

# Kapitel 15

## Linearisierte Zellen-Methoden

Wie aus den Kapiteln 13 und 14 hervorgeht, hat sowohl die APW- als auch die KKR-Methode den großen Nachteil, daß beide Verfahren auf ein *nicht-lineares* Eigenwertproblem führen. Das bedeutet, daß zur Bestimmung der Energie-Eigenwerte der Bloch-Elektronen die Nullstellen der Determinantenfunktion der jeweiligen Säkularmatrix durch numerische Berechnung sehr vieler Determinantenwerte approximiert werden müssen. Dies führt im Falle komplizierter Kristallstrukturen und in Verbindung mit den heute praktisch ausschließlich angewandten *selbstkonsistenten* Bandstrukturrechnungen (s. Kap. 16) zu oft indiskutabel langen Rechenzeiten.

Aus diesem Grund waren die konventionellen APW- und KKR-Methoden gegen Ende des vorigen Jahrhunderts *on their way to disuse* [Blaha, Schwarz und Sorantin, Computer Physics Communications **59**, 399 (1990)].

Einen Ausweg aus diesem Dilemma bieten die heute sehr populären *linearisierten Zellen-Methoden*. Es würde den Rahmen dieses Skriptums sprengen, alle linearisierten „Abkömmlinge“ von APW und KKR im Detail diskutieren zu wollen. Ich werde mich daher im folgenden darauf beschränken, die prinzipiellen Grundideen dieser Methoden darzustellen.

### 15.1 Die linearisierte APW-Methode LAPW

Am Beginn der Entwicklung linearisierter Methoden stehen die Arbeiten von Marcus<sup>1</sup>, Koelling<sup>2</sup>, und vor allem von Andersen<sup>3</sup>. Auf der Basis der dort diskutierten Konzepte entwickelten Koelling und Arberman<sup>4</sup> das erste *linearisierte APW* (LAPW) Programm. Die folgende sehr klare und kurze Zusammenfassung der LAPW-Methode findet man bei Koelling (1972):

---

<sup>1</sup>P. M. Marcus, Int. J. Quantum Chem. Symp. **1**, 567 (1967).

<sup>2</sup>D. D. Koelling, J. Phys. Chem. Solids **33**, 1335 (1972)

<sup>3</sup>O. K. Andersen, Solid State Commun. **13**, 133 (1973); Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).

<sup>4</sup>D. D. Koelling and G. O. Arberman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).

Gemäß (13.9) lauten die Elemente der Säkularmatrix für die APW-Methode

$$M_{s,t}(E) = K_{s,t} + \sum_{l=0}^{\infty} h_{s,t}^{(l)} z_l(E) - E S_{s,t} \quad (15.1)$$

mit

$$\begin{aligned} S_{s,t} &= \Omega_0 \delta_{s,t} - 4\pi r_{\text{MT}}^2 \frac{j_1(|\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t| r_{\text{MT}})}{|\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t|}, \\ K_{s,t} &= \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{k}_t S_{s,t}, \\ h_{s,t}^{(l)} &= \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi r_{\text{MT}}^2 P_l(\cos \vartheta_{s,t}) j_l(k_s r_{\text{MT}}) j_l(k_t r_{\text{MT}}), \\ z_l(E) &= (2l + 1) \left[ \frac{d}{dr} R_l(r; E) / R_l(r; E) \right]_{r=r_{\text{MT}}}. \end{aligned}$$

(Die Bedeutung der einzelnen Funktionen und Vektoren wird im Kapitel 13 ausführlich erläutert.)

Das Hauptproblem bei der numerischen Auswertung der *konventionellen* APW-Methode liegt – wie bereits diskutiert – darin, daß die logarithmischen Ableitungen der Radialfunktionen  $R_l$ , also die Größen  $z_l$ , eine komplizierte Abhängigkeit von der Energie  $E$  aufweisen. Es liegt demnach ein *nicht-lineares* Eigenwertproblem vor, was die Langsamkeit der numerischen Auswertung verursacht.

Die Abb. 15.1 zeigt die Funktionen  $z_l(E)$  für das Übergangsmetall Palladium im Energiebereich von  $-0.1$  Ry bis  $0.9$  Ry für  $l = 0, 1, \dots, 9$ ; dieses  $E$ -Intervall umfaßt den physikalisch interessantesten Bereich, nämlich den der 4d- und 5s-Bänder; die Fermienergie  $E_F$  liegt bei  $0.5404$  Ry.

Wie man sieht, ist für das betrachtete Energieintervall die Abhängigkeit von  $z_l$  von der Energie für  $l = 0$  und  $l = 1$  in guter Näherung *linear*, und für  $l > 2$  so gut wie perfekt linear. Probleme mit der Linearität gibt es nur für  $l = 2$ , und zwar wegen einer Singularität von  $z_2$  knapp über der Fermienergie bei  $E_2 = 0.6567$  Ry.

Dieses atypische Verhalten von  $z_2$  hat mit den im Bereich der Fermienergie liegenden *d*-Bändern zu tun; das Verhalten der  $z_l$ -Kurven für Pd ist daher typisch für alle Übergangsmetalle, deren Physik maßgeblich durch derartige *d*-Bänder bestimmt wird.

Auf Grund dieser Ergebnisse liegt die weitere Vorgangsweise nahe: wenn man vorderhand die Komplikation für  $l = 2$  außer acht läßt, können die  $z_l(E)$ -Funktionen im betrachteten  $E$ -Intervall *sehr gut bis ausgezeichnet* durch

$$z_l(E) \approx a_l - b_l (E - E_0) \quad (15.2)$$

angenähert werden.  $E_0$  ist dabei im Prinzip irgendein Energiewert im Intervall (gewöhnlich nimmt man den Intervall-Mittelwert); die Koeffizienten  $a_l$

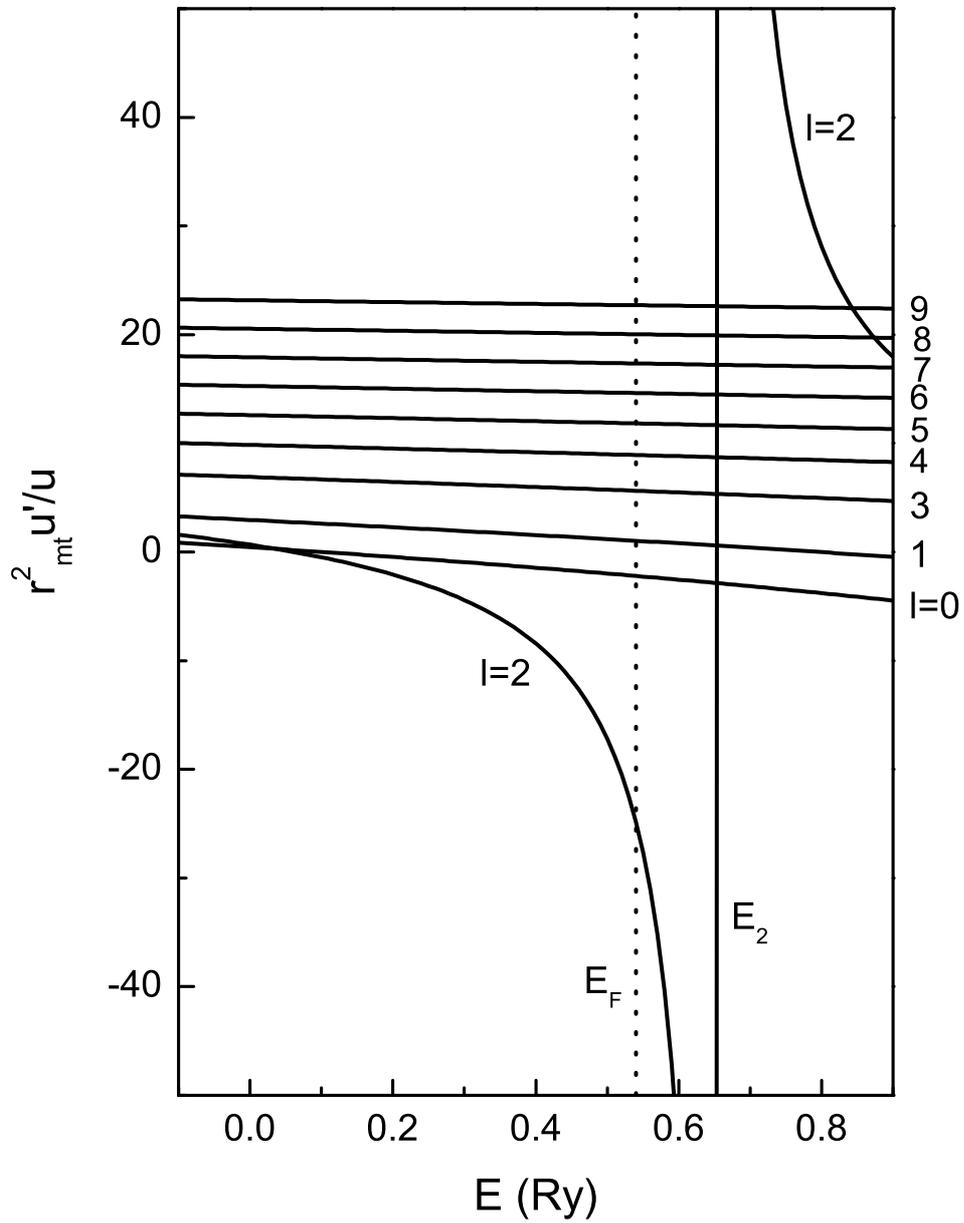


Abbildung 15.1: Die Größen  $z_l$  als Funktionen der Energie  $E$  in Palladium für  $l = 0, 1, \dots, 9$ . Einzelheiten siehe Text.

und  $b_l$  werden durch Anpassung an die *echten*  $z_l$ -Kurven ermittelt. All diese Rechnungen können ohne Probleme im Bandstruktur-Programm automatisiert werden.

Die Konsequenz der Approximationen (15.2) wird sofort klar, wenn man sie in die Gleichung (15.1) einsetzt:

$$M_{s,t}^{LIN}(E) = K_{s,t} + \sum_{l \neq 2}^{\infty} h_{s,t}^{(l)} [a_l - b_l(E - E_0)] - E S_{s,t}$$

bzw.

$$M_{s,t}^{LIN}(E) = \left\{ K_{s,t} + \sum_{l \neq 2} h_{s,t}^{(l)} [a_l + b_l E_0] \right\} - E \left\{ S_{s,t} + \sum_{l \neq 2} h_{s,t}^{(l)} b_l \right\}. \quad (15.3)$$

Diese Matrixelemente bestimmen ein *generalisiertes* Eigenwertproblem, das numerisch mit großer Geschwindigkeit gelöst werden kann.

Was nun die problematische  $z_2(E)$ -Kurve betrifft, kann man zeigen, daß der Term  $h_{s,t}^{(l)} z_l(E)$  in Glg. (15.1) auf die *äquivalente* Form

$$\frac{\hat{h}_{s,t}^{(l)}}{z_l(E)}$$

mit

$$\hat{h}_{s,t}^{(l)} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi r_{\text{MT}}^2 (2l+1)^2 k_s k_t j_l'(k_s r_{\text{MT}}) j_l'(k_t r_{\text{MT}})$$

gebracht werden kann. Approximiert man nun die  $E$ -Abhängigkeit von  $z_2$  im Bereich der Polstelle  $E_2$  mittels

$$z_2(E) \approx \frac{1}{\beta_2(E - E_2)}, \quad (15.4)$$

so ergibt sich für das komplette Matrixelement der Ausdruck

$$M_{s,t}^{LIN}(E) = \left\{ K_{s,t} + \sum_{l \neq 2} \hat{h}_{s,t}^{(l)} [a_l + b_l E_0] - \hat{h}_{s,t}^{(2)} \beta_2 E_2 \right\} - E \left\{ S_{s,t} + \sum_{l \neq 2} h_{s,t}^{(l)} b_l - \hat{h}_{s,t}^{(2)} \beta_2 \right\}. \quad (15.5)$$

Modernere Linearisierungen der APW-Methode basieren auf ganz ähnlichen Ideen wie die eben erläuterten, gehen aber noch etwas darüber hinaus, indem sie direkt an den Basisfunktionen ansetzen: wie bereits im Kapitel 12 über die Zellenmethoden erklärt, lauten die Basisfunktionen für die konventionelle APW-Methode gemäß Glg. (12.6) und (12.7)

$$\phi_{\mathbf{k}_t}^{APW}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} A_{\ell m}(\mathbf{k}_t) R_{\ell}(r; E) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \quad \text{für } \mathbf{r} \in \text{MTK},$$

$$\phi_{\mathbf{k}_t}^{APW}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r}} \quad \text{für } \mathbf{r} \in \text{interstitial region}$$

mit Glg. (12.3)

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

Die Koeffizienten  $A_{\ell m}(\mathbf{k}_t)$  wurden dabei so bestimmt, daß jede APW-Basisfunktion auf der Oberfläche der *muffin-tin*-Kugel stetig ist; die Stetigkeit der ersten Ableitung von  $\phi^{APW}$  auf dieser Oberfläche ist jedoch nicht gegeben.

Um ein lineares Eigenwertproblem zu erhalten, wird nun bei der LAPW-Methode die  $E$ -Abhängigkeit der Radialfunktionen  $R_{\ell}$  im Sinne fixer Energiewerte parametrisiert:

$$R_{\ell}(r; E) \longrightarrow R_{\ell}(r; E_{\ell}),$$

d.h., die freien Energiewerte  $E$  werden durch die Parameter  $E_s, E_p, E_d$  usw. ersetzt.

Es ist nun klar, daß durch diese Vorgangsweise die Flexibilität der Basisfunktionen reduziert wird, was bei einer *trial function* natürlich unerwünscht ist. *Um diesen Nachteil zu kompensieren, werden die Basisfunktionen für den LAPW-Ansatz wie folgt erweitert:*

$$\phi_{\mathbf{k}_t}^{LAPW}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} A_{\ell m}(\mathbf{k}_t) R_{\ell}(r; E_{\ell}) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) + \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} B_{\ell m}(\mathbf{k}_t) \dot{R}_{\ell}(r; E_{\ell}) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \quad (15.6)$$

für  $\mathbf{r}$  innerhalb der *muffin-tin*-Kugel und

$$\phi_{\mathbf{k}_t}^{LAPW}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r}}$$

außerhalb der *muffin-tin*-Kugel, also in der *interstitial region*.

Die in der Glg. (15.6) vorkommende Funktion  $\dot{R}$  bedeutet die Ableitung der Radialfunktion *nach der Energie*:

$$\dot{R}_{\ell}(r; E_{\ell}) = \left[ \frac{\partial}{\partial E} R_{\ell}(r; E) \right]_{E=E_{\ell}}. \quad (15.7)$$

Eine einfache Rechnung zeigt, daß  $\dot{R}$  die Lösung der folgenden Differentialgleichung ist:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) + V_{MT}(r) - E \right\} \dot{R}_{\ell}(r; E) = R_{\ell}(r, E). \quad (15.8)$$

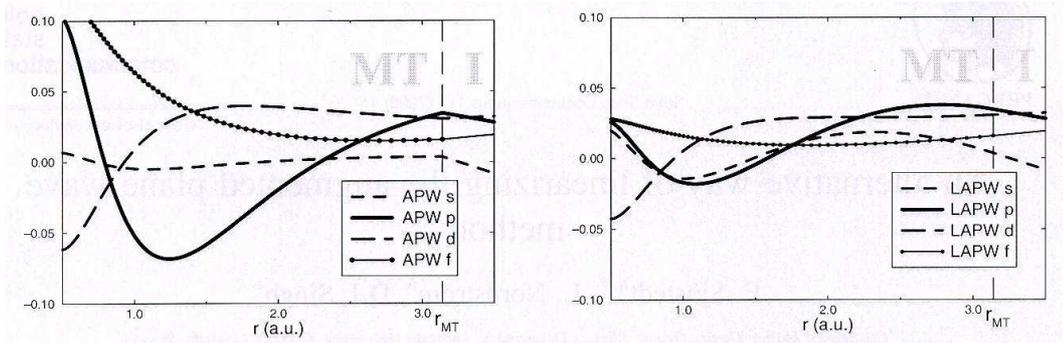


Abbildung 15.2: APW-Basisfunktionen (links) bzw. LAPW-Basisfunktionen (rechts) für Ce. Beachten Sie vor allem das Verhalten der Funktionen am *muffin-tin*-Radius  $r_{MT}$ . Aus: Sjöstedt, Nordström und Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000), Figs. 1 und 2.

- Die Koeffizienten  $A_{\ell m}(\mathbf{k}_t)$  und  $B_{\ell m}(\mathbf{k}_t)$  werden nun so bestimmt, daß  $\phi^{LAPW}(\mathbf{r})$  auf der MT-Kugeloberfläche *sowohl bzgl. der Funktionswerte als auch bzgl. der ersten Ableitungen stetig ist* (s. Abb. 15.2).

Die zweifellos gegenüber den APW-Basisfunktionen aufwändigeren LAPW-Basisfunktionen (15.6) haben also nicht nur den Vorteil der Unabhängigkeit von der Energie, sondern sie weisen auch keine Unstetigkeiten nullter und erster Ordnung auf der *muffin-tin*-Oberfläche auf. Dies führt zu einem weiteren beachtlichen „rechentechnischen“ Vorteil des LAPW-Ansatzes.

Um das zu demonstrieren, zitiere ich aus dem APW-Kapitel dieses Skriptums die Gleichung (13.8) mit den entsprechenden Koeffizienten der Säkularmatrix:

$$M_{s,t}^{APW} = \int_{\Omega_0} d^3r \phi_s^{(APW)*}(\mathbf{r}, E) (\hat{H}_{MT} - E) \phi_t^{(APW)}(\mathbf{r}, E) - \frac{\hbar^2}{2m} \int_{r_{MT}} dS \phi_{a,s}^* \left[ \frac{\partial}{\partial r} \phi_{a,t} - \frac{\partial}{\partial r} \phi_{i,t} \right].$$

Bei der LAPW-Rechnung fällt wegen der Stetigkeit der Basisfunktionen das unangenehme Oberflächenintegral weg; die Elemente der Säkularmatrix lauten demnach

$$M_{s,t}^{LAPW} = \int_{\Omega_0} d^3r \phi_s^{(LAPW)*}(\mathbf{r}) (\hat{H}_{MT} - E) \phi_t^{(LAPW)}(\mathbf{r}) \quad (15.9)$$

und repräsentieren ein *lineares Eigenwertproblem* für die Energien der Bloch-elektronen.

### 15.1.1 Die Full-Potential (FP)-LAPW-Methode - Relativistische Effekte

Die Vereinfachung der LAPW-Matrixelemente auf Grund der Energie-Linearisierung ermöglicht noch eine weitere sehr bedeutende Entwicklung der APW-Methodik, nämlich die (zumindest teilweise) Elimination der *muffin-tin*-Näherung für das Kristallpotential  $V(\mathbf{r})$ . Dies betrifft zwar nicht die LAPW-Basisfunktionen, d.h. in den Differentialgleichungen (12.3) und (15.8) stehen nach wie vor die sphärischen Näherungen von  $V(\mathbf{r})$ , und in der *interstitial region* sind die Basisfunktionen nach wie vor durch eine ebene Welle gegeben, aber bei der Berechnung der LAPW-Matrixelemente (15.9) wird der *muffin-tin*-Hamiltonoperator durch den Operator mit dem „echten“ Kristallpotential (*full potential* (FP))<sup>5</sup> ersetzt:

$$\hat{H}_{MT} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{MT}(|\mathbf{r}|) \quad \longrightarrow \quad \hat{H}_{FP} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (15.10)$$

wobei das Potential  $V(\mathbf{r})$  in der folgenden Form dargestellt wird:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} v_{lm}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) & |\mathbf{r}| \leq r_{MT} \\ \sum_{\mathbf{K}} v_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (15.11)$$

Offensichtlich bedeutet die *muffin-tin*-Näherung, daß in den obigen Summen jeweils nur der erste Term (für  $l = m = 0$  bzw. für  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ ) verwendet wird.

Man kann aber den Begriff *full potential* auch noch weiter fassen, nämlich in bezug auf die Berücksichtigung *relativistischer Effekte* im Kristallpotential. Eine solche Berücksichtigung ist keineswegs an linearisierte Zellmethoden gebunden. So hat z.B. Loucks bereits vor vielen Jahren ein voll-relativistisches APW-Programm publiziert<sup>6</sup>; *voll-relativistisch* bedeutet, daß alle aus der Atomtheorie bekannten relativistischen Korrekturterme zum Hamiltonoperator: *mass velocity term*, *Darwin term*, *spin-orbit coupling term* in die Bandstrukturrechnung miteinbezogen werden.

Linearisierte Methoden beschränken sich hingegen häufig aus programmtechnischen Gründen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll, auf die sog. *skalar-relativistische* Näherung, wobei nur der *mass velocity term* und der *Darwin term*, nicht aber die Spin-Bahn-Wechselwirkungseffekte berücksichtigt werden. Bei manchen LAPW-Programmen (z.B. beim im folgenden erwähnten Programm WIEN2k) können jedoch Spin-Bahn-Effekte nach Beendigung der skalar-relativistischen Bandstrukturrechnung störungstheoretisch behandelt werden.

<sup>5</sup>E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981); H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **30**, 561 (1984).

<sup>6</sup>T. L. Loucks, *The Augmented Plane-Wave Method*, Benjamin, New York, 1967.

### 15.1.2 Realisationen der FP-APW-Methode

Eines der gegenwärtig am weitesten entwickelten FLAPW-Programme wurde unter dem Namen WIEN (u. a.) von Kollegen am Institut für Elektrochemie der TU Wien im Jahre 1990 publiziert<sup>7</sup>; inzwischen liegt nach einigen Erweiterungen und Fehlereliminationen die Version WIEN2k vor. Diese enthält eine Reihe von neuen Möglichkeiten, wie z. B. die Berechnung von Kräften, die auf die das Kristallgitter bildenden Atome wirken (wichtig für die Berechnung von Phononenbändern usw.).

Den Vorteil von Entwicklungsfunktionen, welche in der gesamten Einheitszelle inklusive der Oberfläche der *muffin-tin*-Kugel stetig in bezug auf Funktionswert und erster Ableitung sind, hat auch eine Variante der APW-Methode, die auf die Gruppe von H. Bross (Uni München) zurückgeht und unter dem Namen *modified APW* (MAPW) publiziert wurde<sup>8</sup>. Bei der MAPW-Methode wird ein Variationsprinzip angewendet, welches ohne Linearisierung auf ein *lineares* Eigenwertproblem führt. Der Preis dafür ist jedoch ein relativ komplizierter Formalismus, der wohl die Ursache dafür ist, daß die MAPW-Methode nicht jene Popularität hat, die sie auf Grund ihrer Leistungsfähigkeit verdiente.

Zum Abschluß meiner Ausführungen über moderne APW-Realisierungen möchte ich die Bedeutung von *full-potential*-Programmen zur Berechnung zuverlässiger Bandstrukturen demonstrieren.

Ich habe bereits im Kapitel 13 über die konventionelle APW-Methode gezeigt, daß die *muffin-tin*-Näherung für das Kristallpotential nur in Fällen dicht gepackter Atomkugeln (also z. B. für bcc-, fcc- und hcp-Gitter) vertretbar ist. Bei „lockerer“ strukturierten Gittern wie etwa dem Diamantgitter stimmt die Annahme eines konstanten Potentials im Bereich zwischen den *muffin-tin*-Kugeln (im der *interstitial region*) einfach nicht mehr (s. die Abbildungen 13.4 und 13.5 für Silizium).

Man kann aber auch bei dichtgepackten Gittern wie z.B. bei fcc Kupfer zeigen, daß zwischen *muffin-tin*- und *full potential*-Bandstrukturrechnungen durchaus merkbare Unterschiede auftreten (s. Abb. 15.3), wenn sie auch deutlich geringer ausfallen als beim Halbleiter Silizium.

Was nun die Bedeutung von relativistischen Potentialkorrekturen betrifft, so ist es leicht verständlich, daß solche Korrekturen umso wichtiger werden, je größer die Kernladungszahlen der Atome sind, aus denen sich der Festkörper zusammensetzt. Denken Sie z.B. an den *mass velocity term*: wenn man einmal ganz un-quantenmechanisch denkt und die Elektronen auf Kreisbahnen um den Atomkern rotieren läßt, so steigt natürlich die Umlaufgeschwindigkeit

---

<sup>7</sup>P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Computer Physics Commun.* **59**, 399 (1990).

<sup>8</sup>Erste Arbeiten von H. Bross 1964, 1968; H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schubö, and H. Stöhr, *Phys. Rev. B* **2**, 3098 (1970).

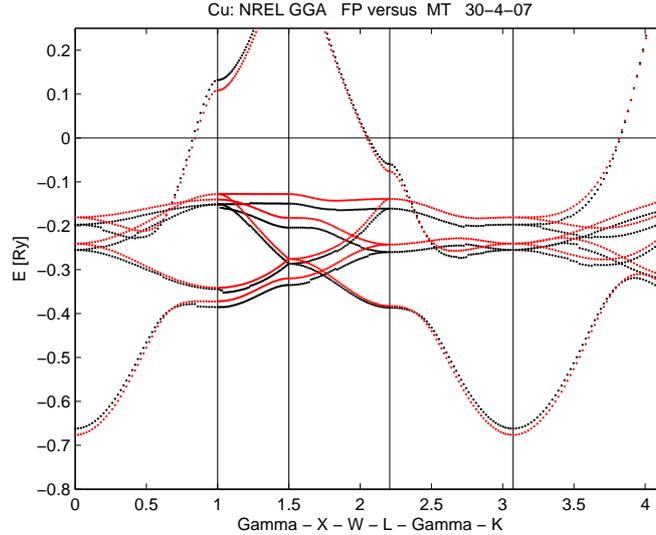


Abbildung 15.3: Bandstrukturergebnisse für fcc-Kupfer, berechnet mit dem LAPW-Programm WIEN2k, und zwar unter Verwendung eines *muffin-tin*-Potentials (schwarze Kurven) bzw. eines *full potentials* (rote Kurven).

der Elektronen mit der Kernladung an, und je schneller sich die Elektronen bewegen, desto massiver werden die relativistischen Effekte.

Ein schönes Beispiel dafür ist metallisches Wolfram mit der Kernladungszahl 74 und einem kubisch-raumzentrierten Kristallgitter (s. Abb. 15.4):

Vergleicht man die nicht-relativistische mit der skalar-relativistischen Rechnung (oben links und rechts in Abb. 15.4), so erkennt man, daß sich die Bandstrukturen von W qualitativ wenig unterscheiden. Quantitativ fällt vor allem die starke Erhöhung der Bandbreite des tiefsten Valenzbandes insbesondere in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes auf. Dort haben die Elektronenzustände eine fast reine *s*-Charakteristik, was darauf schließen läßt, daß die Energieabsenkung um ca. 0.2 Ry vom sogenannten Darwin-Term<sup>9</sup> verursacht wird, der lt. Quantenmechanik-Lehrbuch sozusagen „exklusiv“ auf *s*-Zustände wirkt:

$$\Delta E_{n,l}^{Darwin} \propto \frac{\delta_{l,0}}{2n^2}.$$

Insbesondere fällt beim Vergleich zwischen der nicht-relativistischen und der skalar-relativistischen Bandstrukturen auf, daß die Zahl der Bänder unverändert bleibt, d.h. daß keine Aufspaltung energetisch entarteter Bänder stattfindet. Dies ändert sich schlagartig, wenn die Spin-Bahn-Kopplung in die Rechnung einbezogen wird (vergleichen Sie die Bilder rechts oben und rechts unten in der Abb. 15.4).

<sup>9</sup>Es handelt sich dabei um eine durch relativistische Effekte hervorgerufene „Zitterbewegung“ der Elektronen.

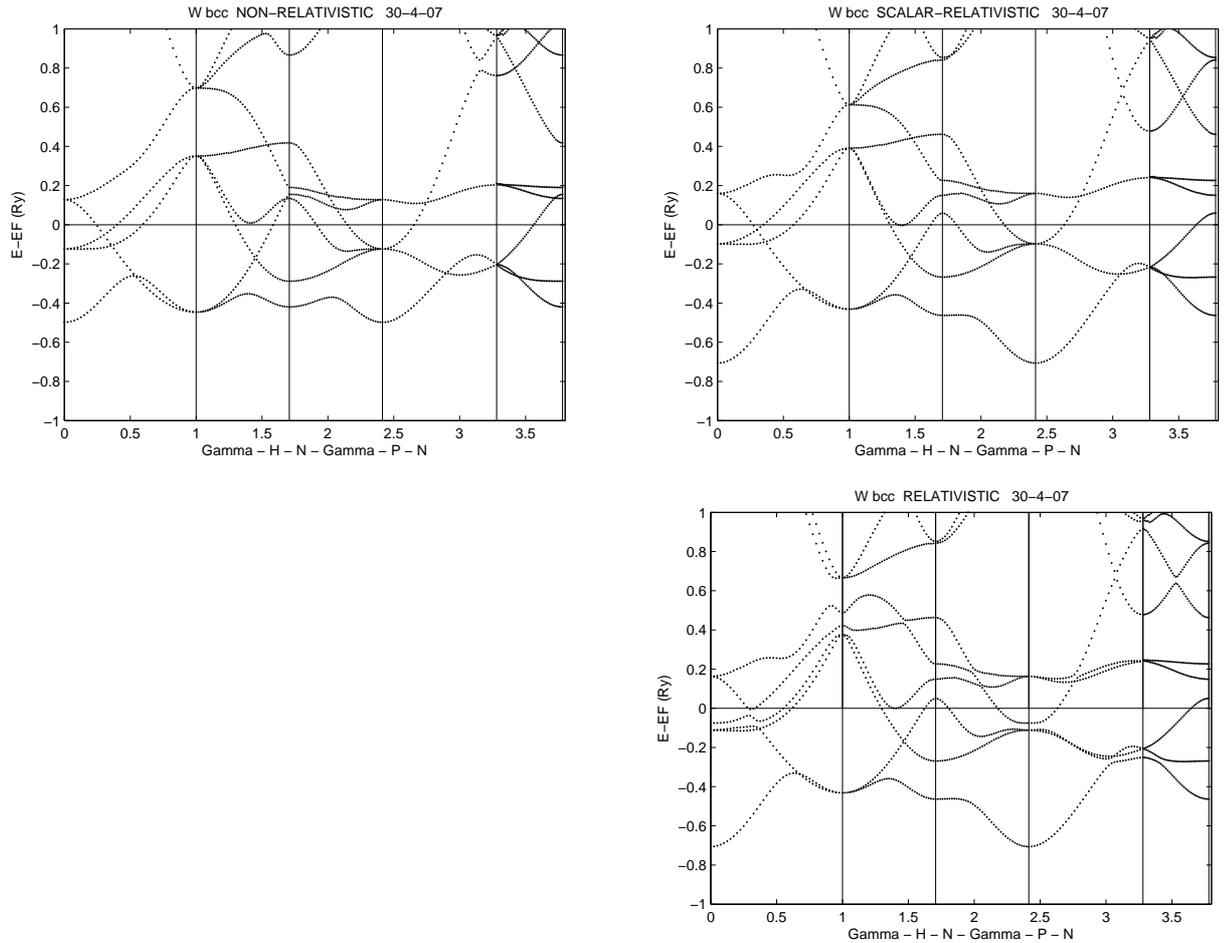


Abbildung 15.4: Bandstruktur-Ergebnisse für bcc Wolfram, berechnet mit dem FP-LAPW-Programm WIEN2k.

Links oben: Rechnung ohne relativistische Effekte, rechts oben: skalar-relativistische Rechnung, unten: voll-relativistische Rechnung.

## 15.2 Die *linear muffin-tin orbital* Methode

Die folgende kurze Einführung in die LMTO-Methode basiert auf dem paper von T. Jarlborg und G. Arbman, *The LMTO band method applied to  $V_3Ga$* , J. Phys. F **6**, 189 (1976).

Bei dieser Methode werden die Wellenfunktionen ähnlich wie bei der KKR-Methode durch eine Linearkombination von Basisfunktionen in bezug auf deren Quantenzahlen  $(l, m)$  beschrieben. Zum Unterschied von KKR sind diese Basisfunktionen jedoch nicht einfach die Funktionen  $R_l(r; E) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  mit  $R_l(r; E)$  als Lösungen der radialen Schrödingergleichung (12.3), sondern *Blochsummen* vom Typus

$$\chi_{lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \chi_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

wobei die an den Gitterplätzen  $\mathbf{R}$  zentrierten *muffin-tin* MT-Orbitale nicht nur durch die 'eigene' Wigner-Seitz-Zelle, sondern auch durch die benachbarten Zellen bestimmt werden.

Zum zweiten werden diese Basisfunktionen nicht in bezug auf die übliche *muffin-tin*-Kugel definiert (d.h. unter der Bedingung der *non-touching spheres*), sondern jedem MT-Orbital kommt eine Kugel mit dem Wigner-Seitz-Radius zu. Die Kugeln müssen daher notwendigerweise überlappen; es liegt eine sogenannte *overlapping atomic sphere geometry* vor. Diese Überlappung ist natürlich, weil unphysikalisch, eine Fehlerquelle, die durch Korrekturterme vermieden werden kann. Allerdings zeigen eine Reihe von Anwendungen der LMTO-Methode, daß diese Korrekturen für die Energiebänder klein sind und i. a. nur bei der Berechnung der Wellenfunktionen eine Rolle spielen.

Die Anwendung des MT-Ansatzes auf ein Variationsprinzip führt zu einer Säkularmatrix, die nahe Verwandtschaft zur KKR-Matrix aufweist (Trennung von Strukturtermen und Potentialtermen). Die Strukturterme werden nun ähnlich wie bei LAPW linearisiert, wodurch das Eigenwertproblem *regulär* wird.

Die LMTO-Methode kombiniert die Vorteile des KKR-Ansatzes (kleine Ordnungen der Säkularmatrizen; *a priori* Berechnung der Strukturkonstanten) mit den Vorteilen der Linearisierung.

Ein sehr bekanntes Beispiel für die Anwendung von LMTO stellt die bereits erwähnte Arbeit von Jarlborg und Arbman dar, die sich mit der Bandstrukturberechnung von  $V_3Ga$  befaßt. Nach den Erfahrungen dieser Autoren ist die LMTO-Methode bei diesem Material *between two and three orders of magnitude faster than optimized conventional KKR or APW codes*, und das *with quite a modest storage on a computer*.

Jarlborg und Arbman haben auch einen direkten Genauigkeitsvergleich zwischen APW und LMTO für die Anwendung auf hcp Ytterbium durchgeführt und im Mittel eine Differenz der Energiewerte von nur 3 mRy (maximal 6 mRy) festgestellt.

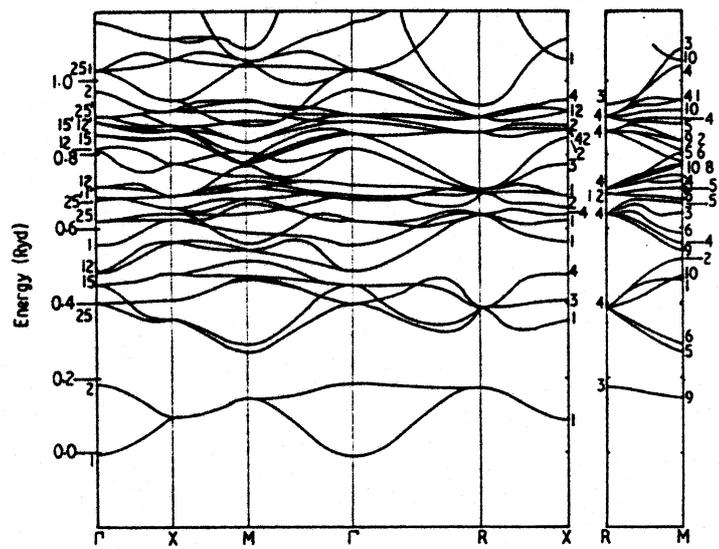


Abbildung 15.5: Energiebandstruktur für V<sub>3</sub>Ga entlang symmetrischer Richtungen mittels einer LMTO-Rechnung (Jarlborg und Arbman, J. Phys. F: Metal Phys. **6**, 189 (1976).

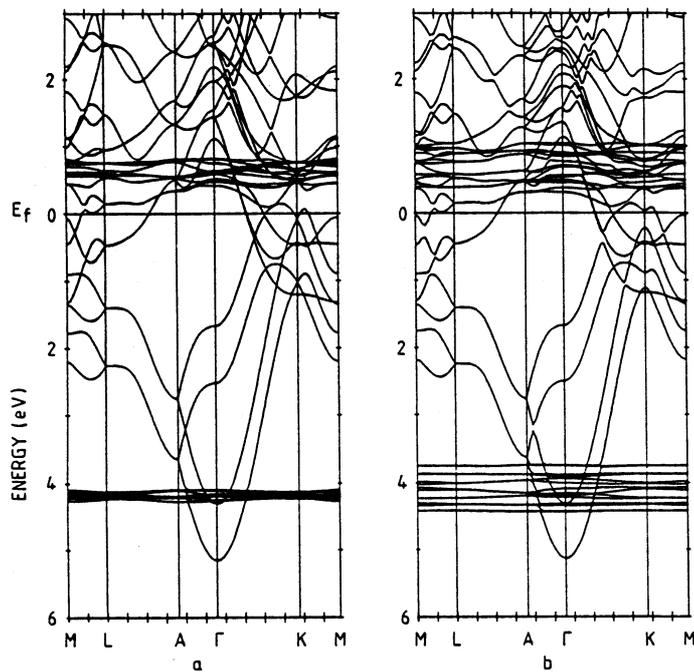


Abbildung 15.6: LMTO-Energiebandstruktur von ferromagnetischem hcp Gadolinium (Z=64), (a) ohne Spin-Bahn-Kopplung, (b) mit Spin-Bahn-Kopplung, Temmerman und Sterne, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 5529 (1990).