung liefert eine Formel für die *attempt frequency*:

$$f = \frac{\prod_{i=1}^N \nu_i}{\prod_{i=1}^{N-1} \nu_i^*}.$$

¹Im Sattelpunkt werden nur die Schwingungen senkrecht zur Reaktionskoordinate berücksichtigt.

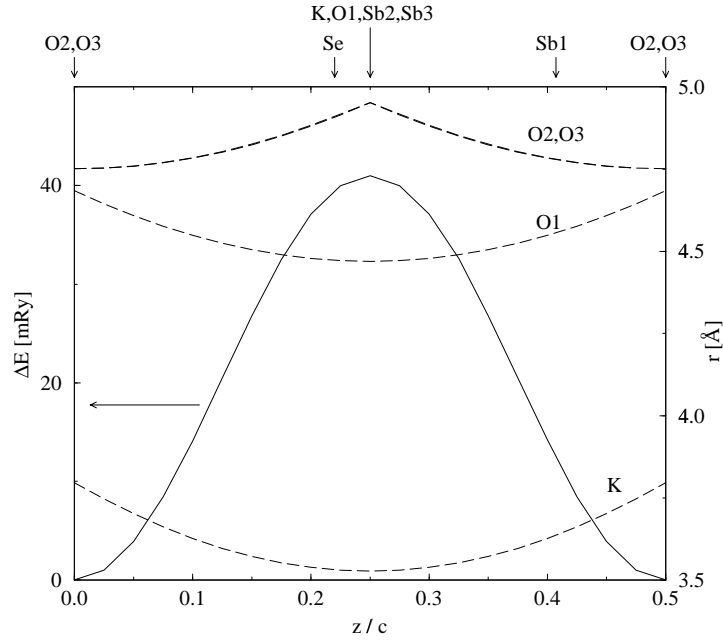


Abbildung 6.3: Energie eines Heliumkerns im Feld der $K^+-[SbSe_3]^{3-}$ -Multipole (durchgezogene Linie, linke Achse). Abstand des Heliumkerns von den Cetineit-Röhrenwand-Atomen bei Diffusion in der Röhrenmitte (gestrichelte Linie, rechte Achse). K steht für das Kaliumatom, Sb2, Sb3, O1, O2 und O3 bezeichnen die Wandatome, Sb1 und Se bilden die Pyramiden. Die z -Koordinaten der Atome sind durch die Pfeile angedeutet.

In dem Modell des eindimensionalen Einstein'schen *random walk* folgt aus der Diffusionskonstanten die Zeit τ , bis ein Teilchen die Länge L zurückgelegt hat [79]:

$$\tau = \frac{L^2}{D}.$$

Als einfaches Modell nehme ich eine Potentiallandschaft der Form

$$E(z) = -\frac{\Delta E}{2} \cos(2\pi \frac{z}{a_0}) \approx -\frac{\Delta E}{2} + \frac{1}{2} \frac{\Delta E (2\pi)^2}{a_0^2} z^2$$

mit der Barrierenhöhe ΔE und der Periodizität a_0 an. Die Werte ΔE und a_0 für Helium gewinne ich aus den *ab initio*-Rechnungen:

$$\Delta E = 9\text{mRy} \quad \text{und} \quad a_0 = 0.25c.$$

Im Minimum erhalte ich die Schwingungsfrequenz

$$f = \nu_1 = \sqrt{\frac{\Delta E}{2a_0^2 m}},$$

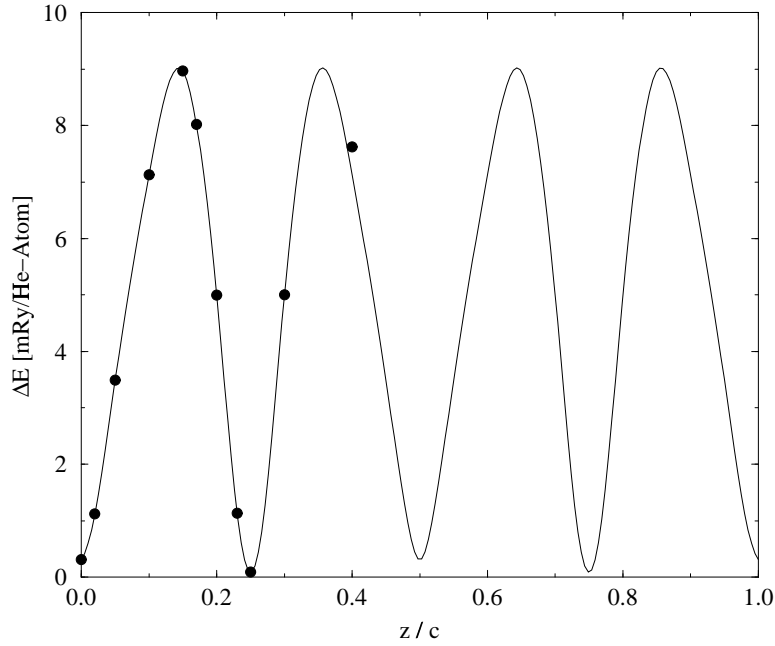


Abbildung 6.4: Differenzen der Gesamtenergie pro Heliumatom in Abhängigkeit seiner z -Koordinate. Die ausgefüllten Kreise sind die *ab initio*-Ergebnisse, die Linie setzt die Ergebnisse fort.

wobei m die Masse des diffundierenden Atoms ist. Alle Formeln zusammen ergeben dann für die Diffusionszeit

$$\tau = \frac{L^2}{D}, \quad D = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{a_0^2 \Delta E}{m}} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}},$$

$$\tau = 12\text{s} \cdot \frac{L[\text{mm}]^2}{a_0[\text{\AA}]} \sqrt{\frac{m[\text{u}]}{\Delta E[\text{mRy}]} e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}.$$

Experimentell wurden die Zeiten, bis sich ein Röhre füllt, gemessen.[80, 81] Um diese Zeiten theoretisch abzuschätzen, setze ich in die Formel für die Diffusionszeit die halbe Länge des Kristalls $L \approx 0.5$ mm ein. Ich gehe von der Annahme aus, dass die Atome von beiden Seiten in den Kristall diffundieren.

Die zu großen Diffusionszeiten in der Theorie könnten an mangelnde Konvergenz liegen, oder daran, dass im Experiment noch weitere Diffusionswege möglich sind. Im Experiment wurden die Zeiten aus der Sättigung der Widerstandsänderung bestimmt. Es bleibt die Frage offen, wie viel Helium benötigt wird, um den Widerstand längs der Röhren zu verändern. Eine Verringerung der Barriere könnte von den Nullpunktsschwingungen kommen.[83] Die volle Relaxation der Struktur könnte die Barriere senken. Die Abschätzung der *attempt frequency* ist ungenau und kann um ein bis zwei Größenordnungen schwanken.

	Masse	Radius [†]	Experiment	Rechnung	$\tau_{\text{exp}}/\sqrt{m}$
Xe	131 u	1.09 Å – 2.16 Å	250 s		21.8
Kr	84 u	0.88 Å – 2.02 Å	90 s		9.8
Ar	40 u	0.71 Å – 1.88 Å	55 s		8.7
Ne	20 u	0.38 Å – 1.54 Å	40 s		8.9
He	4 u	0.31 Å – 1.4 Å	20-30 s	160 s	10-15

Tabelle 6.4: Atomare Masse m , Radius, experimentelle Befüllungszeiten τ_{exp} und theoretische Diffusionszeiten der Edelgase durch die Cetineitröhren

[†] Die untere Schranke gibt den atomaren Radius an, die obere den van-der-Waals-Radius, nach [82].

Darüber hinaus vernachlässigt die Theorie den Druck und die Entropie. Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Diffusion könnten klären, ob die angenommene exponentielle Abhängigkeit von der Barriere richtig ist [84]. Es lässt sich dann die Barriere direkt aus dem Experiment gewinnen.

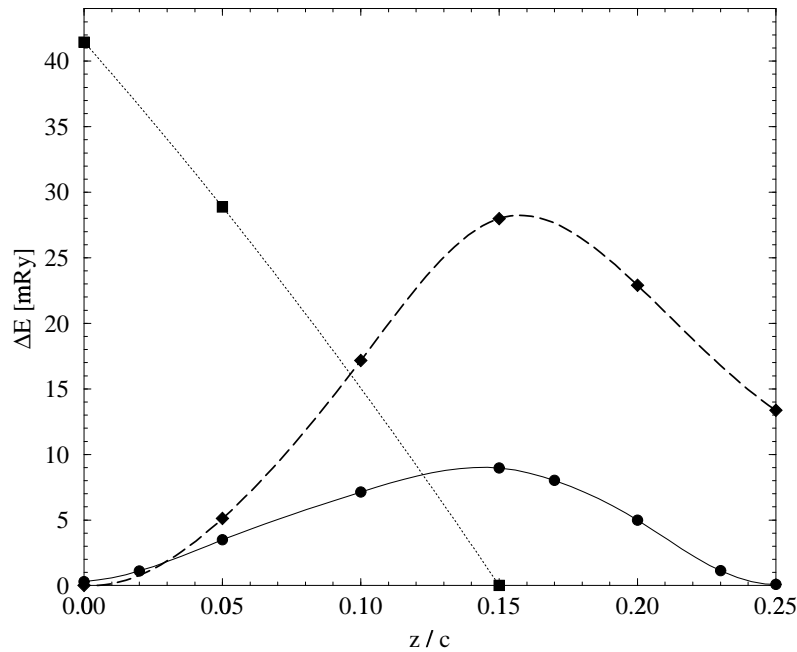


Abbildung 6.5: Differenzen der Gesamtenergie pro Edelgasatom in Abhängigkeit seiner z -Koordinate. Die durchgezogene Linie steht für Helium, die gestrichelte für Neon und die gepunktete für Xenon.

In Abb. 6.5 habe ich die Energie für verschiedene Edelgase während der Diffusion verglichen. Die leichten Edelgase Helium und Neon laufen inert durch die Röhren, ihre Wellenfunktionen ändern sich nicht. Bei Neon ist die Energie der beiden Gleichgewichtslagen bei $z = 0$ und $z = c/4$ unterschiedlich, im Gegensatz

zu Helium. Ich nehme an, dass dieser Effekt mit der unterschiedlichen Größe der Atome im Vergleich zu der c -Gitterkonstanten zusammenhängt. In der äußeren Schale von Neon befinden sich 6 p Elektronen, bei Helium 2 s Elektronen. Dieser Faktor 3 spiegelt sich vermutlich in den Barrierenhöhen wider. Xenon dagegen ist so groß (vergl. Tab. 6.4), dass es mit der Wand wechselwirkt. Die Summe aus dem van-der-Waals-Radius von Xenon und dem ionischen Radius von Kalium (≈ 1.5 Å [82]) erreicht den Durchmesser der Röhre. Die $5p$ Wellenfunktion zeigt deutlich unterschiedliche Besetzung während der Diffusion. Ich schließe daraus, dass ein verstärkte Polarisierung auftritt, die die Lage in der Kaliumebene begünstigt.

Die Experimente zu He bis Kr lassen darauf schließen, dass die Barrieren gleich sind und die Diffusion nur durch die unterschiedlichen Massen langsamer wird. Der Widerspruch zu den theoretischen Ergebnissen lässt sich durch temperaturabhängige Messungen analysieren. Die Berechnung noch weitere Edelgase sollte zeigen, ob der Trend sich fortsetzt.

Die Summe aus dem van-der-Waals-Radius von Xenon und dem ionischen Radius von Kalium (≈ 1.5 Å [82]) erreicht den Durchmesser der Röhre. Aus diesem ist mit einer verstärkten Wechselwirkung zwischen Xenon und Kalium zu rechnen, wodurch sich die Diffusionsbarriere erhöht.

Gastatome	Wirtssubstanz	Barriere [meV]	
Metall	Metall [85]	500 – 4000	Volumensysteme
H	Pd [85]	250	
Li	TiSe ₂ [86]	220	Oberflächensysteme
Cs	TiSe ₂ [86]	10	
Li	TiSe ₂ [†] [86]	430	
Ag	Pt [87]	150	
Xe	Pt [88]	240	
O	Pt [89]	550	
Li	C(8,0) [79]	35	Röhrensysteme
K	C(6,0) [90]	650	
He	(K;Se)	120	
Ne	(K;Se)	380	
Ar	(K;Se)	250	
Xe	(K;Se)	470	

Tabelle 6.5: Diffusionsbarrieren verschiedener Atome in unterschiedlichen Systemen.

[†] Diffusion in der van-der-Waals-Lücke.

6.3 Überlegungen zu Wasser in den Röhren

Es lassen sich auch andere Substanzen, wie z.B. Wasser, in die Röhren einlagern. Zum einen ist es interessant zu studieren, weshalb die Röhren der (Na;Se)-Variante durch Wasser blockiert werden. Zum anderen ist es lohnend zu untersuchen, ob sich die Röhren als Quantensieb zur Trennung von Wasser und schwerem Wasser nutzen lassen.

Ich schätze die Energiebarrieren von Wasser und schwerem Wasser bei der Diffusion ab. Die atomaren Positionen der Cetineite sind genau untersucht [71], die Orte der Wasserstoffatome können jedoch bei der verwendeten Röntgen-Untersuchung nicht bestimmt werden. Theoretisch wurde gezeigt, dass die Photoemission deutlich signifikanter auf die Lage des Wasserstoffs reagieren sollte.[74]

	ν_3	ν_1	ν_2	d_{OO}
freies Wasser [76]	3755	3657	1595	∞
Dimer [76]	3714/3698	3626/3548	1618/1600	2.98 Å
Eis [91]		3083 – 3380	1650±30	2.75 Å
in (K;Se) [92]	3550	3050	1700	2.67 Å bzw. 3.11 Å

Tabelle 6.6: Gemessene Frequenzen der antisymmetrischen Streckschwingung ν_3 , der symmetrischen Streckschwingung ν_1 und der Kippschwingung ν_2 in cm^{-1} .

Im Gegensatz zu anderen Systemen sind die beiden Streckschwingungsfrequenzen des Wassers in den Cetineit-Röhren sehr stark aufgespalten (s. Tab. 6.6). Ich schließe daraus, dass die niederenergetische Schwingung einem Wasserstoffatom zwischen Wand und Wassermolekül zuzuordnen ist, da Bindungslänge und Frequenz der Situation beim Eis vergleichbar sind. Die andere Schwingung gehört dann zu einer Wasserstoffschwingung zwischen den Molekülen, vergleichbar dem Dimer.

Ich diskutiere zwei verschiedene Modelle der Wasserdiffusion und die Auswirkung des Isotopeneffekts. Das Wasser bildet in den Röhren einen *cluster* aus sechs Wassermolekülen. In dem ersten Modell bestimme ich den Diffusionspfad des Wassers aus der Annahme, dass der *cluster* starr bleibt und sich zu den Sauerstoffatomen der Wand ausrichtet. Er dreht sich so, dass der Abstand zu einem Sauerstoffatom möglichst klein ist, um Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden. Dann ergeben sich die Abstände zum Sauerstoff und Kalium der Wand aus Abb. 6.6.

Der *cluster* dreht sich an den bezeichneten Stellen in dem Modell um jeweils 30° . Wenn er eine Gitterkonstante zurückgelegt hat, ist er um 120° gedreht, was wegen der dreizähligen Symmetrie wieder der Ausgangslage entspricht. In der gemessenen Gleichgewichtskonfiguration befindet sich der *cluster* bei $z = 0.25c$. In dieser Konfiguration ist der *cluster*-Wand-Abstand am kürzesten, was das Modell der Wasserstoffbrückenbindung bestätigt. Die Abstände zur Wand sind damit

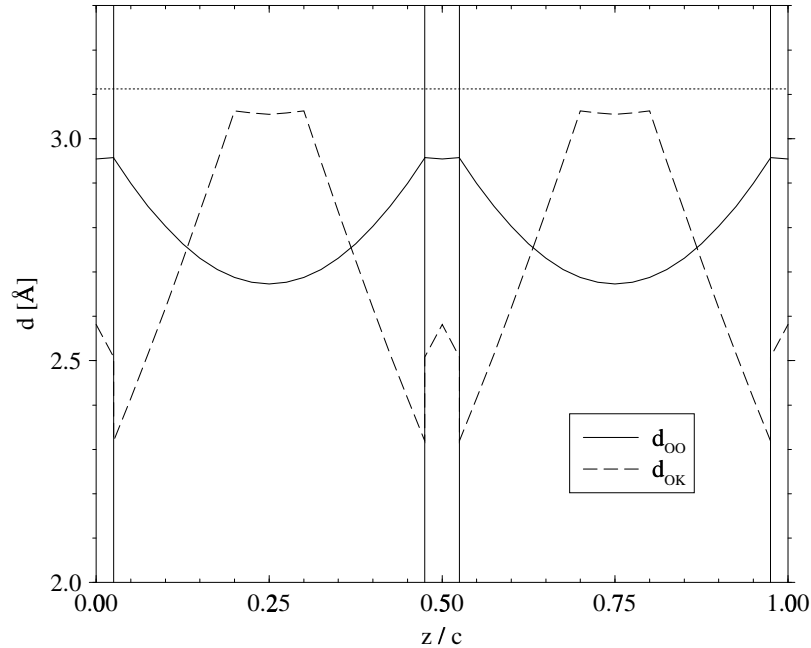


Abbildung 6.6: Abstand der Sauerstoffatome des Wassers von den Cetineit-Röhrenwänden. An den senkrechten Linien dreht sich der *cluster* um 30° . Die durchgezogene Linie gibt den Abstand zum benachbartesten Sauerstoffatom der Wand an; gestrichelt ist der Abstand zum Kalium gekennzeichnet[†]; die gepunktete Horizontale gibt den Sauerstoffabstand innerhalb des *cluster* an.

[†] Wegen der diskontinuierlichen Drehbewegung ist auch der Abstand keine glatte Funktion.

kleiner als die der Wassermoleküle untereinander und variieren zwischen 2.67 \AA und 2.96 \AA . Diese Abstände haben die Größenordnung von Wasserdimeren und Eis (s. Tab. 6.6). Der experimentelle Energieunterschied der Streckschwingung des Wasserstoffs ist in dem Dimer um ca. 4 mRy pro H-Atom höher als bei Eis. [91, 76] Also ist zu erwarten, dass sich die Diffusionsbarriere um ca. $E_1 = 2 \text{ mRy}$ durch die Nullpunktsschwingung erhöht. Bei Deuterium ist die Energie um den Faktor $\sqrt{2}$ geringer, also kann man erwarten, dass die Barriere für Deuterium um ca. $E_1 - E_2 = 0.5 \text{ mRy}$ niedriger ausfällt.

In einem zweiten Modell nehme ich an, dass die Bindung zur Wand die Diffusion dominiert. Deshalb lasse ich die Bindungslänge zum Wand-Sauerstoff konstant auf dem gemessenen Wert von 2.67 \AA . Die Abstände der Sauerstoffatome innerhalb des *cluster* schwanken während der Diffusion zwischen 3.11 \AA und 3.50 \AA . Um die Nullpunktsschwingungen dieser Konfigurationen abzuschätzen, vergleiche ich das freie Wassermolekül mit dem Wasserdimer. Der Energieunterschied beträgt ca. 0.4 mRy pro Atom [76], dies sollte eine obere Schranke für den zusätzlichen Beitrag der Nullpunktsschwingung zur Barriere ergeben. Bei Deuterium ist dieser Wert wieder um den Faktor $\sqrt{2}$ niedriger, damit unterscheidet sich

die Barriere in diesem Modell um 0.1 mRy zwischen Deuterium und Wasserstoff. Zum Vergleich entspricht die Raumtemperatur 1.8 mRy. Die Frage nach der Isotopentrennung lässt sich erst beantworten, wenn die absolute Höhe der Barriere bekannt ist.

Das zweite Modell halte ich für plausibler, da die Experimente für eine starke Wasserstoffbrückenbindung der Wassermoleküle zur Wand sprechen. Die Bewegung ist dann ein komplexes *hopping* zwischen den Sauerstoffatomen der Wand. Aus diesem Grund ist die *ab initio*-Rechnung im Moment noch zu aufwändig.

6.4 Gitterkonstante der Cetineite

Zur Überprüfung der Ergebnisse berechne ich die Gitterkonstante des Cetineits. Außerdem ermöglicht es, die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der chemischen Zusammensetzung zu untersuchen.

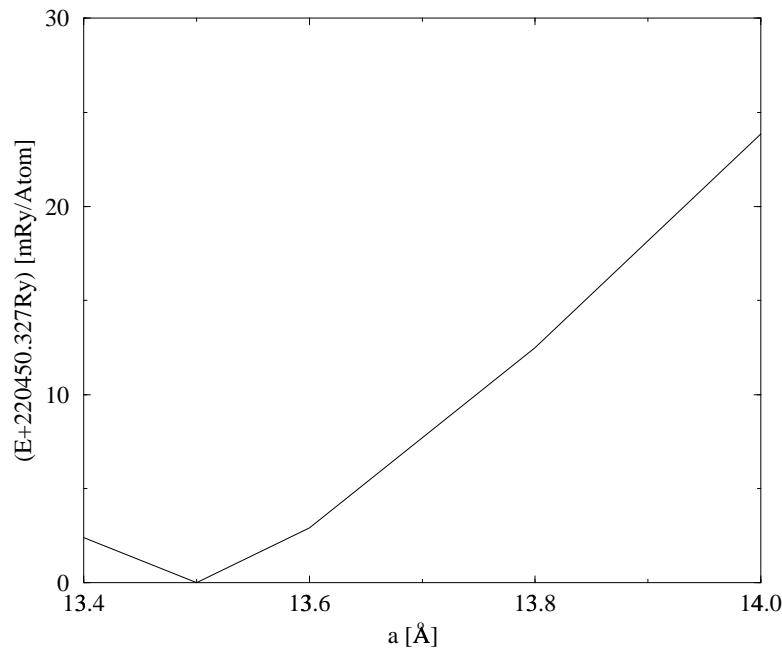


Abbildung 6.7: Gesamtenergie über Gitterkonstante des (K;Se)-Cetineits

Die experimentelle Gitterkonstante liegt bei 14.63 Å. Die Abweichung von 7.7% ist auf den LDA-Fehler² und auf die kleine Basis zurückzuführen. Beide Effekte unterschätzen die Gitterkonstante. Der *energy cutoff* liegt bei kleineren Gitterkonstanten höher, da die Anzahl der APW's konstant gehalten wurde.

²Hier habe ich das HL-Funktional für die Korrelation verwendet, bei dem CA-Funktional ist eine Verbesserung zu erwarten (vergl. Kap. 4.3.3).

Trotzdem ermutigt die Gitterkonstanten-Berechnung weitere Untersuchungen zu beginnen und untermauert die Rechnungen zur Diffusion.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Um die Positionen und Bewegungen der Atome in einem Festkörper *ab initio* zu berechnen, habe ich die Gesamtenergie in einem *full potential*-Formalismus entwickelt. Damit wurde es möglich, die geometrische Struktur des Festkörpers und die Diffusionskonstanten für komplexe Systeme ohne empirische Parameter zu bestimmen.

Den Ausgangspunkt bildete die Methodik zur genauen und effizienten Bestimmung von Bandstrukturen von Krasovskii, in der schon viele elektronische und optische Eigenschaften berechnet wurden.

Im Rahmen dieser Methode habe ich die Formeln der Gesamtenergie der Dichtefunktionaltheorie dargestellt und dabei auch die Frage nach den Nullpunkt der Energie geklärt. Für die Anwendungen wurden die Gleichungen implementiert. An Observablen wie Gitterkonstante, *bulk modulus* und Kohäsionsenergie ließ sich die Konvergenz studieren und durch den Vergleich verschiedener numerischer Methoden optimieren. Zudem war es nötig, die *core*-Elektronen selbstkonsistent zu behandeln. Als Nebenprodukt ergab die Methode den thermischen *core level shift*.

In Voruntersuchungen habe ich mich mit zwei anderen Themen beschäftigt, die den Zusammenhang der theoretischen Ergebnisse mit den Experimenten betreffen. Es ging hierbei um die Frage der Beziehung der Bandstruktur zu seinem experimentellen Pendant, der Photoemissionsspektroskopie. Ein neues Modell für die Ortsabhängigkeit des optischen Potentials war notwendig, um die Dämpfung der Streuzustände an der Festkörperoberfläche zu beschreiben. Die Analyse des komplexen Wellenvektors demonstrierte die Auswirkungen auf die Tiefenauflösung der Photoemission und der *target current spectroscopy*.

Diese Untersuchungen behandelten den Halbleiter GaAs. Im weiteren Teil der Arbeit sollten niedrig-dimensionale und komplexe Systeme für die Anwendung Pate stehen, die in der Nanotechnologie Erfolg versprechen. Den Einstieg bildete die Interkalation in hexagonale Übergangsmetall-dichalkogenide.

Da die Interkalate meist ungeordnete Strukturen zeigen, habe ich zwei komplementäre Ansätze verfolgt, die das Problem der fehlenden Translationssymmetrie

umgehen. Der erste Ansatz, die *virtual crystal approximation*, konnte die lokale elektronische Struktur nicht genau genug beschreiben, deshalb habe ich in einem Superezellenansatz die Silber-Interkalation in Titandisulfid beschrieben.

Die vielen Anwendungen der Zweidimensionalität der Schichtkristalle ermutigte, eine neue Klasse von Verbindungen zu studieren, die in der tetragonalen bzw. orthorhombischen ThCr_2Si_2 -Struktur kristallisieren. Am Beispiel KCu_2Se_2 habe ich die Zweidimensionalität und die Bindungsverhältnisse wiedergefunden. Zusätzlich zeigten sich neue Eigenschaften. Der Mechanismus der Symmetriebrechung unterscheidet sich von dem der Übergangsmetaldichalkogenide. Auch die Koexistenz von optischer Transparenz und Leitfähigkeit sowie die hohe Verlustrate der Plasmonen lässt weitere experimentelle Forschung erfolgreich erscheinen.

Nach diesen quasi-zweidimensionalen Systemen schlossen sich Gesamtenergie-rechnungen an Cetineiten an. Ihre Röhrenstruktur zeigt eindimensionalen Charakter und lässt Anwendungen auf den Gebieten der Mikrosensorik und der Molekularsieve erwarten. Dafür habe ich die Gitterkonstante und die Diffusionsbarrieren in diesen Verbindungen berechnet. Bei verschiedenen Edelgasen entdeckte ich unterschiedliche Mechanismen der Diffusion, die von der Größe der Atome abhängen. Neben diesen *ab initio*-Ergebnissen diskutierte ich qualitativ die Wasserdiffusion. Diese Voruntersuchungen ebnen den Weg zu *ab initio*-Berechnungen von Quantensieven.

Ausblick

Die Entwicklung der Gesamtenergie lässt sich voraussichtlich um die Berechnung quantenmechanischer Kräfte erweitern. Damit würde sich die Bestimmung der Gleichgewichtslagen aller Atome in großen Einheitszellen erheblich beschleunigen. Zudem könnte ein Geschwindigkeitszuwachs durch eine Basis aus Eigenfunktionen erreicht werden.

Eine umfassendere Studie der Korrelation zwischen Gitterkonstanten, Bandlücke und chemischer Zusammensetzung würde die gezielte Beeinflussung der elektronischen und mechanischen Eigenschaften ermöglichen. Weitere Untersuchungen der Wechselwirkung der Gastmoleküle mit den Cetineiten könnten die Parameter zum Einsatz als schaltbares Molekularsieb und Mikrosensor erforschen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema des Endzustands	9
2.2	Energie- und Dichteabhängigkeit des optischen Potentials	10
2.3	Ortsabhängigkeit des optischen Potentials	12
2.4	Energieabhängigkeit der Austrittstiefe und Bandstruktur	13
2.5	Experimentelle und theoretische TCS-Spektren für die GaAs(110)- Oberfläche	15
3.1	Schema der Silber-Interkalation in TiS_2	17
3.2	Superzelle von Ag_xTiS_2	19
3.3	VCA-Bandstrukturen von Ag_xTiS_2	20
3.4	Superzellenbandstruktur von TiS_2 und AgTiS_2 im Vergleich mit dem Experiment	21
3.5	Orbitalaufgelöste Zustandsdichte von Ag_xTiS_2	23
3.6	Reflektivität von TiS_2 und AgTiS_2	24
3.7	Leitfähigkeit von TiS_2 und AgTiS_2	24
4.1	Gesamtenergie von Silizium mittels unterschiedlicher Darstellun- gen der Austausch-Korrelations-Energie.	41
4.2	Gesamtenergie von SiC. Gestrichelte Linie: CA-Funktional. Durch- gezogene Linie: HL-Funktional.	42
4.3	Dichtekonvergenz in der Selbstkonsistenzschleife für Silizium	43
4.4	Konvergenz der Gesamtenergie in der Selbstkonsistenzschleife für Silizium	44
4.5	Konvergenz des <i>bulk modulus</i> und der Gitterkonstante in der Selbstkonsistenzschleife für Kupfer	45
4.6	Gesamtenergie über Gitterkonstante von Lithium	46
4.7	<i>core level shift</i> in Lithium	46
4.8	Gesamtenergie von Silizium in Abhängigkeit der Gitterkonstanten	48
4.9	Gesamtenergie von Kupfer in Abhängigkeit der Gitterkonstanten	49
4.10	Zerlegung der Gesamtenergie in kinetische, Austausch- Korrelations- und elektrostatische Energie.	50
4.11	Morse-Funktion für die Gesamtenergie von SiC	52
4.12	Konvergenz der Gesamtenergie bezüglich der Basis	54
4.13	Konvergenz der Gesamtenergie bezüglich Blochvektoren	55

4.14	Konvergenz der Gesamtenergie bezüglich der Anzahl der ebenen Wellen	56
4.15	Konvergenz der Gesamtenergie bezüglich der Anzahl der ebenen Wellen - Teil 2	57
5.1	Kristallstruktur von KCu_2Se_2	59
5.2	Orbitalaufgelöste Zustandsdichte von KCu_2Se_2	60
5.3	Reflektivität und Absorptionskoeffizient von KCu_2Se_2	62
5.4	Dielektrische Funktion von KCu_2Se_2	63
5.5	<i>loss function</i> von KCu_2Se_2	63
5.6	Bandstruktur der orthorhombischen Phase von KCu_2Se_2	65
5.7	Orthorhombische Brillouinzone	66
5.8	Differentielle Leitfähigkeit von KCu_2Se_2	66
5.9	Gesamtenergie von KCu_2Se_2 in Abhängigkeit der z -Koordinate des Selenatoms	67
5.10	Gesamtenergie in Abhängigkeit der orthorhombischen Verzerrung von KCu_2Se_2	68
5.11	Hypothetische Bandstruktur bei einer übertriebenen orthorhombischen Verzerrung von KCu_2Se_2	69
5.12	Zustandsdichte verschiedener, hypothetischer Interkalate in CuSe .	71
6.1	Energiefläche von Wasserstoff in Wasser in Abhängigkeit seiner x - und y -Koordinate.	74
6.2	Cetineit-Struktur	76
6.3	Abstand eines Edelgasatoms von der Cetineit-Röhrenwand bei der Diffusion	77
6.4	Gesamtenergie von Helium bei der Diffusion durch die Cetineit-röhre	78
6.5	Gesamtenergie von Edelgasen bei der Diffusion durch die Cetineit-röhre	79
6.6	Abstand des Wassermoleküls von den Cetineit-Röhrenwänden . . .	82
6.7	Gesamtenergie über Gitterkonstante des $(\text{K};\text{Se})$ -Cetineits	83

Tabellenverzeichnis

4.1	Gitterkonstante, <i>bulk modulus</i> und Grundzustandsenergie von Lithium	45
4.2	Gitterkonstante, <i>bulk modulus</i> und Kohäsionsenergie einiger Substanzen	56
5.1	Strukturdaten von KCu_2Se_2	60
5.2	Strukturelle Größen einiger schichtförmiger Verbindungen	64
5.3	Plasmafrequenzen und Leitfähigkeit für einige Schichtkristalle	65
5.4	Schermodul von KCu_2Se_2 im Vergleich mit anderen Substanzen.	68
6.1	Statische und dynamische Größen des Wassermoleküls	73
6.2	Energie der Nullpunktsschwingung von Wasserstoff und Deuterium pro Atom in (schwerem) Wasser	73
6.3	Räumliche Ausdehnung der Wasserstoff- und Deuteriumschwingung in Wasser.	75
6.4	Diffusionsgrößen von Edelgasen durch die Cetineitrröhren	79
6.5	Diffusionsbarrieren in verschiedenen Substanzen	80
6.6	Experimentelle Energie der Wasserschwingungen in verschiedenen Konfigurationen	81

Literaturverzeichnis

- [1] E.E. Krasovskii, F. Starrost, and W. Schattke. Augmented Fourier components method for constructing the crystal potential in self-consistent band-structure calculations. *Phys. Rev. B*, **59**:10504, 1999.
- [2] F. Starrost, E.E. Krasovskii, W. Schattke, J. Jockel, U. Simon, R. Adlung, and L. Kipp. Cetineites: Electronic, optical, and conduction properties of nanoporous chalcogenoantimonates. *Phys. Rev. B*, **61**:15697, 2000.
- [3] T. Strasser, C. Solterbeck, F. Starrost, and W. Schattke. Valence Band Photoemission from the GaN(0001) Surface. *Phys. Rev. B*, **60**:11577, 1999.
- [4] W. Schattke. Electron scattering states for low-energy spectroscopies. *Progr. Surf. Sci.*, **64**:89, 2000.
- [5] S. Lorenz, C. Solterbeck, W. Schattke, J. Burmeister, and W. Hackbusch. Electron scattering states at solid surfaces calculated with realistic potentials. *Phys. Rev. B*, **55**:R13432, 1997.
- [6] C.S. Lent and D.J. Kirkner. The Quantum Transmitting Boundary Method. *J. Appl. Phys.*, **76**:2240, 1994.
- [7] O. Tiedje. Leistungsfähigkeit einiger numerischer Verfahren für die Streuzustände des Festkörpers. Master's thesis, Universität Kiel, 1997.
- [8] C. Solterbeck, O. Tiedje, F. Starrost, and W. Schattke. Scattering States for Very Low Energy Electron Spectroscopy. *J. Electron Spec. Rel. Phen.*, **88-91**:563, 1998.
- [9] I. Bartoš, A. Barbieri, M.A. Van Hove, W.F. Chung, Q. Cai, and M.S. Altmann. Cu(110) Electron Band Structure and Channeling by VLEED. *Phys. Status Solidi A*, **163**:455, 1997.
- [10] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.

- [11] C. Solterbeck, O. Tiedje, T. Strasser, S. Brodersen, A. Bödicker, W. Schattke, and I. Bartoš. Optical potential and escape depth for electron scattering at very low energies. *J. Electron Spec. Rel. Phen.*, **101-103**:473, 1999.
- [12] J.J. Quinn. Range of Excited Electrons in Metals. *Phys. Rev.*, **126**:1453, 1962.
- [13] J.-V. Peetz, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, and M. Skibowski. Analysis of TCS-data of GaAs(110) with VLEED-calculations. *Phys. Rev. B*, **46**:10127, 1992.
- [14] J.-V. Peetz. *Full-Potential Low-Energy Electron Diffraction Applied to GaAs(110)*. PhD thesis, Universität Kiel, 1998.
- [15] K. Motizuki. *Structural Phase Transitions in Layered Transition Metal Compounds*. Reidel, Dordrecht, 1986.
- [16] J.E. Hirsch and D.J. Scalapino. Enhanced Superconductivity in Quasi Two-Dimensional Systems. *Phys. Rev. Lett.*, **56**:2732, 1986.
- [17] R. Adelung, J. Brandt, K. Roßnagel, O. Seifarth, L. Kipp, M. Skibowski, C. Ramírez, T. Strasser, and W. Schattke. Tuning dimensionality by nanowire adsorption on layered materials. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:1303, 2001.
- [18] E.E. Krasovskii, O. Tiedje, W. Schattke, J. Brandt, J. Kanzow, K. Roßnagel, L. Kipp, M. Skibowski, M. Hytha, and B. Winkler. Electronic structure and UPS of the misfit chalcogenide (SnS)NbS₂ and related compounds. *J. Electron Spec. Rel. Phen.*, **114-116**:1133, 2001.
- [19] S. Brodersen. Konzept und Teilprogramme zur selbstkonsistenten Struktur des halbunendlichen Kristalls. Master's thesis, Universität Kiel, 1997.
- [20] S. Brodersen and W. Schattke. *Ab initio* Dielectric Function for Al, Cu, and Diamond. In *SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2001.
- [21] S. Brodersen. *Der halbunendliche Kristall - Elektronische und optische Eigenschaften ab initio*. PhD thesis, Universität Kiel, 2001.
- [22] H.I. Starnberg and H.P. Hughes. *J. Phys. C*, **20**:4429, 1987.
- [23] D.L. Greenaway and R. Nitsche. *J. Phys. Chem. Solid*, **26**:1445, 1965.
- [24] F. Starrost. *An Efficient LAPW Full-Potential Method for ab initio Band-Structure Calculations: Applications to Cetineites*. PhD thesis, Universität Kiel, 1999.

- [25] E.E. Krasovskii. Accuracy and convergence properties of the extended linear augmented-plane-wave method. *Phys. Rev. B*, **56**:12866, 1997.
- [26] W. Kolos and L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, **43**:2429, 1965.
- [27] J.E. Jaffe and A.C. Hess. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Phys. Rev. B*, **48**:7903, 1993.
- [28] H. Eckstein, W. Schattke, M. Reigrotzki, and R. Redmer. Variational quantum Monte Carlo ground state of GaAs. *Phys. Rev. B*, **54**:5512, 1996.
- [29] F. Aryasetiawan, T. Miyake, and K. Terakura. Total Energy Method from Many-Body Formulation. *Phys. Rev. Lett.*, **88**:166401, 2002.
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, **136**:B865, 1964.
- [31] W. Kohn and L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **140**:A1133, 1965.
- [32] M. Hytha. private communication.
- [33] J.C. Slater. Wave Functions in a Periodic Potential. *Phys. Rev.*, **51**:846, 1937.
- [34] O.K. Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, **12**:3060, 1975.
- [35] H. Ehrenreich and M.H. Cohen. Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem. *Phys. Rev.*, **115**:786, 1959.
- [36] E.E. Krasovskii and W. Schattke. Semirelativistic technique for $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ calculations: Optical properties of Pd and Pt. *Phys. Rev. B*, **63**:235112, 2001.
- [37] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, 1972.
- [38] L. Hedin and B.I. Lundqvist. *J. Phys. C*, **4**:2064, 1971.
- [39] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B*, **13**:4274, 1976.
- [40] G.D. Mahan and K.R. Subbaswamy. *Local Density Theory of Polarizability*. Plenum Press, New York and London, 1990.
- [41] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, **45**:566, 1980.

- [42] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, **23**,:5048, 1981.
- [43] D.J. Singh. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [44] M. Siglas, N.C. Bacalis, P.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl, and A.C. Switendick. Total-energy calculations of solid H, Li, Na, K, Rb, and Cs. *Phys. Rev. B*, **42**:11637, 1990.
- [45] H. Eckstein and W. Schattke. Variational quantum Monte Carlo ground state of lithium on a Slater orbital basis. *Physica A*, **216**:151, 1995.
- [46] S.N. Vaidya, I.C. Getting, and G.C. Kennedy. The Compression of Alkali Metals to 45 kbar. *J. Phys. Chem. Solids*, **32**:2545, 1995.
- [47] D.M. Riffe, G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, and P.H. Citrin. Thermal and surface core-electron binding-energy shifts in metals. *Phys. Rev. B*, **45**:6216, 1992.
- [48] A.E.H. Love. *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*. New York Dover Publications, 1926.
- [49] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and K. Schwarz. Calculated thermal properties of metals. *Phys. Rev. B*, **37**:790, 1988.
- [50] M. Asato, A. Settels, T. Hoshino, T. Asada, S. Blügel, R. Zeller, and P.H. Dederichs. Full-potential KKR calculations for metals and semiconductors. *Phys. Rev. B*, **60**:5202, 1999.
- [51] R.C. Weast, editor. *Handbook of Physics and Chemistry*. CRC, Boca Raton, FL, 1983.
- [52] U. Himmler, H. Peisl, A. Sepp, and W. Waidele. *Z. Angew. Phys.*, **28**:104, 1969.
- [53] Jr. W.C. Overton and J. Gaffney. Temperature Variation of the Elastic Constants of Cubic Elements. I. Copper. *Phys. Rev.*, **98**:969, 1955.
- [54] N.A.W. Holzwarth, G.E. Matthews, R.B. Dunning, A.R. Tackett, and Y. Zeng. Comparison of projector augmented-wave, pseudopotential, and linearized augmented-plane-wave formalisms for density-functional calculation of solids. *Phys. Rev. B*, **55**:2005, 1997.
- [55] K.A. Gschneidner. *Solid State Phys.*, **16**:1964, 1964.

- [56] K.J. Chang and M.L. Cohen. *Ab initio* pseudopotential study of structural and high-pressure properties of SiC. *Phys. Rev. B*, **35**:8196, 1987. and quoted therein.
- [57] O. Tiedje, E. Krasovskii, W. Schattke, P. Stoll, C. Näther, and W. Bensch. Bridging from ThCr₂Si₂-type materials to hexagonal dichalcogenides - an *ab initio* and experimental study. *Phys. Rev. B*, 2002. in preparation.
- [58] Ç. Kılıç and A. Zunger. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. *Phys. Rev. Lett.*, **88**:095501, 2002.
- [59] R.H. Friend and A.D. Yoffe. *Adv. Phys.*, **36**:1, 1987.
- [60] W.P.F.M.A. Omloo and F. Jellinek. *J. Less-Common Met.*, **20**:121, 1970.
- [61] C.J. Bradley and A.P. Cracknell. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Clarendon Press Oxford, 1972.
- [62] B. Ruzicka, L. Dediorgi, H. Berger, R. Gaál, and L. Forró. Charge Dynamics of 2H-TaSe₂ along the Less-Conducting *c*-Axis. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:4136, 2001.
- [63] K. Sugihara. *c*-axis conductivity and thermoelectric power in graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. B*, **29**:5872, 1984.
- [64] G.A. Wiegers. *Physica*, **99B**:151, 1980.
- [65] L. Lang, S. Doyen-Lang, A. Charlier, and M.F. Charlier. Dynamical study of graphite and graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. B*, **49**:5672, 1994.
- [66] J.C. Boettger. All-electron full-potential calculation of the electronic band structure, elastic constants, and equation of state for graphite. *Phys. Rev. B*, **55**:11202, 1997.
- [67] F. Jona and P.M. Marcus. Structural properties of copper. *Phys. Rev. B*, **63**:094113, 2001.
- [68] U. Häussermann and S.I. Simak. Origin of the *c/a* variation in hexagonal close-packed divalent metals. *Phys. Rev. B*, **64**:245114, 2001.
- [69] D.V. Fil, O.I. Tokar, V.R. Shelankov, and W. Weber. Lattice-mediated interaction of Cu²⁺ Jahn-Teller ions in insulating cuprates. *Phys. Rev. B*, **45**:5633, 1992.

- [70] I. Loa, P. Adler, A. Grzechnik, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, G.Kh. Rozenberg, P. Gorodetsky, and M.P. Pasternak. Pressure-Induced Quenching of the Jahn-Teller Distortion and Insulator-to-Metal Transition in LaMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, **87**:125501, 2001.
- [71] F. Liebau and X. Wang. In *Annual Meeting Abstract Book*, page 128. Amer. Cryst. Assoc., Pittsburg, 1992, 1992.
- [72] U. Simon, F. Schüth, S. Schunk, and X. Wang. *Angew. Chem*, **109**:1138, 1997.
- [73] F. Starrost, E.E. Krasovskii, W. Schattke, J. Jockel, U. Simon, X. Wang, and F. Liebau. Electronic Structure of a Novel Class of Nanoporous Materials. *Phys. Rev. Lett.*, **80**:3316, 1998.
- [74] E.E. Krasovskii, O. Tiedje, S. Brodersen, W. Schattke, F. Starrost, J. Jockel, and U. Simon. Bonding of Guest Molecules in the Tubes of Nanoporous Cetineite Crystals. In *MRS Fall 2000 Symposium*, volume **GG4.9**, 2001.
- [75] J.M. Soler and A.R. Williams. Augmented-plane-wave forces. *Phys. Rev. B*, **42**:9728, 1990.
- [76] F. Sim, A. St.-Amant, I. Papai, and D.R. Salahub. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**:4391, 1992.
- [77] M.R. Sørensen, Y. Mishin, and A.F. Voter. Diffusion mechanisms in Cu grain boundaries. *Phys. Rev. B*, **62**:3658, 2000.
- [78] G.H. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids*, **3**:121, 1957.
- [79] V. Meunier, J. Kephart, C. Roland, and J. Bernholc. *Ab initio* Investigations of Lithium Diffusion in Carbon Nanotube Systems. *Phys. Rev. Lett.*, **88**:075506, 2002.
- [80] J. Jockel. *Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der optischen und elektrischen Eigenschaften von Chalkogenoantimonaten des Cetineit-Typs*. PhD thesis, Universität Essen, 2002.
- [81] D. Sanders. *Synthese und Untersuchungen zur Wirt/Gast Wechselwirkung der Cetineitphase $\text{K}_6[\text{Sb}_{12}\text{O}_{18}][\text{SbSe}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$* . Master's thesis, Universität Essen, 2000.
- [82] Source: WebElements [<http://www.webelements.com/>].
- [83] Q. Wang, S.R. Challa, D.S. Sholl, and J.K. Johnson. Quantum Sieving in Carbon Nanotubes and Zeolithes. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:956, 1999.

- [84] D.I. Kopelevich and H.-C. Chang. Nonequilibrium Diffusion in Zeolites due to Deterministic Hamiltonian Chaos. *Phys. Rev. B*, **83**:1590, 1999.
- [85] W. Jost. *Diffusion und Chemische Reaktion in festen Stoffen*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1937.
- [86] C. Ramírez and W. Schattke. Diffusion and Intercalation of Alkali Atoms in Transition Metal Dichalcogenides. *Surf. Sci.*, **482-485**:424, 2001.
- [87] C. Ratsch and M. Scheffler. Density-functional theory calculations of hopping rates of surface diffusion. *Phys. Rev. B*, **58**:13163, 1998.
- [88] B. Lehner, M. Hohage, and P. Zeppenfeld. Kinetic Monte Carlo investigation of Xe adsorption and desorption on Pt(111) and Pt(997). *Phys. Rev. B*, **65**:165407, 2002.
- [89] A. Bogicevic, J. Strömquist, and B.I. Lundqvist. First-principles diffusion-barrier calculation for atomic oxygen on Pt(111). *Phys. Rev. B*, **57**:R4289, 1998.
- [90] J. Yang, H.P. Liu, and C.T. Chan. Theoretical study of alkali-atom insertion into small radius carbon nanotubes to form single-atom chains. *Phys. Rev. B*, **64**:085420, 2001.
- [91] C. Lee, D. Vanderbilt, K. Laasonen, R. Car, and M. Parinello. *Ab initio* studies on the structural and dynamical properties of ice. *Phys. Rev. B*, **47**:4863, 1993.
- [92] F. Schüth, 1994. Habilitation thesis, Universität Mainz.

Lebenslauf

Name	Oliver Tiedje
Anschrift	Holtenuer Str. 348 24106 Kiel
geboren	16.7.1971 in Rendsburg
Eltern	Hannelore Tiedje (geb. Schwandt) und Gerhard Tiedje
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
1978 - 1982	Grundschule in Büdelsdorf
1982 - 1991	Gymnasium in Rendsburg
1991	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife
1991 - 1992	Grundwehrdienst in Idar-Oberstein und Rendsburg
1992 - 1998	Diplomstudiengang der Physik an der Christian Albrechts-Universität zu Kiel
1995	Vordiplom
1995 - 1998	Übungsgruppenleiter in der theoretischen Physik
1998	Hauptdiplom bei Prof.Dr. Schattke mit dem Thema: <i>Leistungsfähigkeit einiger numerischer Verfahren für die Streuzustände des Festkörpers</i>
1998	Beginn der Promotion bei Prof.Dr. Schattke
1998 - 2000	Stipendium des Landes Schleswig-Holstein
2000 - 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik und Astrophysik im Rahmen eines Forschungsprojekts der DFG
2000 - 2001	Lehrertätigkeit an der MTA-Schule Kiel im Fach Physik
2001 - 2002	Lehrer für Aikido am Sportzentrum der Universität Kiel

Danksagung

Für die Wahl des spannenden Themas, die Betreuung und die fruchtbaren Diskussionen danke ich herzlich Prof.Dr. W. Schattke.

Eugene Krasovskii hat mir sein Programm zur Verfügung gestellt und immerwährend bei Problemen der Implementation der Gesamtenergie und bei der Interpretation der Ergebnisse geholfen, vielen Dank dafür. Auch den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich danken. Mit Clauss Henning Solterbeck habe ich bei den Endzuständen zusammengearbeitet. Sven Brodersen verdanke viele Diskussionen, die Bereitstellung seines Programms, das ich für die ungeordneten Systeme erweitert habe, und das Korrekturlesen dieser Arbeit. Claudia Ramírez unterstützte mich mit einigen wertvollen Zitaten und Robert Bahnsen mit anregenden Kaffeepausen.

Die chemischen Experimente von U. Simon und J. Jockel in Aachen bildeten die Grundlage der Arbeit zu den Cetineiten. Die Untersuchungen zu KCu_2Se_2 wurden erst durch die Experimente in der anorganischen Chemie in Kiel von W. Bensch möglich.

Dem Land Schleswig-Holstein und Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Meinen Eltern danke für die Unterstützung während des ganzen Studiums und Anja für das Begleitung durch all die Höhen und Tiefen der Promotion.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig unter der Beratung meines wissenschaftlichen Lehrers und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen erstellt habe.

Kiel,