



D I P L O M A R B E I T

Gemischtvalente Verbindungen

Berechnungen mit WIEN2k

ausgeführt am Institut für

Materialchemie

der Technischen Universität Wien

unter Anleitung von
Univ. Prof. Dr. phil Karlheinz Schwarz

durch

Christian Johannes Spiel

Eglseegasse 13/1

A-1120 Wien

Wien, 13. März 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Problemstellung	1
2	Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden	3
2.1	Grundlagen der quantenmechanischen Berechnungsmethoden	3
2.1.1	Besonderheiten der quantenmechanischen Behandlung von Systemen	4
2.1.1.1	Austausch	5
2.1.1.2	Korrelation	5
2.2	Überblick über die quantenmechanischen Berechnungsmethoden	6
2.2.1	Kraftfeld-Methoden	6
2.2.2	Semiempirische Methoden	6
2.2.3	Ab initio-Methoden	7
2.2.3.1	Die Hartree-Fock Methode	7
2.2.3.2	Einführung in die Dichtefunktional-Theorie (DFT)	8
2.2.3.3	Der Vorläufer der DFT - die Thomas-Fermi-Theorie	8
2.2.3.4	Die Theoreme von Hohenberg und Kohn	9
2.2.3.5	Die Kohn-Sham-Gleichung	10
2.2.3.6	Berechnungen mit Hilfe der DFT	12
2.2.4	Behandlung der Elektron-Kern-Wechselwirkung	18
2.2.5	Wahl des Basissatzes	18
2.2.5.1	Behandlung von kristallinen Festkörpern mit Hilfe der DFT	19
2.2.5.2	Ebene Wellen als Basissatz	20
2.2.5.3	Die APW-Methode	21
2.2.5.4	Die LAPW-Methode	23
2.2.5.5	Erweiterungen der LAPW-Methode – LAPW + LO	24
2.2.5.6	Kombination von APW mit local orbitals – APW + lo	24
3	Die verwendete Software WIEN2k	26
4	Die untersuchten Strukturen	30
4.1	Der allgemeine Perowskit-Strukturtyp	30
4.2	Die Struktur der untersuchten Modifikationen von YBaFe_2O_5	32
4.2.1	Symmetrie und kristallographische Parameter	33
4.2.1.1	Eigenschaften der CO-Struktur	34
4.2.1.2	Die VM-Struktur	35
4.2.2	Die magnetischen Superstrukturen der beiden Modifikationen	36

5	Einige relevante Festkörpereigenschaften	38
5.1	Überblick über gemischtvalente Verbindungen	38
5.2	Der Verwey-Übergang	40
5.2.1	Ursachen für den Verwey-Übergang	40
5.2.1.1	Mott-Isolatoren	41
5.2.1.2	Das Modell von Hubbard	41
5.2.1.3	Der Verwey-Übergang bei Magnetit	41
5.2.1.4	Der Verwey-Übergang bei YBaFe_2O_5	42
5.3	Die Jahn-Teller-Verzerrung	43
5.3.1	Die Jahn-Teller-Verzerrung im oktaedrischen Ligandenfeld	44
5.3.2	Die Jahn-Teller-Verzerrung in einem quadratisch-pyramidalen Li- gandenfeld	44
6	Praktischer Teil	47
6.1	Details zu den Berechnungsparametern	48
6.2	Ermittlung der besten Berechnungsmethode	49
6.2.1	Die CO-Struktur	49
6.2.2	Die VM-Struktur	53
6.3	Abschätzung von U_{eff} im Rahmen einer LDA+U-Rechnung	54
6.3.1	Abschätzung von U_{eff} anhand von experimentellen Daten	56
6.3.2	Abschätzung von U_{eff} mit einer constrained-electron Methode	56
6.4	Versuch einer Geometrieoptimierung der Strukturen	58
6.4.1	Geometrieoptimierung mit GGA	59
6.4.1.1	Die CO-Struktur	59
6.4.1.2	Die VM-Struktur	60
6.4.2	Versuch einer Geometrieoptimierung mit GGA+U	61
6.5	Berechnung und Interpretation der Zustandsdichte	62
6.5.1	Einführung in die Zustandsdichte	62
6.5.2	Berechnung der Zustandsdichte mit WIEN2k	62
6.5.3	Die lokale Rotationsmatrix	63
6.5.4	Interpretation der Zustandsdichte der CO-Struktur	64
6.5.4.1	Energetische Lage der d-Orbitale für zweiwertiges Eisen	65
6.5.4.2	Energetische Lage der d-Orbitale für dreiwertiges Eisen	68
6.5.5	Interpretation der Zustandsdichte der VM-Struktur	71
6.6	Berechnung der Elektronendichte	73
6.7	Analysen mit Hilfe von AIM	75
6.7.1	Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse	76
6.8	Berechnung des Einflusses der Spin-Bahn Kopplung	78
6.9	Ermittlung der energetisch günstigsten magnetischen Anordnung	80
6.9.1	Die CO-Struktur	80
6.9.1.1	Resultate der Berechnungen	82
6.9.2	Die VM-Struktur	84
6.10	Berechnung der Austauschwechselwirkung	84
6.10.1	Durchgeführte Rechnungen	86

Inhaltsverzeichnis

6.11 Untersuchungen zum elektrischen Feldgradienten	88
6.11.1 Die Mößbauer-Spektroskopie	88
6.11.2 Das Hyperfeinfeld	90
6.11.3 Die Isomerieverschiebung/Chemische Verschiebung	91
6.11.4 Die Quadrupolaufspaltung und der elektrische Feldgradient	92
6.11.5 Ergebnisse der Untersuchung für die CO-Struktur	93
6.11.6 Ergebnisse der Untersuchung für die VM-Struktur	94
7 Zusammenfassung	95
Literaturverzeichnis	97
Abkürzungsverzeichnis	101
Tabellenverzeichnis	102
Abbildungsverzeichnis	103

1 Problemstellung

Der *Verwey-Übergang*, ein Phasenübergang erster Ordnung, der starke Veränderungen in der Struktur und den Eigenschaften von Kristallen bewirkt und mit einer Ladungstrennung gekoppelt ist, wurde von Verwey [1] zuerst bei Magnetit (Fe_3O_4) gefunden und beschrieben und ist nach wie vor ein Thema großer Forschungsanstrengungen. Das Verständnis dieses Übergangs ist von zentraler Bedeutung für die Erklärung *gemischtvalenter Verbindungen*. Darunter fasst man Verbindungen zusammen, die Ionen beinhalten, welche, abhängig von Zustandsparametern wie Druck und Temperatur, entweder in einer gemischten oder in verschiedenen unterschiedlichen Oxidationsstufe vorliegen (für weiterführende Informationen siehe Kapitel 5).

In dieser Diplomarbeit wurde die Verbindung YBaFe_2O_5 , die einen solchen Verwey-Übergang zeigt und somit einen Wechsel im gemischtvalenten Verhalten aufweist, mithilfe quantenmechanischer Methoden (eine Einleitung in diese Thematik wird in Kapitel 2 geboten) berechnet. Die untersuchte Verbindung gehört strukturell zur Familie der Doppelzellenperowskite (eine genaue Beschreibung findet sich in Kapitel 4). Unterhalb der Verwey-Temperatur liegt die Verbindung in der sogenannten *charge ordered*-Modifikation (CO) vor, die einem vollständig ladungstrennten System mit Eisen in zwei- und dreiwertiger Oxidationsstufe entspricht, oberhalb jedoch als *valence mixed*-Modifikation (VM), deren Eisenionen eine vollständig gemischtvalente Oxidationszahl besitzen. Die Eisenionen sind dabei in einer unüblichen pyramidalen Geometrie von Sauerstoffatomen koordiniert. Aufgrund dieser Koordinationsgeometrie sind die d-Orbitale der Eisenatome nicht mehr entartet und spalten auf. Je nach Oxidationszahl des Eisenions kann es zusätzlich zu einer, dem Jahn-Teller-Effekt verwandten Verzerrung der Pyramide kommen. Die Verbindung zeigt darüber hinaus in beiden Modifikationen *antiferromagnetisches* Verhalten, die magnetische Anordnung wechselt jedoch ebenfalls bei der Verwey-Temperatur.

Unter Anwendung des Programms *WIEN2k* (siehe Kapitel 3), das eine besonders genaue, auf der *DFT (Dichtefunktionaltheorie)* basierende Methode zur Berechnung von Festkörpereigenschaften anbietet, wurden beide Modifikationen der Verbindung auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Zuerst wurde die Frage nach der geeigneten Berechnungsmethode durch Ausprobieren verschiedener Varianten beantwortet. Es stellte sich dabei heraus, daß für beide Modifikationen die Verwendung von *LDA/GGA+U* notwendig war, einer Methode, die die Eingabe eines freien Parameters erfordert. Dieser Parameter *U* konnte in der Folge jedoch sowohl empirisch als auch durch eine gezielte Berechnung abgeschätzt werden.

1 Problemstellung

Bei den weiteren Analysen stand vor allem die Frage im Mittelpunkt, welche Auswirkungen der Verwey-Übergang auf die Eisenionen hat. Zu diesem Zweck wurde mit Hilfe der *Zustandsdichte* versucht, die Aufspaltung der d-Orbitale von Eisen sichtbar zu machen und so die unterschiedlichen Verhältnisse des zwei, drei- bzw. gemischtvalenten Zustandes zu beleuchten. Außerdem wurden die *magnetischen Anordnungen* beider Modifikationen auf ihre Stabilität hin untersucht und der *elektrische Feldgradient* und andere Parameter für beide Modifikationen berechnet. Dies alles ist Gegenstand von Kapitel 6.

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die wichtigsten mathematischen Methoden zur Beschreibung chemischer Systeme mit Hilfe der Quantenmechanik. Dabei wird vor allem auf die *Dichtefunktionaltheorie* eingegangen, da diese Methode bei den Berechnungen, die in dieser Diplomarbeit mit dem Programm *WIEN2k* durchgeführt wurden, zum Einsatz kam. Für die Erläuterungen zu den einzelnen Methoden in diesem Abschnitt wurde auf [2] zurückgegriffen.

2.1 Grundlagen der quantenmechanischen Berechnungsmethoden

Die zentrale Gleichung bei der quantenmechanischen (nichtrelativistischen) Behandlung chemischer Systeme stellt die zeitabhängige *Schrödingergleichung* dar (zuerst publiziert von Erwin Schrödinger; vgl. [3]), eine partielle Differentialgleichung, die folgendermaßen definiert ist:

$$\overbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right]}^{\hat{H}} \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

Die Schrödingergleichung läßt sich *nicht* aus der klassischen Physik herleiten; Schrödinger wandte vielmehr die Erkenntnisse der Quantenmechanik auf die klassische Wellenfunktion an. Sie stellt daher vielmehr ein *Axiom* der Quantenmechanik dar. Der vollständige *Hamiltonoperator* \hat{H} , der die dynamischen Eigenschaften des Systems beschreibt, ist definiert als Summe aus den kinetischen und potentiellen Energien der Kerne (mit Ordnungszahl Z_a , Position R_a und Masse M_a) und Elektronen (mit Masse m_e und Position r_i):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{\nabla_{\mathbf{R}_a}^2}{M_a} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,i} \frac{e^2 Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{a \neq b} \frac{e^2 Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (2.2)$$

Im Rahmen der *Born-Oppenheimer-Näherung* können die Atomkerne jedoch als ruhend im Vergleich zu den Elektronen angesehen werden, da sie eine weitaus größere Masse aufweisen. Damit kann der erste Term (die kinetische Energie der Kerne) in obiger Gleichung 2.2 vernachlässigt und der letzte Term (die potentielle Energie der Kerne) als konstant angesehen werden.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung kommt dann zum Einsatz, wenn molekulardynamische Phänomene zu beschreiben sind. Da sich viele quantenmechanische Berechnungen jedoch auf den Grundzustand eines Systems beschränken, kommt in solchen Fällen in der Regel die *zeitunabhängige* Schrödingergleichung zum Einsatz:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Dabei ist $\psi(\mathbf{r})$ die Wellenfunktion und E die Gesamtenergie des Systems. Nur für einfache Systeme wie das Wasserstoffatom und das H_2^+ -Molekülion kann die Schrödingergleichung analytisch gelöst werden. Für komplexere Systeme ist jedoch nur mehr eine näherungsweise (numerische) Lösung möglich; dies liegt vor allem im sogenannten *Vielkörperproblem* begründet, da man die Bewegungsgleichungen von drei oder mehr miteinander wechselwirkenden Teilchen mathematisch nicht mehr voneinander getrennt beschreiben kann. Dies ist also kein eigentliches Problem der Quantenmechanik, denn auch bei der Beschreibung von Planetenbewegungen mit Hilfe der klassischen Mechanik steht man vor demselben Problem. Um diese Schwierigkeit zu umgehen wurde im Laufe der Zeit eine große Zahl von (Näherungs-)Methoden entwickelt, die eine quantenmechanische Beschreibung beliebiger chemischer Systeme erlauben.

2.1.1 Besonderheiten der quantenmechanischen Behandlung von Systemen

Bei der quantenmechanischen Behandlung von Systemen wechselwirkender Teilchen treten zusätzliche physikalische Phänomene auf, die über die klassische Newtonsche Mechanik hinausgehen. Darunter sind vor allem zwei Beiträge von besonderer Bedeutung:

- Austausch (engl. exchange)
- Korrelation (engl. correlation)

2.1.1.1 Austausch

Der *Austausch* ist eine unmittelbare Konsequenz des *Pauli-Prinzips*. Dieses besagt, daß die Gesamtwellenfunktion eines Systems von Fermionen – das sind Teilchen mit halbzahligem Spin – bezüglich der paarweisen Vertauschung zweier Teilchen antisymmetrisch ist. Anders ausgedrückt: zwei Teilchen dürfen nicht denselben Quantenzustand, d.h. mit einem identischen Satz von Quantenzahlen, besitzen. Bei der Vertauschung zweier Teilchen mit einem Permutationsoperator P ändert sich also das Vorzeichen der Wellenfunktion:

$$\mathbf{P}_{12}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.4)$$

Da die Schrödingergleichung das Pauli-Prinzip *nicht* berücksichtigt, muß die korrekte Behandlung der Austauschwechselwirkung bei einer quantenmechanischen Berechnungsmethode nachträglich hinzugefügt werden. Dies geschieht in der Regel mittels sogenannter *Slater-Determinanten*.

2.1.1.2 Korrelation

Die *Korrelation* beschreibt die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen mit umgekehrtem Spin, die unabhängig von der klassischen Coulomb-Abstoßung zwischen ihnen auftritt. Der Begriff stammt ursprünglich aus der statistischen Mathematik und beschreibt die Situation, daß zwei Verteilungsfunktionen nicht unabhängig voneinander sind. Aus dieser etwas schwammigen Definition ist bereits ersichtlich, daß man sich in der Regel recht schwer tut, den Beitrag der Korrelation für ein chemisches System mathematisch zu beschreiben. Im Gegensatz zum Austausch, der bei der Hartree-Fock-Methode bereits mathematisch exakt berücksichtigt wird, faßt man unter dem Begriff Korrelation alle weiteren Beiträge zur Gesamtenergie des Systems zusammen. Bei der Hartree-Fock-Methode ist die Korrelation überhaupt nicht berücksichtigt und kann nur unter hohem Rechenaufwand nachträglich hinzugefügt werden; in der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sind sowohl Austausch als auch Korrelation durch ein Funktional berücksichtigt, jedoch nur angenähert behandelt.

2.2 Überblick über die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

Man kann die – mittlerweile fast unüberschaubar gewordene – Vielzahl von computerunterstützten Methoden zur Berechnung chemischer Moleküle und Strukturen grundsätzlich in drei Gruppen einteilen, die sich vor allem nach Rechenaufwand und Genauigkeit unterscheiden. Die Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Einteilung der Methoden.

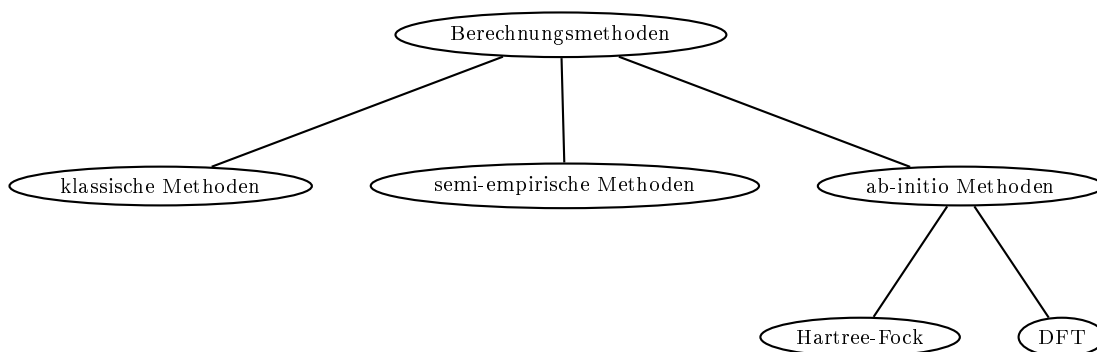


Abbildung 2.1: Einteilung der Berechnungsmethoden

2.2.1 Kraftfeld-Methoden

Die sogenannten *klassischen Methoden* beschreiben die Wechselwirkungen und Kräfte in dem untersuchten System mit Hilfe der Newtonschen Mechanik. Sie gehen also in keiner Weise auf die quantenmechanischen Besonderheiten (vor allem Austausch und Korrelation) ein. Die klassischen Methoden spielen vor allem eine Rolle bei der Berechnung von Riesemolekülen – z.B. von Proteinen oder der DNA –, die mit anderen Methoden auf heutigen Computern (noch) nicht in vertretbarer Zeit berechenbar sind. Diese Methoden skalieren meist linear mit N (dabei ist N die Anzahl der *Atome* im System). Sie sind rasch, bieten aber im Gegenzug eine vergleichsweise geringe Genauigkeit und keine wirkliche Beschreibung von chemischen Bindungen.

2.2.2 Semiempirische Methoden

Die semiempirischen Methoden benutzen bereits die Erkenntnisse der Quantenphysik, um dann aber an mehreren Stellen unterschiedlich grobe (empirische) Vereinfachungen zu treffen. Durch die Parametrisierung, die bei diesen Methoden sehr oft angewendet wird, ist die Richtigkeit einer semiempirischen Rechnung sehr stark davon abhängig, wie

ähnlich das berechnete und das parametrisierte System ist. Diese Methoden sind also in der Regel nicht uneingeschränkt auf alle Systeme übertragbar.

2.2.3 Ab initio-Methoden

Die sogenannten „ab initio“ Methoden treffen keine empirischen Annahmen bei der Beschreibung des chemischen Systemes, sondern sie leiten alle ihre Prinzipien von fundamentalen physikalischen Größen ab. Die beiden wichtigsten Typen unter den „ab initio“-Methoden sind:

- Hartree-Fock basierte Methoden
- DFT (Density Functional Theory)

2.2.3.1 Die Hartree-Fock Methode

Die *Hartree-Fock-Methode* (benannt nach Hartree [4] und Fock [5]) und ihre Varianten haben besonders bei der theoretischen Untersuchung von Molekülen große Bedeutung erlangt. Sie hat jedoch klare rechentechnische Nachteile bei der Berechnung von kristallinen Festkörpern.

Die Grundidee von Hartree bestand darin, das Vielkörperproblem dadurch zu umgehen, daß die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ als Produkt von nicht wechselwirkenden Ein-Elektronen-Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{r}_i)$ in einem gemittelten Potential definiert wird:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.5)$$

Das Produkt ist nun wieder in die einzelnen Ein-Elektronen-Wellenfunktionen separierbar und somit für jedes Elektron selbstkonsistent (d.h. iterativ) lösbar. Dieser Ansatz, der *Hartree-Methode* genannt wird, verletzt jedoch das *Pauli-Verbot*, welches vorschreibt, daß die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch ist (vgl. Abschnitt 2.1.1.1), also beim Vertauschen zweier Elektronen das Vorzeichen ändert. Dieser schwerwiegende Nachteil der Methode kann jedoch durch die Verwendung einer sogenannten *Slater-Determinante* behoben werden. Damit ist durch die Rechenregeln von Determinanten der Vorzeichenwechsel beim Vertauschen zweier Elektronen (Zeilen) automatisch gewährleistet.

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Durch das so erweiterte und nun *Hartree-Fock* genannte Verfahren ist der Austausch formal *exakt*, die Korrelation jedoch überhaupt nicht in der Gesamtenergie berücksichtigt (die Korrelation macht etwa 1% der Gesamtenergie eines Systemes aus). Um auch sie noch im Rahmen der Methode berücksichtigen zu können, gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Verwendung vieler verschiedener *Slater-Determinanten*, um auch andere (angeregte) Elektronenkonfigurationen zu berücksichtigen – *Configuration interaction (CI)*
- Störungstheorien
- Coupled-Cluster-Methoden

Alle diese Methoden, die rechentechnisch sehr aufwendig und daher nur für kleine Moleküle geeignet sind, werden unter dem Begriff *Post-Hartree-Fock-Methoden* zusammengefasst. Mit ihnen ist es möglich, sehr nahe an das Experiment heranzukommen. Auf der anderen Seite sind sie mit einem so hohen Rechenaufwand verbunden, daß sie auch im Zeitalter sehr schneller Computer nur für kleine Moleküle anwendbar sind.

2.2.3.2 Einführung in die Dichtefunktional-Theorie (DFT)

Die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Rechnungen wurden mit Hilfe der *Dichtefunktionaltheorie* durchgeführt, einer Methode, die sich vor allem in den letzten Jahrzehnten als Mittel der Wahl zur Berechnung von Festkörpereigenschaften herausgestellt hat. Sie erlaubt, das Vielkörperproblem, mit dem die Festkörperphysik in der Regel zu tun hat, auf eine Vielzahl von Ein-Elektronen-Schrödingergleichungen zu reduzieren, ohne jedoch dabei die Nachteile der Skalierbarkeit der Post-Hartree-Fock-Methoden zu übernehmen.

2.2.3.3 Der Vorläufer der DFT - die Thomas-Fermi-Theorie

Die *Dichtefunktionaltheorie* (kurz: DFT) ist von ihrer Grundidee her ähnlich alt wie die Hartree-Fock-Methoden. Thomas ([6]) und unabhängig davon Fermi ([7]) zeigten, daß die *Elektronendichte* eine der fundamentalen Größen eines Vielteilchensystems ist, aus

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

deren genauer Kenntnis im Prinzip alle Eigenschaften des Systems berechenbar sind. Grundsätzlich ist es also möglich, die aufwändige Berechnung von vielen Wellenfunktionen durch die einmalige Berechnung der Elektronendichte zu ersetzen. Dazu müßte nur ein mathematischer Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Energie gefunden werden. In der Thomas-Fermi-Theorie sieht dieses genäherte *Funktional* folgendermaßen aus:

$$E^{TF}[\rho(\mathbf{r})] = A_k \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.7)$$

Der erste Term ist die kinetische Energie eines homogenen Elektronengases gleicher Dichte, der zweite Term die Coulombanziehung zwischen Elektronen und Atomkernen und der dritte Term die Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Es stellte sich bald heraus, daß die Näherungen, die beide Autoren trafen, zu grob waren, um – außer für ein paar einfache Modellsysteme – vernünftige Resultate zu erhalten. Vor allem aufgrund der Näherung für die kinetische Energie (diese stammte ja vom homogenen Elektronengas!) war die adäquate Beschreibung von chemischen Bindungen mit der *Thomas-Fermi-Theorie* nicht möglich, da sie in der Regel dissoziierendes Verhalten vorhersagt. Außerdem konnten die beiden Autoren ihre Grundannahme mathematisch nicht beweisen: nämlich daß die Gesamtenergie eines Systems eindeutig durch seine Elektronendichte bestimmt ist. Dies sollte erst Hohenberg und Kohn ([8]) über 35 Jahre später gelingen.

2.2.3.4 Die Theoreme von Hohenberg und Kohn

Die Grundlage der modernen Dichtefunktionaltheorie bildet das *erste Theorem* von Hohenberg und Kohn aus dem Jahre 1964 ([8]): Die Gesamtenergie des Grundzustandes eines Systems ist (bis auf eine additive Konstante) ein eindeutiges Funktional seiner Elektronendichte (Gleichung 2.8). Die Gesamtenergie E_{tot} kann in mehrere Beiträge aufgespalten werden:

$$E_{tot}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{NN} \quad (2.8)$$

In dieser Formel sind $T_s[\rho]$ die kinetische Energie der Teilchen, $E_{ee}[\rho]$ die Elektron-Elektron-Abstoßung, $E_{Ne}[\rho]$ die Elektron-Kern-Anziehung und $E_{xc}[\rho]$ ist der Beitrag der Austausch- und Korrelationsenergie. E_{NN} steht schließlich für die Abstoßungsenergie zwischen den Atomkernen. Man kann nun die Gesamtenergie mit Hilfe des Variationsprinzips (siehe Abschnitt 2.2.3.6) minimieren; aus der niedrigsten Gesamtenergie folgt dann eindeutig auch die exakte Elektronendichte des Grundzustandes. Dies ist die Aussage des *zweiten Theorems* von Hohenberg und Kohn.

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

Das Grundproblem, aufgrund dessen die DFT im Vergleich zu Hartree-Fock Methoden trotz der unbestreitbaren Vorteile lange Zeit ein Schattendasein fristete, bestand nun darin, daß – wie bei der Thomas-Fermi Theorie – die Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Elektronendichte außer für das homogene Elektronengas nicht bekannt war. Auch die genaue Form des Austausch-Korrelationsfunktionals ist nicht festgelegt. Aus diesem Grund schien es auch den Autoren selbst anfänglich fragwürdig, ob die Methode je über den bloßen mathematischen Beweis hinaus praktische Bedeutung erlangen würde.

2.2.3.5 Die Kohn-Sham-Gleichung

Für das oben angesprochene erste Problem, daß nämlich der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Elektronendichte für ein beliebiges System nicht bekannt ist, fanden Kohn und Sham ([9]) bereits ein Jahr später eine noch heute gültige Lösung. Sie gingen von der Überlegung aus, daß die kinetische Energie dann exakt berechnet werden kann, wenn man ein (fiktives) System von *nicht wechselwirkenden* Elektronen finden kann, das die gleiche Elektronendichte aufweist wie das untersuchte System. In diesem Fall kann dann die kinetische Energie des nicht wechselwirkenden Systems nach folgender Gleichung *exakt* berechnet werden (die Angabe erfolgt in *atomaren Einheiten*):

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.9)$$

Aus dem bereits oben beschriebenen Theorem von Hohenberg und Kohn folgt aber dann automatisch, daß für zwei Systeme mit gleicher Elektronendichte auch gleiche Gesamtenergie folgen muss. Mit Hilfe dieses Ausdruckes für die kinetische Energie kann nun der Hamilton-Operator \hat{H}_{KS} für das System folgendermaßen definiert werden:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_r(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

Das Potential $v_r(\mathbf{r})$ kann aus der Funktionalableitung $\frac{\partial E_{tot}[\rho]}{\partial \rho}$ berechnet werden. Die Berechnung der neuen Elektronendichte erfolgt dann aus der Summe von Ein-Elektronen-Wellenfunktionen ψ_i . Diese sind die N Eigenfunktionen mit der niedrigsten Energie. Sie werden durch Lösen der Ein-Elektronen-Schrödingergleichungen (in dieser Form auch *Kohn-Sham-Gleichungen* genannt) ermittelt:

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

Aus den so erhaltenen Lösungen kann schließlich die neue Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ über die folgende Formel berechnet werden.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.12)$$

Die einzelnen Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen (und auch die zugehörigen Energie-Eigenwerte) haben streng genommen jedoch *keine* physikalische Bedeutung; sie dienen einzig der Berechnung der Gesamtelektronendichte bzw. der Gesamtenergie. Auf diese Weise hat man also eine Möglichkeit gefunden, die Gesamtenergie eines Systems als Funktional der Elektronendichte auszudrücken, indem man es auf ein nicht wechselwirkendes Referenzsystem mit gleicher Elektronendichte abbildet. Man hat durch das Kohn-Sham Verfahren in der DFT zwar den Nachteil der Hartree-Fock Methoden geerbt, daß man eine selbstkonsistente Rechnung durchführen muß, trotzdem erspart man sich viel Rechenaufwand, da die Elektronendichte eine viel einfachere Größe ist, und für deren Beschreibung daher insgesamt nur drei Variablen notwendig sind.

Der vollständige Ausdruck für die Gesamtenergie des Systems ist in folgender Gleichung ausgedrückt:

$$E_{KS}[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (2.13)$$

Um das Coulombpotential zu berechnen wird die *Poisson-Gleichung* gelöst:

$$\nabla^2 V_C = -8\pi\rho_0 \quad (2.14)$$

Die Anfangsdichte erhält man durch Superposition der atomaren Elektronendichten. Man kann also die Vorgehensweise bei der Berechnung mit DFT folgendermaßen zusammenfassen:

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) \rightarrow v(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Aus der Elektronendichte wird das Potential gewonnen, womit man die Wellenfunktion berechnen kann. Der größte Nachteil der DFT ist die Tatsache, daß man die genaue Form des Austausch-Korrelationsfunktionales $E_{XC}[\rho]$ nicht kennt. Zwar sind die anderen Beiträge zur Gesamtenergie weitaus größer (sie machen über 95% der Gesamtenergie aus), aber für die Erzielung einer befriedigenden Genauigkeit ist es unumgänglich, einen

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

allgemein gültigen Ansatz zu finden.

Umso erfreulicher ist die Tatsache, daß seit etwa 25 Jahren laufend immer bessere Austausch-Korrelations-Funktionale gefunden werden. Es gibt mittlerweile ein ganzes Herbarium an Funktionalen, die auf die unterschiedlichsten Problemstellungen (Berechnung von Bandlücken, optimierten Strukturen etc.) maßgeschneidert sind.

2.2.3.6 Berechnungen mit Hilfe der DFT

Bei der Berechnung von quantenmechanischen Problemen mit Hilfe der DFT muß das folgende *Eigenwert-Problem* gelöst werden:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Dies geschieht bei der DFT mit Hilfe der sogenannten *Kohn-Sham-Gleichungen* (Gleichung 2.16; vergleiche Abschnitt 2.2.3.5), die für jedes Elektron einzeln aufgestellt werden. Die einzelnen Ein-Elektronen-Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ werden wiederum nach Wahl eines geeigneten *Basissatzes* nach entsprechenden Basisfunktionen ϕ_j entwickelt:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n c_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

Dabei ist n die Größe des Basissatzes, der entweder fest gewählt oder dynamisch durch ein geeignetes Abbruchkriterium an die Systemgröße angepasst wird, um den Rechenaufwand in Grenzen zu halten. Ziel dieses Ansatzes ist es nun, durch *Variation* der Parameter c_{ij} das Minimum des Erwartungswertes der Energie $\langle E_i \rangle$ zu finden. Der Erwartungswert $\langle E_i \rangle$ ist folgendermaßen definiert:

$$\langle E_i(c_1, c_2, \dots, c_n) \rangle = \frac{\int \psi_i^* \hat{H} \psi_i}{\int \psi_i^* \psi_i} \quad (2.18)$$

Bei der Auffindung der optimalen Parameter c_{ij} hilft nun das sogenannte *Ritzsche Variationsprinzip*: Demnach sind die Energie-Erwartungswerte für alle genäherten Wellenfunktionen stets größer als oder höchstens gleich dem wahren Energiewert des Systems. Die kleinste durch Variation der Parameter c_{ij} auffindbare Energie $E[\rho]$ ist also eine obere Schranke für die *wahre* Energie E_0 :

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

$$E[\rho] \geq E_0 \quad (2.19)$$

Somit können die Parameter c_{ij} solange optimiert werden, bis im Rahmen eines gewählten Konvergenzkriteriums keine tiefere Gesamtenergie mehr gefunden wird. Das übliche Verfahren zum Berechnen der Gesamtenergie ist nun also die partielle Ableitung des Erwartungswertes der Energie nach den einzelnen Parametern c_j und das anschließende Nullsetzen der erhaltenen Ableitungen:

$$\frac{\partial \langle E_i(c_1, c_2, \dots, c_n) \rangle}{\partial c_j} = 0 \quad \text{für } j = 1, 2, \dots, n \quad (2.20)$$

Dadurch stellt sich der Lösungsweg der DFT als ein lineares homogenes Eigenwert-Problem dar, bei dem es n Gleichungen (die sogenannten Roothaan-Hall-Gleichungen) der folgenden Form zu lösen gilt:

$$\sum_{j=1}^n (H_{jk} - E_i S_{jk}) c_{jk} = 0 \quad (2.21)$$

Die Größen H_{jk} (Coulombintegrale) und S_{jk} (Überlappungsintegrale) sind dabei folgendermaßen definiert:

$$H_{jk} = \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_k \rangle = \int \phi_j^* \hat{H} \phi_k d\tau \quad (2.22)$$

$$S_{jk} = \langle \phi_j | \phi_k \rangle = \int \phi_j^* \phi_k d\tau \quad (2.23)$$

Der Ansatz zum Lösen dieses Gleichungssystems führt zunächst über die Berechnung der sogenannten *Säkulardeterminante*. Für nicht-triviale Lösungen des Gleichungssystems muß die Säkulardeterminante gleich 0 sein. Die Berechnung der Determinante führt wiederum über das *charakteristische Polynom* n -ten Grades zu n Eigenwerten der Energie. Aus den erhaltenen Eigenwerten können mit Gleichung 2.21 die Koeffizienten c_{ik} – und damit die Ein-Elektronen-Wellenfunktionen – berechnet werden. Aus den Wellenfunktionen kann schließlich die Gesamtenergie des Systems berechnet werden.

Bei der Durchführung von quantenmechanischen Berechnungen nach diesem allgemeinen Verfahren ergeben sich nun also vor allem zwei Fragen, die auf die unterschiedlichste Art gelöst werden können:

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

1. Wie wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung $v_{XC}(\mathbf{r})$ mathematisch behandelt?
2. Welcher Basissatz wird für die Darstellung der Ein-Elektronen-Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ gewählt?

Austausch und Korrelation in der DFT Austausch und Korrelation werden in der DFT *gemeinsam* und *angenähert* behandelt. Zur Veranschaulichung der beiden Phänomene wurde der Begriff des *Austausch-Korrelations-Loches* geboren.

Das Austausch-Korrelations-Loch Das Austausch-Korrelations-Loch ist eine Verringerung der Elektronendichte in der Umgebung eines Elektrons im Vergleich zur klassischen Coulomb-Wechselwirkung, die durch den Einfluß von Austausch und Korrelation hervorgerufen wird. Anders ausgedrückt: das Vorhandensein eines Elektrons an einem Ort verringert die Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Elektron in seiner unmittelbaren Umgebung zu finden. Das Austausch-Korrelations-Loch ist folgendermaßen definiert:

$$\tilde{\rho}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}') [\tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] \quad (2.24)$$

Dabei sind \mathbf{r} und \mathbf{r}' die Positionen zweier Elektronen und $\tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an Position \mathbf{r}' zu finden, wenn sich bereits ein Elektron an \mathbf{r} befindet. Die wichtigste Eigenschaft des Austausch-Korrelations-Loches besteht darin, das jedes Loch exakt *ein* Elektron enthält:

$$\int \tilde{\rho}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1 \quad (2.25)$$

Diese Eigenschaft ist eine wichtige Forderung, die jedes ernstzunehmende Austausch-Korrelationsfunktional erfüllen sollte.

Behandlung von Austausch und Korrelation im Rahmen der DFT Das Grundproblem der Behandlung von Austausch und Korrelation im Rahmen der DFT wurde bereits an früherer Stelle angeschnitten: man kennt keinen Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Austausch- beziehungsweise Korrelationsenergie, der auf beliebige chemische Systeme übertragbar wäre. Die meisten Näherungen, die in den ersten Jahren nach der Einführung der DFT beschrieben wurden, basierten auf dem freien Elektronengas, das zwar für einfache Metalle ausreicht, jedoch kein guter Ansatz zur Beschreibung chemischer Bindungen ist. Darin liegt auch der Grund für die anfänglich zurückhaltende

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

Akzeptanz der neuen Theorie durch die Chemiker. Mit der Zeit wurden aber immer bessere und spezifischere Ansätze entwickelt, so daß heute aus einem kaum überschaubaren Angebot an Funktionalen gewählt werden kann. Zu den wichtigsten und am häufigsten verwendeten Näherungen zählen:

- Die local density approximation (LDA)
- Gradientenbasierte Näherungen (Generalized Gradient approximation (GGA))
- Orbitalabhängige Näherungen (LDA/GGA+U)
- Hybrid-Methoden (HF/KS)

Die local density approximation (LDA) Die *LDA* geht in ihrer Grundidee bereits auf die grundlegende Arbeit von Kohn und Sham ([9]) zurück. Sie basiert auf der Überlegung, daß auch ein in der globalen Elektronendichte (stark) inhomogenes System lokale Homogenitäten aufweist. Daher berechnet die LDA dort Austausch und Korrelation mit den Werten für das entsprechende homogene Elektronengas gleicher Dichte. Diese Näherung kann auch für magnetische Systeme spinabhängig erweitert werden und erhält dann den Namen *LSDA* (local spin density approximation). Die Berechnung der Austauschenergie wird mit dem analytischen Ausdruck durchgeführt, der von Dirac für das homogene Elektronengas formuliert wurde. Die Korrelationsenergie, für die nach wie vor kein befriedigender analytischer Ausdruck zur Verfügung steht, wird heute üblicherweise mit Monte-Carlo-Methoden numerisch angenähert (die Daten stammen von Ceperley und Alder [10] und wurden durch Perdew und Zunger [11] parametrisiert). Die allgemeine Form der LDA lautet:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \left(E_X^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + E_C^{hom}(\rho(\mathbf{r})) \right) d^3r = \int E_{XC}^{hom}(\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (2.26)$$

Obwohl die Näherungen, die die LDA trifft, auf den ersten Blick sehr grob erscheinen, konnten mit ihr trotzdem erstaunlich gute Ergebnisse erzielt werden. Die wichtigsten Trends bei Verwendung der LDA sind:

- Die mit LDA erhaltenen Bindungsenergien sind meist zu hoch. Dies führt zu Bindungslängen, die im Vergleich zum Experiment zu kurz sind (engl. *overbonding*). Trotzdem sind die Bindungsparameter (Längen, Winkel) meist nur wenige Prozent von experimentellen Werten entfernt.
- geladene Ionen werden sehr schlecht beschrieben.

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

- Wasserstoffbrückenbindungen werden ebenfalls schlecht beschrieben.
- Etwaige Bandlücken sind um bis zu 40% zu klein. Dadurch werden viele Halbleiter (z.B. Germanium) mit LDA als Metall berechnet.

Die doch großen Einschränkungen für molekulare Systeme, die die LDA aufweist, führten bald zur Entwicklung besserer Ansätze. Dabei lag das Hauptaugenmerk darauf, die lokalen Inhomogenitäten in der Elektronendichte besser beschreiben zu können. Dies führte schließlich zur Entwicklung von gradientenabhängigen Näherungen.

Die generalized gradient approximation (GGA) Der mathematisch naheliegendste Weg, lokale Inhomogenitäten in der Elektronendichte zu beschreiben, liegt darin, neben der Elektronendichte zusätzlich auch den Gradienten der Elektronendichte zu berücksichtigen. Funktionale, die diesem Ansatz folgen, nennt man GGA-basierte Funktionale. Die meisten heutzutage verwendeten GGA-Funktionale berücksichtigen nur den einfachen Gradienten, da höhere Ableitungen zunehmend höheren Berechnungsaufwand benötigen und nur mehr wenig zur Genauigkeit der Rechnung beitragen. Die allgemeine Form aller GGA-Funktionale sieht folgendermaßen aus:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d^3r \quad (2.27)$$

Die genaue Form der Näherung ist jedoch *nicht* festgelegt. So gibt es Funktionale, die empirisch an experimentelle Werte angepasst wurden (diese werden vor allem zur Berechnung von Molekülen verwendet), andere wurden darauf ausgelegt, daß sie möglichst viele quantenmechanische Randbedingungen erfüllen. Aus diesem Umstand folgt die Situation, daß unterschiedliche GGA basierte Funktionale miteinander eigentlich nicht vergleichbar sind. Die heute am häufigsten verwendeten GGA-Funktionale sind zum einen PBE (verwendet vor allem in der Festkörperphysik; benannt nach den Autoren Perdew, Burke und Ernzerhof [12]) und BLYP (für molekulare Berechnungen; benannt nach Becke [13], der den Austauschanteil beschrieben hat, und Lee, Yang und Parr [14], die die Korrelation parametrisiert haben).

Die wichtigsten Eigenschaften, die die meisten GGA-Funktionale gemeinsam haben, sind in der folgenden Übersicht noch einmal zusammengefasst.

- Bindungslängen werden verbessert, jedoch neigt GGA in der Regel zum Underbonding (zu große Bindungslängen).
- Halbleiter werden besser beschrieben als mit LDA (größere Bandlücken!).

Erweiterungen der GGA, die auch höhere Ordnungen des Gradienten berücksichtigen, werden unter dem Namen *meta-GGA* zusammengefasst (als stellvertretendes Beispiel sei hier PKZB [15] genannt). Diese Funktionale eignen sich vor allem zur Berechnung von Atomisierungsenergien, auf der anderen Seite verschlechtert sich durch ihren Einsatz meist die Beschreibung der Strukturgeometrien im Vergleich zur GGA. Aus diesem Grund werden meta-GGA-Funktionale nach wie vor nur für spezielle Aufgaben eingesetzt.

Orbital-abhängige Näherungen (LDA/GGA+U) Bei gewissen Übergangsmetalloxiden (darunter vor allem die sogenannten *Mott-Isolatoren*) sind die d- bzw. f-Orbitale energetisch sehr stark lokalisiert. Dies führt zu einer sehr hohen Korrelationsenergie – d.h. die Positionierung eines zweiten Elektrons an derselben Stelle ist mit einem sehr hohen Energieaufwand verbunden. GGA und ähnliche Methoden versagen bei der Beschreibung dieser stark korrelierten Verbindungen, weil sie die Lokalisierung der Elektronen nicht gut beschreiben und stattdessen ein metallisches Verhalten vorhersagen, bei dem die Elektronen delokalisiert sind.

Auf der anderen Seite war es möglich, mit dem sogenannten *Hubbard-Modell*, einem stark vereinfachten Modell zur Beschreibung der Elektronenkorrelation, schon früh solche Systeme zu beschreiben. Anisimov et al. ([16]) schlugen deshalb als Grundidee orbital-abhängiger Näherungen vor, die Prinzipien dieses Modells in die DFT zu integrieren. Die Vorgehensweise besteht darin, explizit den Energiebetrag, der durch die Lokalisierung der Elektronen entsteht, für d- oder f-Orbitale anzugeben und in der Rechnung zu berücksichtigen; für die s- und p-Orbitale kommt hingegen weiterhin das normale LDA- bzw. GGA-Funktional zum Einsatz. Der Energiebetrag wird getrennt in Coulomb- und Austauschwechselwirkung (U bzw. J) angegeben. Da die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen jedoch bereits durch LDA/GGA berücksichtigt werden, muß zusätzlich ein Korrekturterm eingeführt werden, um ein doppeltes Zählen zu vermeiden. Damit kommt man zu folgendem Ausdruck für die Energie:

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} - \frac{1}{2}UN(N-1) + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.28)$$

Von der LDA/GGA-Energie wird der Beitrag der d-d Coulombwechselwirkung abgezogen und ein Term addiert, der aus dem Hubbard-Modell stammt. n_i und n_j sind dabei die Besetzungszahlen der d-Orbitale. Im einfachsten Fall wird durch diese Korrektur die Orbitalenergie für den besetzten Zustand um $-\frac{U}{2}$ ($n_i = 1$) und für den unbesetzten Zustand um $+\frac{U}{2}$ ($n_i = 0$) verschoben. U kann entweder empirisch durch einen Vergleich mit experimentellen Daten bestimmt werden, oder durch Variation der Besetzungszahlen f_i der d- bzw. f-Orbitale aus den Energiewerten abgeschätzt werden (siehe dazu z.B. [17]).

Hybrid-Methoden Die *Hybrid-Methoden* führen weitere Korrekturen für die Behandlung von Austausch und Korrelation ein; insbesondere wird der (formal exakte) Austauschbeitrag einer Hartree-Fock Rechnung in eine Kohn-Sham-Rechnung übernommen. Aus dieser Mischung von Kohn-Sham und Hartree-Fock Methoden leitet sich auch der Name Hybrid-Methoden ab. Bei diesen Methoden ist das Funktional für Austausch und Korrelation folgendermaßen definiert:

$$E_{xc}^{Hybrid} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (2.29)$$

Hybrid-Methoden behandeln also den Austausch als eine Mischung aus Hartree-Fock und DFT, die Korrelation wird nach einer der in der DFT üblichen Methoden beschrieben. Der Mischungsparameter α kann *nicht* mit ab-initio Methoden bestimmt werden und wird deshalb in der Regel empirisch nach experimentellen Werten angepasst. Als guter (Standard-)Wert hat sich dabei ein α von 0.25 herausgestellt, jedoch ist je nach Verbindung ein höherer oder niedrigerer Wert notwendig. Der bekannteste Vertreter solcher Hybridfunktionale für Moleküle ist B3LYP [18], das in vielen Fällen die Genauigkeit von MP2 bei weit niedrigerem Rechenaufwand erreicht. Der Hauptnachteil von Hybridmethoden liegt darin begründet, daß der frei wählbare Parameter α eigentlich dem ab-initio Gedanken widerspricht und im Prinzip beliebig variiert werden kann. Hybridmethoden kommen heutzutage vor allem bei der Berechnung von Molekülen zum Einsatz, jedoch steigt ihre Bedeutung für Festkörperberechnungen ebenfalls stetig an.

2.2.4 Behandlung der Elektron-Kern-Wechselwirkung

Für die Behandlung der Elektron-Kern-Wechselwirkung gibt es zum einen die Möglichkeit, alle Elektronen im System in der Rechnung zu berücksichtigen (dies geschieht in sogenannten *All-electron Methoden*). Auf der anderen Seite ist es auch möglich, die für die chemische Bindung nicht relevanten kernnahen Elektronen nicht zu berücksichtigen, aber dafür die Valenzelektronen durch sogenannte Pseudo-Wellenfunktionen zu ersetzen, die mathematisch um vieles einfacher behandelt werden können. Auf diese Weise kann einiges an Rechenzeit gespart werden, jedoch sinkt dabei natürlich auch die Genauigkeit. Das Programm WIEN2k, das für diese Diplomarbeit zum Einsatz kam, beruht auf einer All-Electron-Methode.

2.2.5 Wahl des Basissatzes

Als *Basissatz* wird die Gesamtheit der Funktionen bezeichnet, aus denen die einzelnen Ein-Elektronen Wellenfunktionen aufgebaut sind, die für eine Rechnung mit DFT oder

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

Hartree-Fock benötigt werden. Für die Wahl des Basissatzes stehen einige Möglichkeiten zur Verfügung:

- Lokalisierte Basissätze: Die Basisfunktionen sind um die Atomkerne lokalisiert (in der Regel Gauss- oder Slaterorbitale; vor allem für Moleküle geeignet).
- Erweiterte Basissätze: Die verwendeten Basisfunktionen sind delokalisiert und umfassen den ganzen Raum. (Ebene Wellen; vor allem für Festkörper)
- Augmented Basissätze: Eine Kombination eines erweiterten Basissatzes mit atomaren Basisfunktionen in sphärisch-symmetrischen Regionen.

Da im Rahmen dieser Diplomarbeit nur mit einem Augmented Basissatz gearbeitet wurde, wird – abgesehen von einer notwendigen kurzen Einführung in ebene Wellen – nur dieser Typ von Basissatz im Detail beschrieben.

2.2.5.1 Behandlung von kristallinen Festkörpern mit Hilfe der DFT

Die Berechnung von Festkörpern ist seit jeher die große Stärke der DFT, da sie bei vergleichsweise hoher Genauigkeit nur einen Bruchteil des Rechenaufwandes von Hartree-Fock basierten Methoden aufweist.

Beschreibung von Kristallen Da ein kristalliner Festkörper im Modell unendlich viele und in der Realität eine immer noch riesige Zahl an Atomen und Elektronen aufweist, wäre selbst die effizienteste mathematische Theorie zur Beschreibung solcher Systeme zum Scheitern verurteilt, gäbe es keine Möglichkeiten, die Beschreibung des Festkörpers auf einen kleinen, periodisch wiederholten Teil zu beschränken. Im Falle von Kristallen, die der Definition nach periodische Festkörper sind, kann man zur Beschreibung auf die Mittel der Kristallographie zurückgreifen. Man beschreibt demnach einen Kristall als eine translationsperiodische Wiederholung einer kleinsten Einheit, der sogenannten *Elementarzelle*, die sich ihrerseits aus *Gitter* und *Basis* zusammensetzt. Es gibt 14 unterschiedliche *Bravais-Gitter*, denen alle Kristallsysteme zugeordnet werden können, die Anzahl der möglichen Basen aber ist unendlich. Die Symmetrie jedes beliebigen Kristalles folgt einer der 230 möglichen *Raumgruppen*. In der Kristallographie wird je nach Symmetrie eine primitive oder zentrierte Zelle gewählt. In der Festkörperphysik wird in der Regel jedoch eine spezielle Zelle mit höchster Symmetrie, die sogenannte *Wigner-Seitz-Zelle*, zur Beschreibung des Kristalls herangezogen. In jeder Wigner-Seitz-Zelle liegt nur *ein* Gitterpunkt, die Zelle selbst definiert den Bereich, der diesem Gitterpunkt näher als allen anderen liegt.

Das Bloch-Theorem und das reziproke Gitter Die Grundlage zur quantenmechanischen Behandlung von kristallinen Festkörpern bildet das sogenannte *Bloch-Theorem* ([19]): demnach kann die Wellenfunktion eines Elektrons, die selbst *nicht* gitterperiodisch ist, in einem externen periodischen Potential als Produkt einer periodischen Funktion u_k mit der Periodenlänge des Gitters und einem Phasenfaktor geschrieben werden:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

Für die Funktion $u_k(\mathbf{r})$ gilt die Translationsperiodizität: $u_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_k(\mathbf{r})$. Mit dieser Bedingung erhält man für die Wellenfunktion bei der Addition eines ganzen Gittervektors \mathbf{a} :

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}\psi_k(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

Zur leichteren mathematischen Beschreibung wird nun die Definition der Gittervektoren für die Beschreibung des Vektors \mathbf{k} , der nichts anderes als die Wellenzahl einer *ebenen Welle* ist, getroffen. Dadurch erhält man die sogenannten *reziproken Gittervektoren* \mathbf{b}_j , die über die Bedingung $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ mit den *direkten Gittervektoren* \mathbf{a}_i verknüpft sind. Die reziproken Gittervektoren sind folgendermaßen definiert:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega} \quad (2.32)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3}{\Omega} \quad (2.33)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega} \quad (2.34)$$

Dabei ist $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ das Volumen der Elementarzelle. Aus der Periodizität des direkten Gitters folgt die Periodizität des reziproken Gitters. Der Name für die Gittervektoren ergibt sich aus der Einheit der inversen Länge. Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters wird erste *Brillouin-Zone* genannt.

2.2.5.2 Ebene Wellen als Basissatz

Eine natürliche Konsequenz aus dem Blochschen Theorem ist die Verwendung von Linearkombinationen von ebenen Wellen, um die Kristall-Wellenfunktion zu beschreiben. Diese erfüllen von sich aus die Periodizitätsbedingung des Kristallgitters, sind leicht fourier-

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

transformierbar und bieten so die Möglichkeit, viele Berechnungen analytisch durchzuführen. Die einzelnen Basisfunktionen werden folgendermaßen definiert:

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.35)$$

\mathbf{K} ist ein vollständiger reziproker Gittervektor und \mathbf{k} ein reziproker Vektor in der ersten Brillouin-Zone. Damit erhält man als Ausdruck für die einzelnen Ein-Elektronen-Wellenfunktionen $\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, die aus den Basisfunktionen zusammengesetzt sind:

$$\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{K}) \phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

Ebene Wellen sind Lösungen der Schrödingergleichung in einem konstanten externen Potential. Diese Bedingung ist für die zwischenatomaren Bereiche gut erfüllt, wo sich das Potential nur wenig ändert. Das Problem bei der Beschreibung von Kristallen mit ebenen Wellen liegt jedoch in den kernnahen Bereichen der Elementarzelle, wo die Wellenfunktionen wegen des $\frac{Z}{r}$ -Potentials selbst durch eine Linearkombination sehr vieler ebenen Wellen nur schlecht beschrieben werden können. Dieser Umstand führte bald zu der Idee, die Elementarzelle in mehrere Bereiche aufzuteilen und diese getrennt voneinander zu behandeln. Damit war man bei den augmented Basissätzen angelangt.

2.2.5.3 Die APW-Methode

Die APW-Methode (Abkürzung für augmented plane waves) wurde bereits im Jahre 1937 von Slater ([20]) vorgeschlagen. Diese Methode teilt die Elementarzelle in zwei mathematisch unterschiedlich behandelte Bereiche ein (siehe Abbildung 2.2, Seite 22):

1. ein kugelförmiger Bereich mit Radius R_I für jeden Atomkern I . Die einzelnen Kugeln dürfen dabei natürlich nicht überlappen.
2. der Bereich zwischen den Kugeln, der als *zwischenatomarer Raum* bezeichnet wird.

Der Bereich innerhalb der Kugeln wird durch einen atomaren Basissatz beschrieben, im zwischenatomaren Raum kommen ebene Wellen zum Einsatz, da dort das externe Potential annähernd konstant ist. Für den Übergang zwischen den beiden Bereichen gilt zumindest, daß an dieser Stelle der Wert der Wellenfunktionen übereinstimmen muß, also die Stetigkeit. Die APW-Methode verbindet die Vorteile von atomaren Basissätzen und

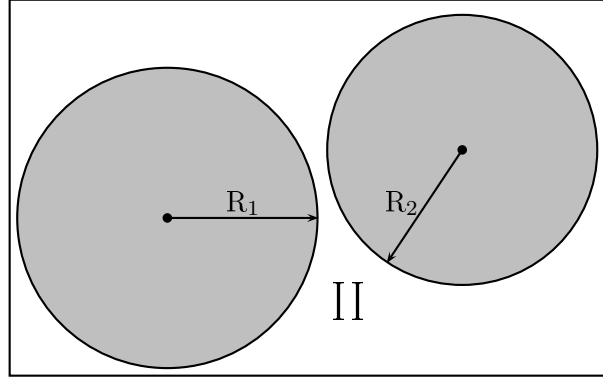


Abbildung 2.2: Einteilung der Elementarzelle in (I) Kugelsphären und (II) zwischenatomaren Raum

ebenen Wellen miteinander; ihr Nachteil ist eine deutlich gestiegene Komplexität. Für die klassische APW-Methode wird folgender Basissatz gewählt:

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l m} A_{lm}^{\mathbf{k}, I}(\mathbf{K}, \varepsilon) \chi_l^I(|\mathbf{r}_{\mathbf{I}}|, \varepsilon) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{I}}) & |\mathbf{r}_{\mathbf{I}}| < R_I \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{zwischenatomarer Raum} \end{cases} \quad (2.37)$$

Dabei ist Ω das Volumen der Elementarzelle, r_I die Position innerhalb der Atomkugel I , $\chi_l^I(|\mathbf{r}_{\mathbf{I}}|, \varepsilon)$ ist die reguläre Lösung der radialen Schrödingergleichung als Funktion vom Radius $|\mathbf{r}_{\mathbf{I}}|$ und vorgegebener Energie ε und $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{I}})$ sind die Kugelflächenfunktionen. \mathbf{K} ist ein vollständiger reziproker Gittervektor und \mathbf{k} ist der Wellenvektor in der ersten Brillouin-Zone. Die Radialfunktionen werden durch Lösen der radialen Schrödingergleichungen für ein *sphärisch symmetrisches* Potential ermittelt. Dabei muß die Energie für die Lösung vorher bekannt sein. Die Koeffizienten $A_{lm}^{\mathbf{k}, I}$ dienen zur Einhaltung der Stetigkeit beim Übergang zum zwischenatomaren Raum. Aus diesem Basissatz wird nun – unter Wahl eines bestimmten Abbruchkriteriums – durch Linearkombination die Wellenfunktion aufgebaut:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\text{Abbruch}} c_{in} \phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

Das Hauptproblem bei Verwendung der ursprünglichen APW-Methode liegt in der Energieabhängigkeit der Radialfunktionen im Basissatz. Das bedeutet, daß, bevor überhaupt mit der Lösung des zentralen Eigenwertproblems begonnen werden kann, jedesmal zuerst die Nullstellen der Säkulardeterminante durch Variation der Energie ε gefunden werden müssen. Denn nur für die Bedingung $|H - ES| = 0$ erhält man nichttriviale

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

Lösungen für die Energieeigenwerte. Dieses nichtlineare Eigenwertproblem bedeutet für größere Systeme einen nicht zu bewältigenden Rechenaufwand.

Ein Ausweg aus diesem Problem stellte die LAPW-Methode dar, die diese Energieabhängigkeit der Radialfunktionen beseitigt.

2.2.5.4 Die LAPW-Methode

Die LAPW-Methode (linearized augmented plane waves) stellt eine deutliche Weiterentwicklung der APW-Methode dar, die zuerst von Ole Krogh Andersen ([21]) vorgeschlagen wurde. Der Grundgedanke besteht darin, die Energieabhängigkeit der Radialfunktionen $\chi_l(r, \varepsilon)$ in eine Art Taylor-Reihe an einer festen Referenzenergie ε_l zu entwickeln:

$$\chi_l(\mathbf{r}, \varepsilon) = \chi_l(\mathbf{r}, \varepsilon_l) + (\varepsilon - \varepsilon_l)\dot{\chi}_l(\mathbf{r}, \varepsilon_l) + \Theta(\varepsilon - \varepsilon_l)^2 \quad (2.39)$$

Bricht man die Reihe nach dem ersten Glied ab, so kann man mit guter Genauigkeit $\chi_l(r, \varepsilon)$ durch $\chi_l(r, \varepsilon_l)$ und die erste Ableitung $\dot{\chi}_l(r, \varepsilon_l)$ ersetzen, wenn die gewählte Entwicklungsenergie nicht zu weit von der wahren Energie ε entfernt liegt. Auf diese Weise erhält man als Basissatz für die LAPW-Methode:

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l m} \left[A_{lm}^{\mathbf{k}, I}(\mathbf{K}) \chi_l^I(|\mathbf{r}_{\mathbf{I}}|, \varepsilon_l) + B_{lm}^{\mathbf{k}, I}(\mathbf{K}) \dot{\chi}_l^I(|\mathbf{r}_{\mathbf{I}}|, \varepsilon_l) \right] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{I}}) & |\mathbf{r}_{\mathbf{I}}| < R_I \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{zwischenatomarer Raum} \end{cases} \quad (2.40)$$

Die Koeffizienten $A_{lm}^{\mathbf{k}, I}(\mathbf{K})$ und $B_{lm}^{\mathbf{k}, I}(\mathbf{K})$ werden durch Einführung zweier Bedingungen ermittelt: erstens die Stetigkeit des Basissatzes (innerhalb und außerhalb der Kugel) am Kugelrand und zwischenatomaren Raum, auf der anderen Seite die Forderung der Differenzierbarkeit am Kugelrand (d.h. gleicher Wert und gleiche Steigung am Übergang zwischen Kugeln und zwischenatomarem Raum). Als Entwicklungsenergie ε_l wird in der Regel die Mitte des durch die Nebenquantenzahl l vorgegebenen Energiebandes gewählt.

Aufgrund der deutlich höheren Effizienz der LAPW- gegenüber der APW-Methode ist es mit ihr möglich, auch die nicht-sphärischen Teile des Potentials zu berücksichtigen: ist dies der Fall, spricht man von einer *full-potential*-LAPW oder F-LAPW-Methode.

2.2.5.5 Erweiterungen der LAPW-Methode – LAPW + LO

Die LAPW stellte einen großen Fortschritt gegenüber der APW-Methode dar, da sie den Rechenaufwand auch für komplexere Systeme auf handhabare Dimensionen reduzierte. Auf der anderen Seite ergaben aufgrund der einfachen Taylor-Reihenentwicklung der reinen LAPW-Methode Probleme bei der Beschreibung von sogenannten *semi-core*-Zuständen, d.h. energetisch sehr nahe an den Valenzzuständen liegenden Nichtvalenz-Energieniveaus. Wenn semi-core und Valenzniveaus dieselbe Nebenquantenzahl l aufweisen (wie z.B. bei den 3p und 4p Orbitalen von Titan), dann ergibt sich das Problem, wie die LAPW-Entwicklungsenergie ε_l für diese beiden Zustände sinnvoll festgelegt werden soll. Dabei kann es leicht zur Entstehung von *Ghostbands* kommen, die unphysikalischen Eigenwerten entsprechen. In diesem Fall ist es daher ratsam, zusätzliche sogenannte *local orbitals* in den Basissatz einzuführen, wie es D.J. Singh ([22]) vorgeschlagen hat. Dabei werden für jedes Atom und abhängig von l und m innerhalb der Atomkugeln neue Orbitale mit folgendem Aussehen definiert.

$$\phi_{I,lm}^{LO}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \left(A_{I,lm}^{LO} \chi_l^I(|\mathbf{r}_I|, \varepsilon_{1,l}^I) + B_{I,lm}^{LO} \dot{\chi}_l^I(|\mathbf{r}_I|, \varepsilon_{1,l}^I) + C_{I,lm}^{LO} \chi_l^I(\mathbf{r}_I, \varepsilon_{2,l}^I) \right) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & |\mathbf{r}_I| < R_I \\ 0 & \mathbf{r} \in \text{zwischenatomarer Raum} \end{cases} \quad (2.41)$$

Es werden also *zwei* Entwicklungsenergien verwendet (in unserem Titan-Beispiel für das 3p und das 4p-Orbital), um ein local orbital zu beschreiben. ε_1 beschreibt dabei den Valenzzustand, ε_2 den Semi-core-Zustand. Wie man anhand von Gleichung 2.41 sieht sind die *local orbitals* nur *innerhalb* der Atomkugeln definiert. Die drei Koeffizienten $A_{I,lm}^{LO}$, $B_{I,lm}^{LO}$ und $C_{I,lm}^{LO}$ werden durch die Bedingungen festgelegt, daß der Funktionswert und die Steigung eines local orbitals am Kugelrand gleich null sind und daß das local orbital außerdem normiert ist. Diese Bedingungen stellen sicher, daß die *local orbitals* nicht aus den Kugeln in den zwischenatomaren Raum hinausragen können.

Natürlich bedeutet das Hinzufügen der *local orbitals* eine Vergrößerung des Basissatzes; dies führt wiederum zu einer gewissen Verlängerung der Rechendauer. Dies ist jedoch in der Regel für die Gesamtdauer der Rechnung nicht bedeutend, da ohne local orbitals eine große Anzahl an ebenen Wellen notwendig wäre, um eine vergleichbare Genauigkeit zu erzielen.

2.2.5.6 Kombination von APW mit local orbitals – APW + lo

Ausgehend von der Idee von Singh, die Beschreibung von Orbitalen, die mit einer ungünstigen Entwicklungsenergie versehen sind, durch local orbitals zu verbessern, haben

2 Einführung in die quantenmechanischen Berechnungsmethoden

Sjöstedt et al. ([23]) im Jahre 2000 diese Idee auf die APW-Methode übertragen. Dabei wird die APW-Methode wie bei der LAPW bei einer festen Entwicklungsenergie verwendet und, da diese Vorgehensweise allein zu keinen brauchbaren Eigenfunktionen führen würde, mit *local orbitals* systematisch verbessert. In der folgenden Gleichung ist dieser Basissatz mathematisch dargestellt:

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\mathbf{k},I}(\mathbf{K}, \varepsilon_l) \chi_l^I(|\mathbf{r}_{\mathbf{I}}|, \varepsilon_l) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{I}}) & |\mathbf{r}_{\mathbf{I}}| < R_I \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{zwischenatomarer Raum} \end{cases} \quad (2.42)$$

Für diese neuen, mit *lo* bezeichneten *local orbitals* wird folgende mathematische Definition gewählt:

$$\phi_{I,lm}^{lo}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \left(A_{I,lm}^{lo} \chi_l^I(|\mathbf{r}_{\mathbf{I}}|, \varepsilon_{1,l}^I) + B_{I,lm}^{lo} \dot{\chi}_l^I(|\mathbf{r}_{\mathbf{I}}|, \varepsilon_{1,l}^I) \right) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & |\mathbf{r}_{\mathbf{I}}| < R_I \\ 0 & \mathbf{r} \in \text{zwischenatomarer Raum} \end{cases} \quad (2.43)$$

Diese *local orbitals* hängen *nicht* von den Vektoren \mathbf{k} oder \mathbf{G} ab; die Bedingungen zur Ermittlung von $A_{I,lm}^{lo}$ und $B_{I,lm}^{lo}$ sind die Normierung des *local orbitals* und der Wert null am Kugelradius.

Auf diese Weise erhält man einen Basissatz, der bei ähnlicher Genauigkeit etwa halb so groß und damit deutlich effizienter ist als die LAPW+LO-Methode. Dies führt zu einer deutlich kürzeren Rechenzeit, weil das Lösen der allgemeinen Eigenwertproblems etwa mit der 3. Potenz der Anzahl der Basisfunktionen skaliert. Die Halbierung der Basisfunktionen sollte daher eine etwa achtmal kürzere Rechenzeit ergeben (eine vergleichende Studie wurde in [24] durchgeführt).

3 Die verwendete Software WIEN2k

Zur Berechnung der Strukturen, die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersucht wurden, kam das Softwarepaket *WIEN2k*¹ ([25]) zum Einsatz. WIEN2k ist ein quantenmechanisches Berechnungsprogramm, das die *all electron full-potential linearized augmented plane wave (LAPW) (plus local orbitals) (lo) Methode* im Rahmen der DFT implementiert (für eine kurze Einführung in die DFT siehe Abschnitt 2.2.3.2, Seite 8). Sie ist heute eine der genauesten Methoden, die zur Berechnung von Festkörpereigenschaften zur Verfügung stehen. Das Programm WIEN2k, welches über einen Zeitraum von mehr als zwanzig Jahren an der TU Wien entwickelt wurde, wird mittlerweile (Stand: August 2006) von mehr als 1000 Forschungsgruppen weltweit sowohl im universitären als auch im industriellen Bereich eingesetzt. Es läuft auf allen gängigen UNIX-Varianten und wurde vorwiegend in der Programmiersprache FORTRAN (90) geschrieben. Zur Behandlung von Austausch und Korrelation sind LDA, GGA, meta-GGA, LDA+U und Hybridfunktionale verschiedener Art implementiert. Mit WIEN2k können neben der Berechnung des Grundzustandes unter anderem auch folgende Eigenschaften von Festkörpern ermittelt werden:

- Bandstrukturen und Zustandsdichten
- Elektronen- und Spindichten
- Einsatz des Konzepts „atoms in molecules“ (AIM) von Bader
- Phononenrechnungen unter Zuhilfenahme des Programms PHONON (K. Parlinski)
- Elektrische Feldgradienten (EFG), Isomerieverschiebungen, Hyperfeinfelder
- Magnetischen Eigenschaften (magn. Momente, Spindichten)
 - auch nicht-kollinearer Magnetismus berechenbar (mit WIENNCM)

Das WIEN2k-Paket verwendet für die Berechnungen einen gemischten Basissatz aus APW+lo und LAPW+LO (für eine Beschreibung siehe Kapitel 2.2.5.5 und 2.2.5.6). Für

¹Homepage: <http://www.wien2k.at>

3 Die verwendete Software WIEN2k

jedes Atom in der Elementarzelle kann dabei eingestellt werden, welcher der beiden Basissätze zum Einsatz kommen soll. Im Allgemeinen wird für Elemente, die ein schlechtes Konvergenzverhalten zeigen, APW+lo verwendet, ansonsten wird LAPW+LO gewählt. Darüber hinaus ist je nach Atomsorte eine relativistische Behandlung möglich. Die eigentliche Rechnung erfolgt *selbstkonsistent*, also iterativ. Es ist mit WIEN2k sehr leicht möglich, die Genauigkeit der Rechnung zu kontrollieren und unterschiedliche vorhandene Rechenleistung einzusetzen. So können mit seiner Hilfe Berechnungen sowohl auf Laptops wie auch auf großen Clustern effizient durchgeführt werden.

Der typische Ablauf einer SCF-Rechnung mit WIEN2k ist in dem Flussdiagramm in Abbildung 3.1 (Seite 28) skizziert. Eine SCF-Rechnung mit WIEN2k läuft also, grob gesprochen, nach folgendem Schema ab:

1. Initialisierung der Rechnung (Festlegen der Elementarzelle bzw. der Struktur und der wichtigsten Rechenparameter)
2. Berechnung der atomaren Elektronendichten
3. Berechnung der Anfangsdichte durch Überlagerung der atomaren Elektronendichten
4. Berechnung des Potentials aus der Dichte mit Hilfe der Poisson-Gleichung (für das Coulombpotential) unter Verwendung eines bestimmten Austausch-Korrelationspotentials
5. Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen aus dem Potential
6. Berechnung einer verbesserten Elektronendichte durch Summation der Eielektronendichten der besetzten Zustände
7. Mischen aus alter und neuer Dichte zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens (im MIXER)
8. Wiederholung der Schritte 3 – 5, bis das gewählte Konvergenzkriterium (die Selbstkonsistenz) erfüllt ist

Für die Definition der Struktur stehen Programme zur Verfügung, die ausgehend von der Angabe der Elementarzelle und der Atompositionen automatisch deren Symmetrie und Raumgruppe bestimmen (*sgroup* und *symmetry*). Außerdem enthält das Programmpaket mit *W2Web* eine graphische Benutzerschnittstelle, die auf allen gängigen Internetbrowsern einsetzbar ist. Mit WIEN2k ist es darüber hinaus einfach möglich, aufwändige Rechnungen zu parallelisieren. Zu diesem Zweck steht sowohl eine Methode, die k-Punkte parallel verarbeitet zur Verfügung, als auch eine Methode, die es erlaubt, mit Hilfe von

3 Die verwendete Software WIEN2k

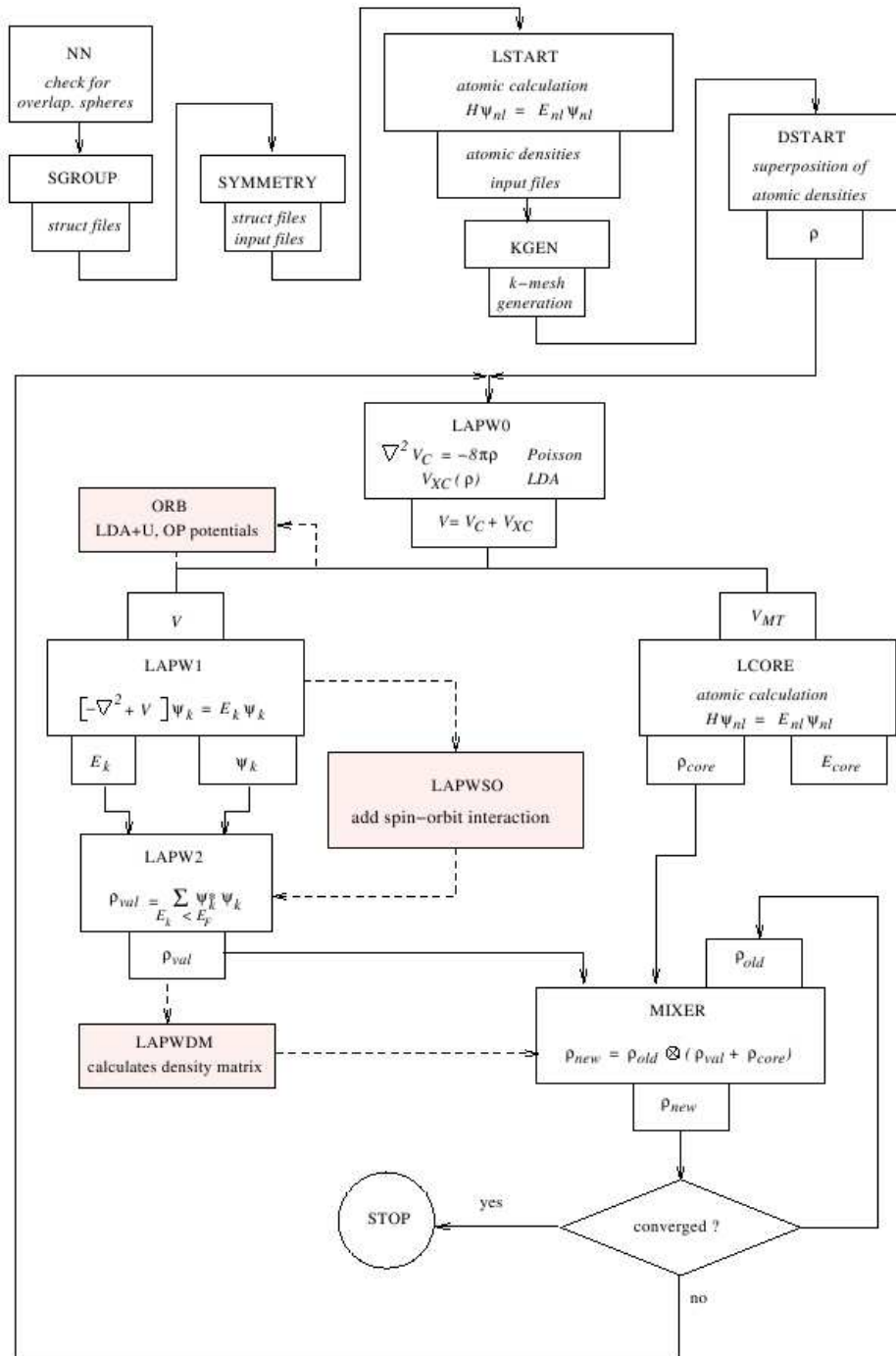


Abbildung 3.1: Ablauf einer SCF-Rechnung mit WIEN2k

3 Die verwendete Software WIEN2k

MPI auch Rechnungen mit nur einem k-Punkt effizient zu parallelisieren, was besonders für sehr große Elementarzellen erforderlich ist, wenn die entsprechenden Matrizen nicht mehr auf einem Computer alleine gespeichert werden können. Auf diese Weise können auch aufwendige Rechnungen auf mehrere Computer verteilt und so die Rechenzeit stark verkürzt werden.

4 Die untersuchten Strukturen

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde folgende Verbindung in ihren beiden temperaturabhängigen Modifikationen mit Hilfe der DFT, wie sie in dem Programm *WIEN2k* implementiert ist, untersucht:

- YBaFe_2O_5 als „charge ordered“ (kurz: *CO*) Struktur
- YBaFe_2O_5 als „valence mixed“ (kurz: *VM*) Struktur

Anhand der Stöchiometrie der untersuchten Verbindung erkennt man sofort, daß die Eisenatome entweder in zwei verschiedenen Oxidationsstufen, – wie bei der *CO*-Struktur –, oder aber in einer, jedoch nicht ganzzahligen Oxidationsstufe wie bei der *VM*-Struktur vorliegen müssen, um die Ladungsneutralität der Verbindung zu gewährleisten. Von besonderem Interesse bei der Untersuchung der Verbindung ist daher der temperaturabhängige Wechsel zwischen den beiden Modifikationen, der durch einen *Verwey-Übergang* (siehe Kapitel 5.2, Seite 40) vonstatten geht. Dabei treten sprunghaft wesentliche Veränderungen der Strukturparameter auf. Die *CO*-Modifikation entspricht der Struktur unterhalb der Verwey-Temperatur, die *VM*-Modifikation stellt die Struktur zwischen Verwey- und Néel-Temperatur dar. YBaFe_2O_5 zeigt darüber hinaus in der Leitfähigkeit einen Sprung an der Verwey-Temperatur T_V , wobei es unterhalb ein Isolator (*CO*), oberhalb ein Halbleiter (*VM*) ist. Die Verbindung weist in diesem Temperaturbereich antiferromagnetisches Verhalten auf, erst oberhalb der Néel-Temperatur, die bei etwa 430K liegt, wird sie schließlich zu einem paramagnetischen Leiter. Beide untersuchten Modifikationen gehören zur kristallographischen Strukturfamilie der *Perowskite*. Unter diesen wichtigen Strukturtyp fallen eine sehr große Anzahl von technologisch wichtigen Verbindungen.

4.1 Der allgemeine Perowskit-Strukturtyp

Der Perowskit-Strukturtyp ist einer der Standard-Strukturtypen in der Kristallographie. Benannt ist dieser Typ nach dem gleichnamigen Mineral *Perowskit* (Calciumtitanat, die chemische Formel lautet CaTiO_3), welches wiederum nach Lew Alexejewitsch Perowski, einem russischen Mineralogen, benannt wurde. Die allgemeine Summenformel einer Verbindung, die in der klassischen Perowskitstruktur kristallisiert, ist ABX_3 . In der

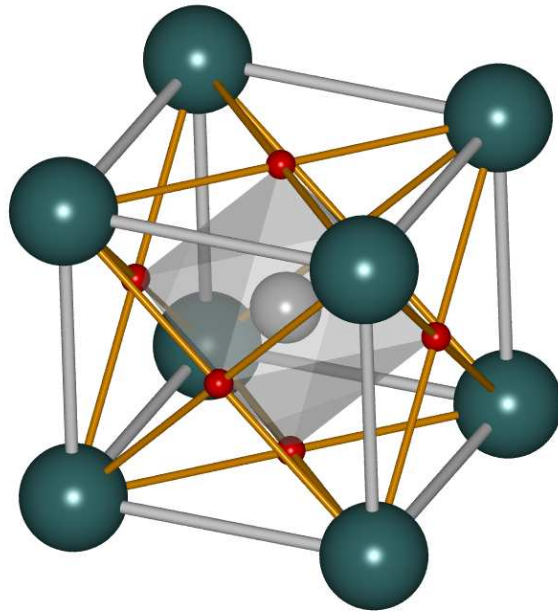


Abbildung 4.1: Die Perowskit-Struktur

Abbildung 4.1 (Seite 31) ist der kubische Grundtypus der idealen Perowskit-Struktur dargestellt.

Diese Struktur besteht aus einer geordneten *kubisch dichtesten Packung* der Atome vom Typ A und X, wobei die Atome vom Typ B ein Viertel der Oktaederlücken der Packung besetzen. Sie bilden so mit den Atomen X einen zentralen BX_6 -Oktaeder. Eine wichtige Besonderheit vieler Perowskite ist, daß sie – so wie auch das namensgebende Mineral CaTiO_3 – oftmals eine tetragonale Verzerrung in Richtung der z-Achse aufweisen, die erst bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur zugunsten der idealen kubischen Symmetrie verschwindet. Dieser Effekt tritt meist dann auf, wenn sich die Radien der beteiligten Ionen A, B und X zu stark unterscheiden. Aber auch eine durch den Jahn-Teller-Effekt hervorgerufene Verzerrung ist bei geeigneten Ionen möglich (für mögliche Konfigurationen siehe Kapitel 5.3, Seite 43). Von der Verzerrung ist natürlich auch der zentrale BX_6 -Oktaeder betroffen.

Die temperaturabhängige tetragonale Verzerrung (bei tieferen Temperaturen sind auch noch stärkere Verzerrungen möglich) des BX_6 -Oktaeders ist Grundlage vieler interessanter Eigenschaften der Perowskite, die in der Technologie breite Anwendung finden. Darunter fallen unter anderem folgende Eigenschaften:

- Ferroelektrizität (Elektrisches Dipolmoment ohne äußeres Feld)

- Piezoelektrizität (Elektrische Spannung bei mechanischer Belastung)
- Pyroelektrizität (Polarisierung bei Temperaturänderung)

In der Technik finden Perowskite heutzutage aufgrund dieser Eigenschaften vielfältige Anwendungen; hier seien stellvertretend nur die Bleizirkontitanat(PZT)-Keramiken als Material für Kraft- und Beschleunigungssensoren erwähnt.

4.2 Die Struktur der untersuchten Modifikationen von YBaFe_2O_5

Im Falle der beiden untersuchten Modifikationen von YBaFe_2O_5 handelt es sich um sogenannte *Doppelzell-Perowskite* (siehe Abbildung 4.2, Seite 33). Im Gegensatz zum originalen Perowskit ist bei diesem Strukturtyp der zentrale FeO_6 -Oktaeder in z-Richtung in zwei quadratische Pyramiden der Zusammensetzung FeO_5 aufgespalten, die mit Eisenionen *verschiedener* (CO) bzw. gleichartiger, nichtganzzahliger (VM) Oxidationsstufe besetzt sind. Zwischen den mit ihrer Basis zueinander stehenden Pyramiden liegt eine zusätzliche *trennende Atomschicht*, in diesem Fall eine Schicht aus Yttriumatomen. Aus der idealen kubischen Symmetrie des klassischen Perowskit wird durch diese Veränderung zumindest eine tetragonale Struktur – die Zelle ist in z-Richtung verzerrt. Im Falle der behandelten Strukturen liegt darüber hinaus noch eine mehr oder weniger ausgeprägte orthorhombische Verzerrung in der xz-Ebene vor, deren Ursache in einer Jahn-Teller ähnlichen Verzerrung der Koordinationspyramiden des zweiwertigen Eisen begründet liegt. Dabei ist im Falle der CO-Struktur die Pyramide aus Sauerstoffatomen, in der das zweiwertige Eisen sitzt, stark in der xz-Ebene gestreckt, d.h. die Fe-O-Bindungslängen sind in dieser Ebene verlängert. Die VM-Struktur ist von dieser Verzerrung weit weniger betroffen.

Eine weitere Besonderheit der CO-Struktur besteht darin, daß die Eisenatome gleicher Oxidationszahl in *Ketten* in Richtung der y-Achse angeordnet sind. Nach der Arbeit von Anderson ([26]), der mit Hilfe der Madelung-Methode diverse mögliche Ladungs-Anordnungen im Magnetit (Fe_3O_4 – dieser besitzt die Struktur des inversen Spinells) auf ihre Stabilität hin untersucht hat, sollte eigentlich eine Anordnung, bei der jedes Eisenatom einer Oxidationsstufe oktaedrisch von 6 Eisenatomen mit unterschiedlicher Oxidationsstufe umgeben ist, aus elektrostatischen Überlegungen am stabilsten sein. Der Grund liegt darin, daß die auftretenden Coulombkräfte sehr stark vom Abstand und damit vor allem von der Nahordnung in der Kristallstruktur abhängen. Die also eigentlich ungünstige, kettenartige Anordnung der gleichartigen Eisenatome in Richtung der y-Achse muß daher auf einen noch stärkeren Ordnungseffekt zurückzuführen sein, der von weit-reichenden Wechselwirkungen herrührt. Diese Wechselwirkungen sind zum einen

4 Die untersuchten Strukturen

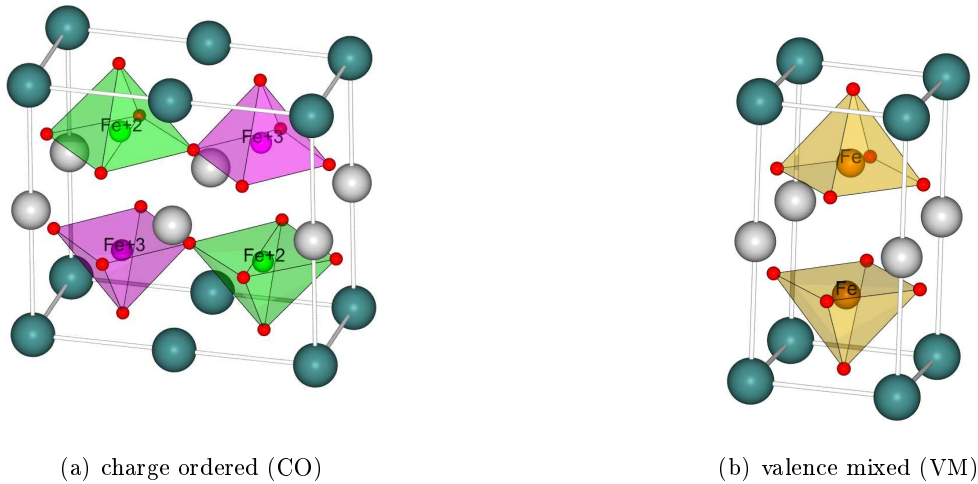


Abbildung 4.2: Darstellung der untersuchten Strukturen

magnetischer Natur (die antiferromagnetische Ordnung), zum anderen ist die Ursache in einer besonderen Orbitalordnung zu suchen.

Die Elementarzelle der CO-Struktur weist aufgrund der beiden kristallographisch unterschiedlichen Metallatome nahezu das doppelte Volumen der VM-Struktur auf. Die beiden Strukturen sind in der Abbildung 4.2 (Seite 33) dargestellt (die Darstellung erfolgte mit dem Programm *Diamond*) ([27]).

Einen besonders wichtigen Einfluß auf die Struktur und die damit verbundenen Eigenschaften bei Doppelzellperowskiten hat die Sauerstoffstöchiometrie. Geht man bei den Verbindungen vom Typ $\text{RBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ (R steht für ein Seltenerdion) von der idealen Konfiguration ($w = 0$) ab, so ändern sich einige wichtige Eigenschaften. So verschwindet der Verwey-Übergang bei höheren Werten von w vollständig (vgl. [28]). Experimentell ist bei dieser Verbindungsklasse der ideale Zustand (d.h. ohne nichtstöchiometrischen Sauerstoff) nur schwer zu erreichen.

4.2.1 Symmetrie und kristallographische Parameter

Die Raumgruppe der CO-Struktur ist $Pmma$ (Nr. 51), die der VM-Struktur $Pmmm$ (Nr. 47), beide haben also *orthorhombische* Symmetrie. In der Tabelle 4.1 (Seite 34) sind die wichtigsten kristallographischen Parameter der untersuchten Strukturen aufgeführt. Die Strukturparameter wurden aus Experimenten mit Neutronenbeugung gewonnen ([29]).

In der experimentellen Arbeit, die die tabellierten Werte lieferte, wird angemerkt, daß

4 Die untersuchten Strukturen

Tabelle 4.1: Übersicht über die kristallographischen Parameter

Phase	Charge ordered (CO)				Valence mixed (VM)			
Raumgruppe	<i>Pmma</i>				<i>Pmmm</i>			
a [Å]	8,02507				3,93182			
b [Å]	3,83834				3,91718			
c [Å]	7,53122				7,56826			
Volumen [Å ³]	231.984				116.564			
Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	Wyckoff-Position	x	y	z
Ba	2a	0	0	0	1a	0	0	0
Y	2c	0	0	$\frac{1}{2}$	1c	0	0	$\frac{1}{2}$
Fe(1)	2f	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0,2542	2t	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,2641
Fe(2)	2f	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	0,2695				
O(1)	2f	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0,0030	1f	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
O(2a)	2e	$\frac{3}{4}$	0	0,3213				
O(2b)	2e	$\frac{1}{4}$	0	0,3132	2s	$\frac{1}{2}$	0	0,3140
O(3)	4j	0,0098	$\frac{1}{2}$	0,3119	2r	0	$\frac{1}{2}$	0,3125

die Ladungstrennung in der untersuchten CO-Struktur erst zu etwa 90% vollzogen ist. Durch Beugungsexperimente erhält man jedoch nur einen Durchschnitt der gesamten Struktur. Die Verzerrung der quadratisch-pyramidalen Eisenkoordination in einer vollständig ladungsgetrennten Struktur wäre also wahrscheinlich noch stärker ausgeprägt. Da diese hypothetischen Änderungen aber nur schwer in eine konkrete Struktur umzuwandeln sind, wurden die Berechnungen in dieser Arbeit mit Hilfe der experimentellen Struktur durchgeführt. Das trifft auch für die VM-Struktur zu.

Die Elementarzelle der CO-Struktur weist entgegen der Erwartung nicht *mehr*, sondern *weniger* als das doppelte Volumen der VM-Struktur auf (die Volumina stehen im Verhältnis $VM : CO = 1 : 1.99$). Dieser Umstand ist aber eher auf die zusätzliche thermische Ausdehnung der VM-Struktur zurückzuführen, die ja bei weit höherer Temperatur untersucht wurde als die CO-Struktur (bei 20K bzw. 340K). Die Gitterkonstante c ist jedoch weniger stark von dieser Ausdehnung betroffen als die Gitterkonstante b. Besonders stark ist die Änderung in der Gitterkonstante a, die bei der VM-Struktur sogar abnimmt, so daß für die CO-Struktur auf das Vorliegen einer Verzerrung in der xz-Ebene geschlossen werden kann.

4.2.1.1 Eigenschaften der CO-Struktur

In der CO-Struktur sind *zwei* Formeleinheiten pro Elementarzelle enthalten. Die CO-Struktur besitzt eine Gleitspiegelebene in Richtung der x-Achse durch die Seltenerd-schicht, die Eisenatome unterschiedlicher Oxidationsstufe sind also in x-Richtung abwechselnd angeordnet. Die Abbildung 4.3(a) (Seite 35) zeigt eine schematische Darstel-

4 Die untersuchten Strukturen

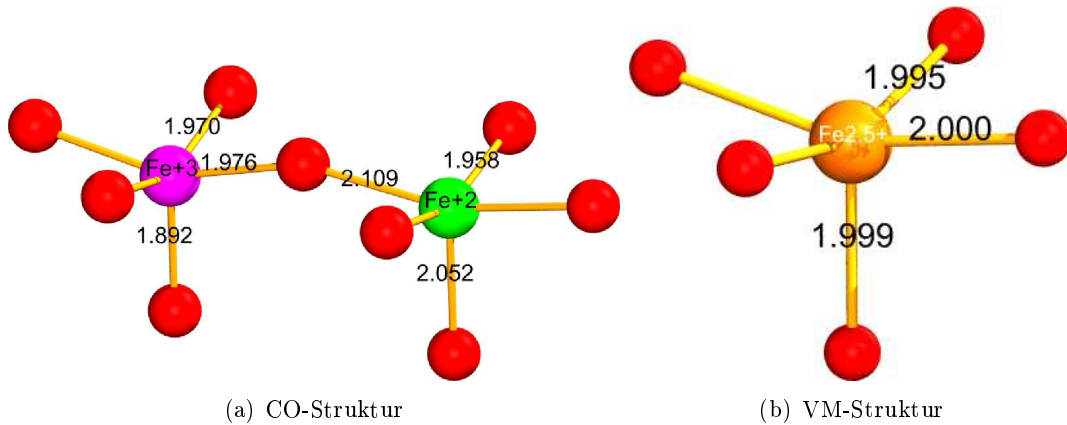


Abbildung 4.3: Länge der Eisen-Sauerstoffbindungen

Tabelle 4.2: Eisen-Sauerstoff-Bindungslängen

Bindung	CO-Struktur [Å]	VM-Struktur [Å]	Art der Bindung
Fe1 – O1	1,892	1,999	apikal
Fe1 – O2b	1,970	1,995	äquatorial y
Fe1 – O3	1,976	2,000	äquatorial x
Fe2 – O1	2,052	—	apikal
Fe2 – O2a	1,958	—	äquatorial y
Fe2 – O3	2,109	—	äquatorial x

lung der in Folge der Ladungsordnung unterhalb der Verwey-Temperatur auftretenden Änderungen der Bindungslängen zwischen den Eisen- und den Sauerstoffatomen in der CO-Struktur; die genauen Werte der Bindungslängen sind in der Tabelle 4.2 aufgeführt.

Man kann aus den stark unterschiedlichen Bindungslängen gut die verzerrte quadratisch-pyramidale Koordination der Eisenatome in der CO-Struktur erkennen. Weiters ist auch der starke Unterschied zwischen den Bindungslängen der zwei- und dreiwertigen Eisenatome deutlich. Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert die Analyse der Zustandsdichte, die in Abschnitt 6.5 durchgeführt wurde.

4.2.1.2 Die VM-Struktur

Die kristallographische VM-Struktur enthält nur *eine* Formeleinheit pro Elementarzelle. In der Tabelle 4.2 sind auch die Bindungslängen der Eisen-Sauerstoffbindungen für die VM-Struktur zusammengefasst, eine Veranschaulichung bietet Abbildung 4.3(b). Man erkennt sofort, daß sich die Bindungslängen zu den verschiedenen Sauerstoffatomen im

Gegensatz zur CO-Struktur nur unwesentlich voneinander unterscheiden, die orthorhombische Verzerrung also deutlich geringer ausgeprägt ist.

4.2.2 Die magnetischen Superstrukturen der beiden Modifikationen

Da beide Strukturen *antiferromagnetisch* sind, war es notwendig, in den mit WIEN2k durchgeführten Berechnungen nicht bloß die kristallographische Elementarzelle, sondern eine magnetische Superstruktur zu verwenden, um ein magnetisches Gesamtmoment von 0 zu gewährleisten und die Struktur spinpolarisiert berechnen zu können. Die verwendete Superstruktur ist im Falle der CO-Struktur *doppelt*, bei der VM-Struktur jedoch bereits *achtmal* so groß wie die jeweilige kristallographische Elementarzelle. Dieser Umstand liegt in einem wichtigen Unterschied der magnetischen Anordnung begründet: bei der CO-Struktur koppeln die Spins *antiferromagnetisch* durch die Yttrium-Schicht, – in diesem Fall spricht man von einer Struktur, die dem sogenannten antiferromagnetischen *Typ-G* entspricht. Diese Bezeichnung erfolgt nach der grundlegenden Arbeit von Wollan und Koehler ([30]), die $[(1-x)\text{La}_x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ in Abhängigkeit vom Calciumgehalt auf die magnetischen Eigenschaften hin untersuchten.

Im Falle der VM-Struktur koppeln die Eisenatome hingegen *ferromagnetisch* durch die Seltenerdschicht (in den beiden anderen Raumrichtungen bleibt die Kopplung weiterhin antiferromagnetisch). Um trotzdem insgesamt antiferromagnetisches Verhalten zu erzielen, ist daher neben einer Verdoppelung der Elementarzelle in x- und y-Richtung auch eine Verdoppelung in z-Richtung notwendig. Die Symmetrie der Elementarzelle ändert sich dadurch aber *nicht*, die Raumgruppe bleibt bei Pmmm.

Um im Zuge der Berechnungen die Spins der einzelnen Eisenatome wirklich getrennt voneinander modifizieren und so auch andere magnetische Anordnungen berechnen zu können, ist es aber zusätzlich notwendig, die Symmetrie der Superzelle sozusagen künstlich herabzusetzen und damit die kristallographisch gleichen Eisenatome in unabhängige Positionen aufzutrennen. Dies geschah mit dem Programm *supercell*, das Teil des WIEN2k-Paketes ist, und einer nachträglichen Bearbeitung der Strukturdatei. Dadurch erhält man für die CO-Struktur maximal *acht*, für die VM-Struktur sogar *sechzehn* unabhängig voneinander behandelbare Eisenpositionen. Die Raumgruppe änderte sich durch diese Aufspaltung bei beiden Strukturen auf Pmm2, da die in den ursprünglichen Strukturen vorhandene (Gleit-)Spiegelebene verloren ging. In der Abbildung 4.4 (Seite 37) sind die magnetischen Superstrukturen für die CO- (Abbildung 4.4(a)) und die VM-Struktur (Abbildung 4.4(b)) dargestellt. Die Spinanordnung ist jeweils durch Pfeile gekennzeichnet.

Im Abschnitt 6.9 (ab Seite 80) wurden darüber hinaus noch andere mit dieser Symmetrie mögliche Anordnungen berechnet, um die stabilste Konfiguration herauszufinden.

4 Die untersuchten Strukturen

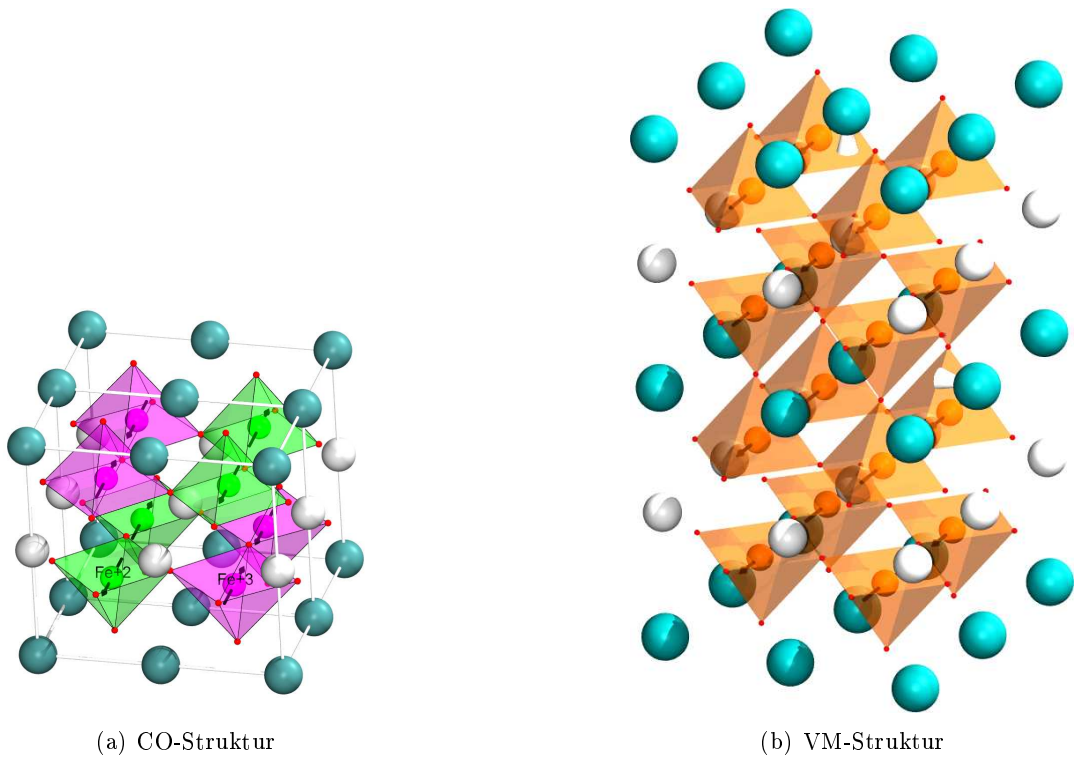


Abbildung 4.4: Die magnetischen Superstrukturen

5 Einige relevante Festkörpereigenschaften

Im folgenden Abschnitt werden einige der wichtigsten Festkörpereigenschaften beschrieben, die für das Verständnis der untersuchten Struktur YBaFe_2O_5 von Bedeutung sind. Darunter fallen folgende Eigenschaften:

- die Beschreibung *gemischtvalenter* Verbindungen
- die Untersuchung des *Verwey-Übergangs*
- die Beschreibung der *Jahn-Teller-Verzerrung*

Diese Phänomene sind im Falle der untersuchten Verbindung YBaFe_2O_5 untrennbar miteinander verknüpft. So sorgt der Verwey-Übergang z.B. für eine Änderung der Oxidationszahlen und der Koordinationsgeometrien. Diese geometrische Änderung ist aber auch durch eine Jahn-Teller-Verzerrung erklärbar. Gleichzeitig hat die Änderung der Oxidationszahlen auch Konsequenzen auf die Art und das Ausmaß der Ladungstrennung.

5.1 Überblick über gemischtvalente Verbindungen

Gemischvalente Verbindungen, auch *Intervalenzverbindungen* genannt, sind durch das *gleichzeitige* Vorhandensein mehrerer Übergangsmetalle in *verschiedenen* Oxidationsstufen gekennzeichnet. Zwischen den Metallzentren kann dabei ein Elektronentransfer stattfinden. Diese Ladungsüberführung kann sowohl durch *thermische* als auch durch *photochemische* Anregung ausgelöst werden. Gemischtvalente Verbindungen findet man in allen Bereichen der Chemie, von der Komplexchemie bis zur Festkörperchemie. Das Vorhandensein von mehreren Metallzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen ist die Ursache für die intensive Farbe vieler Verbindungen dieses Typ, die durch den Elektronenübergang hervorgerufen wird.

Nach der Definition von Robin und Day ([31]) werden gemischtvalente Verbindungen

5 Einige relevante Festkörpereigenschaften

(engl. *mixed-valence compounds*) nach der Art und Stärke der Kopplung der Metallzentren untereinander in *drei* verschiedene Klassen eingeteilt.

Gemischtwalente Verbindungen der Klasse I sind durch große Unterschiede in den Koordinationssphären der Metallionen unterschiedlicher Oxidationsstufe gekennzeichnet. Sie haben stark lokalisierte Elektronen und zeigen deshalb in der Regel isolierendes Verhalten. Aus diesem Grund ist die Wechselwirkung zwischen den Ionen mit verschiedener Oxidationsstufe fast nicht vorhanden oder nur äußerst gering. Die Ionen liegen daher mehr oder weniger vollständig *disproportioniert* vor. Bei der untersuchten Verbindung YBaFe_2O_5 wird dieser Typ als CO-Struktur (für engl. *charge ordered*, ladungstrennt) bezeichnet. Er ist durch das gleichzeitige Vorliegen von zweiwertigen und dreiwertigen Eisenionen gekennzeichnet.

Am anderen Ende der Skala liegen die gemischtwalenten Verbindungen der Klasse III: alle Ionen weisen gleichartige Koordinationssphären auf und besitzen damit auch die gleiche Oxidationsstufe, die Elektronen sind vollständig delokalisiert. Aus diesem Grund weisen Verbindungen dieser Klasse metallisches Verhalten auf. Diese Klasse tritt auch bei der untersuchten Verbindung auf und wird dort als VM-Struktur (engl. *valence mixed*, gemischtwalent) bezeichnet. Die Eisenatome sind (im verwendeten Modell) vollständig konproportioniert und bilden eine gemeinsame, nichtganzzahlige Oxidationsstufe:



Zwischen diesen beiden Extremen liegen die Klasse-II-Verbindungen: sie besitzen zwar unterschiedliche, aber doch hinreichend ähnliche Koordinationssphären, so daß nur ein eingeschränkter Ladungstransfer zwischen ihnen möglich ist. Die Unterscheidung zwischen dem Vorliegen von Klasse II und Klasse III erfolgt meist über den Nachweis einer sogenannten *IVCT-Bande* (inter-valence charge-transfer), einer speziellen Absorptionsbande im optischen Spektrum, die nur bei Klasse II-Verbindungen auftritt. Auch für YBaFe_2O_5 gibt es Hinweise auf das Vorliegen eines Klasse-II Zustandes, er ist aber nur schwach ausgeprägt und wurde deshalb im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht behandelt. Außerdem treten bei diesem Übergang keine messbaren Änderungen in der Struktur auf.

Wenn nun eine Verbindung (z.B. durch Abkühlen) von einem Klasse-III über ein Klasse-II schließlich zu einem Klasse-I gemischtwalenten System übergeht, spricht man in diesem Zusammenhang in der Regel von *Ladungstrennung* (engl. *charge ordering*, CO). Ein Phasenübergang, bei dem die Ladungstrennung eine wesentliche Rolle spielt, stellt der sogenannte *Verwey-Übergang* dar.

5.2 Der Verwey-Übergang

Der Übergang zwischen den beiden Modifikationen (CO und VM) der untersuchten Verbindung erfolgt durch einen sogenannten *Verwey-Übergang*. Der Verwey-Übergang wurde erstmals bei Magnetit (chemische Formel: Fe_3O_4) von Verwey beobachtet, von ihm beschrieben ([1]) und später nach ihm benannt. Entdeckt wurde das Phänomen bereits 1913 von Renger, der dafür aber noch keine befriedigende Erklärung liefern konnte.

Als Verwey-Übergang wird nach der Definition der *IUPAC* ein Übergang bezeichnet, der in einem gemischtvalenten ionischen System bei einer bestimmten Temperatur, der *Verwey-Temperatur* T_V , zu einer spontanen Ladungstrennung führt. Diese Ladungstrennung wird meist durch eine signifikante und vor allem *sprunghafte* Änderung diverser Eigenschaften begleitet. Aufgrund dieser Tatsache ist es durch Messungen leicht möglich, die Verwey-Temperatur genau festzustellen, indem man z.B. die Änderung folgender Eigenschaften beobachtet:

- Änderung der Gitterkonstanten und der Symmetrie
- Änderung der magnetischen Eigenschaften
- Änderung der elektrischen Parameter (Leitfähigkeit)
- Änderung von thermodynamischen Größen (z.B. der Wärmekapazität)

So einfach die Lage des Verwey-Übergangs gemessen werden kann, so schwer tut sich auch heute noch die Theorie, genaue Gründe für sein Auftreten zu finden. Im folgenden Abschnitt wird daher kurz auf verschiedene gängige Erklärungsmodelle eingegangen.

5.2.1 Ursachen für den Verwey-Übergang

Die Natur und die Ursache des Verwey-Übergangs werden in der wissenschaftlichen Literatur auch heute noch kontrovers diskutiert. Einen guten Überblick über die verschiedenen Erklärungsmodelle, die im Laufe der Zeit entwickelt wurden, bietet [32]. Der sprunghafte Anstieg der Leitfähigkeit an der Verwey-Temperatur ist nämlich mit den klassischen Bandstrukturmodellen nicht zu erklären. Nach dem klassischen Modell von Wilson ([33]) erfolgt dann ein Isolator-Metall-Übergang, wenn eine temperatur- oder druckabhängige Überlappung von gefülltem Valenz- und leerem Leitungsband erfolgt. Nach diesem Modell sollte jedoch für halbbesetzte, entartete Orbitale metallisches Verhalten folgen, da ein Elektronenübergang zwischen den Orbitalen ungehindert möglich ist.

5.2.1.1 Mott-Isolatoren

Bei manchen Verbindungen, vor allem den sogenannten *Mott-Isolatoren*, reicht dieses Modell also zur Beschreibung nicht aus. Das Paradebeispiel für einen Mott-Isolator ist NiO. Diese Verbindung ist trotz nicht vollständig gefüllter d-Orbitale der Nickelatome ein Isolator, obwohl nach dem Wilson-Modell metallisches Verhalten vorliegen sollte. Diese Annahme beruht vor allem darauf, daß die d-Orbitale im klassischen Modell als energetisch entartet angenommen werden und deshalb ein ungehinderter Übergang zwischen den Valenz- und Leitungsbändern möglich sein sollte. Anscheinend ist dies jedoch nicht der Fall. Es mussten über die Jahre also angepasste Modelle entwickelt werden, die die Aufhebung der Entartung der d-Orbitale zufriedenstellend beschreiben können. Zuerst wurde angenommen, daß aufgrund von magnetischen Wechselwirkungen (NiO ist antiferromagnetisch) die Entartung der d-Orbitale aufgehoben wird. Bald stellte sich jedoch heraus, daß eher die Coulomb-Wechselwirkung und die Korrelation für die Aufspaltung der d-Zustände verantwortlich ist.

5.2.1.2 Das Modell von Hubbard

Hubbard ([34]) fand als erster ein Modell, mit dem man den Beitrag der Korrelation explizit für so stark korrelierte Systeme wie die Mott-Isolatoren angeben konnte (siehe Abschnitt 2.2.3.6). Er beschränkte sich darauf, einen *intraatomaren* Beitrag zum Hamilton-Operator hinzuzufügen und vernachlässigte dabei die Beiträge der Korrelation mit größerer Reichweite vollständig. Mit diesem Modell erhielt er die gewünschte Aufspaltung der d-Zustände und konnte auf diese Weise das isolierende Verhalten von Verbindungen dieses Typs erklären. Der große Schönheitsfehler dieser Methode ist die Einführung einer mehr oder weniger willkürlich wählbaren Größe U , die das Ausmaß des Korrelationsbeitrages angibt.

5.2.1.3 Der Verwey-Übergang bei Magnetit

Die Schwierigkeiten bei der Erklärung des Verwey-Überganges zeigen sich exemplarisch an der Verbindung, bei der der Übergang entdeckt wurde, bei Fe_3O_4 . Der Magnetit kristallisiert im Strukturtyp des *inversen Spinells* und enthält sowohl zweiwertige als auch dreiwertige Eisenionen. Ihre Verteilung auf die Struktur ist von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der besonderen Eigenschaften des Magnetits. Von Verwey et al. ([35]) wurde eine Verteilung der Eisenatome vorgeschlagen, wonach 8 Fe^{3+} -Ionen auf die 64 Tetraederplätzen des A-Untergitters und die restlichen 8 Fe^{3+} - und 8 Fe^{2+} -Ionen auf die 32 Oktaederplätzen des B-Untergitters aufgeteilt sind. Diese Gleichbesetzung der Oktaederplätze mit zwei- und dreiwertigen Eisenatomen bewirkt, daß oberhalb der Übergangstemperatur T_V (sie liegt bei etwa 120K) die zwei- und dreiwertigen Ionen zufällig

über diese kristallographisch gleichwertigen Oktaederplätze des B-Untergitters verteilt werden können. Dies ist gleichbedeutend mit einem Elektronentransfer zwischen den Ionen. Dieser Zustand entspricht einem Klasse-III gemischtvalenten System, da aufgrund der Symmetrie der Position beide Ionen gleiche Koordinationssphären und damit Oxidationszahlen aufweisen müssen. Die Korrelation bewirkt jedoch, daß sich die Elektronen nicht unabhängig voneinander bewegen können und erlaubt nur diejenigen Elektronenübergänge, die die Valenzen unverändert lassen. So ist z.B. ein Elektronentransfer zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} nur in einer Richtung möglich, da sonst Fe^{1+} und Fe^{4+} resultieren würden.

Unterhalb von T_V reicht die thermische Energie für den Ladungsübergang nicht mehr aus und es kommt deshalb zu einer Ladungstrennung der Fe^{3+} und Fe^{2+} -Ionen in Schichten in der (100)-Ebene. Die Coulomb-Wechselwirkung sorgt dafür, daß die zusätzliche Ladung der Fe^{2+} -Ionen möglichst weit voneinander entfernt auf das Gitter verteilt wird. Diese Coulomb-Abstoßung führt unterhalb der Verwey-Temperatur dazu, daß die Elektronen auf den Gitterplätzen verharren und so isolierendes Verhalten vorherrscht. Dieses Modell kann zwar den abrupten Anstieg in der Leitfähigkeit erklären, versagt jedoch bei der Beschreibung der gleichzeitig auftretenden strukturellen Verzerrung.

In den letzten Jahren wurde aufgrund dieses Mangels auch bei Magnetit ein Modell vorgeschlagen, welches die Orbitalordnung als treibende Kraft des Verwey-Überganges beschreibt (siehe z.B. [36]). Damit wäre eine besondere räumliche Anordnung der d-Orbitale der Eisenatome die treibende Kraft hinter dem Verwey-Übergang anstelle einer einfachen elektrostatischen Verteilung, die dem Anderson-Schema ([26]) folgt. Es muß aber nochmals klar gesagt werden, daß nach wie vor *kein* allgemein akzeptiertes Modell für die Erklärung des Verwey-Überganges existiert.

5.2.1.4 Der Verwey-Übergang bei YBaFe_2O_5

Der Verwey-Übergang ist im Falle des untersuchten Doppelzellperowskites YBaFe_2O_5 ein thermodynamischer Phasenübergang *erster* Art (d.h. es kommt zu einer sprunghaften Volumensänderung). Bei Doppelzellperowskiten des Typs RBaFe_2O_5 (dabei ist R ein dreiwertiges Seltenerdion) treten beim Verwey-Übergang *alle* oben beschriebenen Änderungen in den Eigenschaften auf. Die Verwey-Übergangstemperatur hängt dabei stark von der Größe des Seltenerdions ab – je größer das Ion, desto niedriger die Übergangstemperatur T_V . Das in dieser Diplomarbeit untersuchte YBaFe_2O_5 zeigt nach den Untersuchungen von [29] die bisher höchste für diesen Strukturtyp bekannte Verweytemperatur T_V (Übergang zwischen Robin-Day-Klasse I und II) von 309K. Zum Vergleich hat T_V bei $\text{SmBaFe}_2\text{O}_5$ einen Wert von 239K [28]).

Außerdem tritt bei der untersuchten Verbindung ein zweiter Übergang bei einer etwas höheren Temperatur (334.2K) auf, der dem Wechsel zwischen Klasse II und Klasse III

entspricht. Durch ein größeres Seltenerdion nimmt der Abstand zwischen den Eisenatomen gleicher Ladung zu, was eigentlich zu einer Stabilisierung der CO-Struktur aus elektrostatischen Gründen führen sollte. Jedoch ist genau das Gegenteil der Fall. Dieser Umstand ist, wie bereits weiter oben erwähnt, darauf zurückzuführen, daß die Ordnung der Fe^{2+} d_{xz} -Orbitale entscheidend für das Auftreten der Ladungstrennung ist. Die Ordnung dieser Orbitale wird jedoch durch ein kleineres Seltenerdion begünstigt, da auf diese Weise die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen erhöht wird.

Darüber hinaus wurde in den oben zitierten Arbeiten noch die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Sauerstoffstöchiometrie untersucht. Doppelzellperowskite der Stöchiometrie $\text{RBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ haben von sich aus ein starkes Sauerstoffdefizit. Durch Zugabe von Sauerstoff kommt es zu einer zunehmenden Besetzung der freien Sauerstoffposition in der Seltenerdschicht. Es zeigte sich, daß bereits eine kleine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration zu einem Verschwinden des Übergangs zwischen Klasse II und III gemischtvalenter Verbindungen führte. Bei weiterer Zunahme der Konzentration verschwindet schließlich auch der Verwey-Übergang. Dies kann dadurch erklärt werden, daß durch eine Erhöhung des Sauerstoffanteils die quadratisch-pyramidale Koordination der Eisenatome zunehmend durch eine oktaedrische Anordnung (also Koordinationszahl 6) ersetzt wird. Dies bewirkt eine zunehmende Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} , wodurch die CO-Struktur destabilisiert wird. Die Verwey-Temperatur sinkt also mit steigender Sauerstoffkonzentration.

5.3 Die Jahn-Teller-Verzerrung

Die *Jahn-Teller-Verzerrung* ([37]) tritt bei nicht-linearen Molekülen und Kristallen auf, die Atome bestimmter elektronischer Konfigurationen enthalten. Die Bezeichnung geht auf Edward Teller und Herrmann Arthur Jahn zurück, die als erste diese Verzerrung in der Geometrie von Ligandenfeldern beschrieben. Man kann grundsätzlich zwei Arten von Jahn-Teller-Verzerrung unterscheiden:

- Jahn-Teller-Verzerrung *erster* Art: sie tritt bei energetisch *entarteten*, jedoch nicht vollständig gefüllten Orbitalen auf
- Jahn-Teller-Verzerrung *zweiter* Art: sie tritt bei energetisch *ähnlichen*, aber voll besetzten oder leeren Orbitalen auf

Während der Jahn-Teller-Effekt erster Art nur zu kleinen Verzerrungen führt, kann die zweite Art starke Verzerrungen hervorrufen. So kann die Verzerrung des Oktaeders in vielen Perowskiten (wie BaTiO_3) auch durch eine Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Art erklärt werden.

5.3.1 Die Jahn-Teller-Verzerrung im oktaedrischen Ligandenfeld

Im Allgemeinen spricht man aber im Zusammenhang der Jahn-Teller-Verzerrung von der Verzerrung erster Art. Diese beschreibt ursprünglich die Verzerrung des Ligandenfelds von *oktaedrischen* Komplexverbindungen. Sie sagt aus, daß jedes nicht-lineare Molekül in einem elektronisch entarteten Zustand eine Verzerrung erfährt, wenn durch diesen Zustand niedrigerer Symmetrie ein Energiegewinn möglich ist. Dies ist dann der Fall, wenn die besetzten Orbitale entsprechend abgesenkt werden können. Dadurch wird natürlich die Entartung der d-Orbitale aufgehoben. Aus diesem Grund tritt diese Verzerrung auch nur bei denjenigen Elektronenkonfigurationen auf, wo durch Erniedrigung der Symmetrie die Energie gesenkt werden kann; in einem Oktaeder ist dies etwa bei Ionen der Konfigurationen d^4 (nur in der high-spin-Konfiguration) sowie bei d^7 und d^9 (in beiden Konfigurationen) der Fall. Dabei werden die entarteten drei t_{2g} - bzw. zwei e_g -Orbitale wie in Abbildung 5.1 gezeigt aufgespalten. Die Gesamtenergie E_{JT} , die im Falle einer d^4 -Konfiguration aus der Jahn-Teller-Verzerrung resultiert, ist daher gegenüber dem entarteten Zustand (Energie E_0) nach folgender Gleichung abgesenkt:

$$E_{JT} = E_0 - \frac{1}{3}(n_{d_{xz}} + n_{d_{yz}} - 2n_{d_{xy}})\delta_1 + \frac{1}{2}(n_{d_{x^2-y^2}} - n_{d_{z^2}})\delta_2 \quad (5.2)$$

In dem Ausdruck sind δ_1 und δ_2 die Aufspaltungen der jeweiligen d-Orbitale und n_d die Besetzung der einzelnen d-Orbitale. Die Größe und die Richtung der Aufspaltungen wird durch das Jahn-Teller-Theorem hingegen *nicht* beschrieben. So kann der Oktaeder in z-Richtung durch die Verzerrung sowohl *gestaucht* als auch *gestreckt* werden.

Bei Doppelzellperowskiten vom Typ der untersuchten Verbindung YBaFe_2O_5 liegt aber keine oktaedrische, sondern eine quadratisch-pyramidale Koordination der Eisenatome vor. Dies führt zu einem grundlegend anderen Aufspaltungsmuster.

5.3.2 Die Jahn-Teller-Verzerrung in einem quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld

Im quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld kann die Art der Aufspaltung der d-Orbitale auf die Energiezustände als eine Mischung aus einer *oktaedrischen* und einer *quadratisch-planaren* Anordnung angesehen werden. Das Ligandenfeld weist vor der Verzerrung tetragonale Symmetrie auf (siehe Abbildung 5.2, Seite 46). Das Orbital mit der höchsten Energie ist das $d_{x^2-y^2}$, da es genau auf den Bindungsachsen zu den Liganden liegt. Die e_g -Entartung des d_{z^2} -Orbitals ist aufgehoben, weil die Spiegelebene in der xy-Ebene gegenüber dem oktaedrischen Fall verloren geht. Das Orbital ist aus diesem Grund energetisch stark abgesenkt (unter Umständen kann es bereits unterhalb des d_{xy} -Orbitals liegen). Die genaue Lage hängt vom genauen Verhältnis der Gitterkonstanten a und c zueinander ab.

5 Einige relevante Festkörpereigenschaften

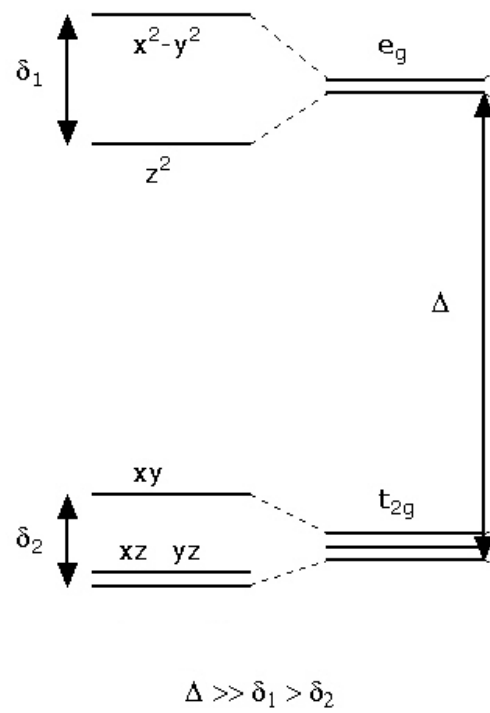


Abbildung 5.1: Jahn-Teller Verzerrung im oktaedrischen Ligandenfeld

5 Einige relevante Festkörpereigenschaften

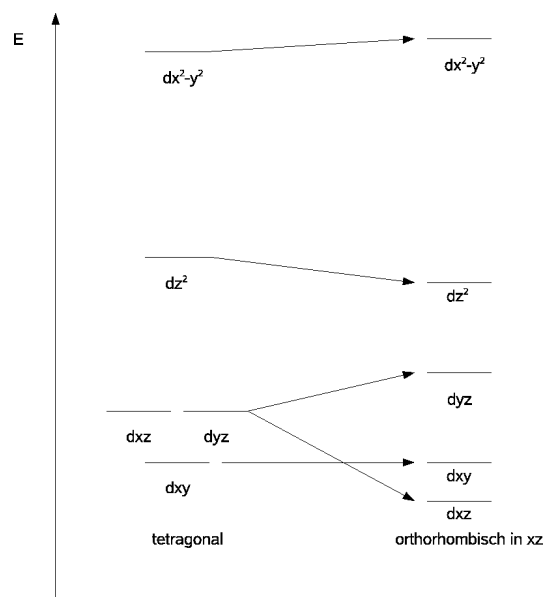


Abbildung 5.2: Jahn-Teller Verzerrung im quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld

Die beiden Orbitale d_{xz} und d_{yz} sind aufgrund der tetragonalen Symmetrie energetisch entartet.

Durch eine eventuell auftretende Jahn-Teller Verzerrung kommt es nun zur *orthorhombischen Verzerrung* der quadratischen Pyramide in einer der drei möglichen Ebenen xy , xz oder yz . Im Falle der untersuchten Verbindung YBaFe_2O_5 ist in der CO-Modifikation die xz -Ebene stark verzerrt. Das vollständig in dieser Ebene liegende d_{xz} -Orbital wird durch die dabei auftretende Veränderung der Bindungslängen energetisch abgesenkt.

Um eine vorliegende Jahn-Teller-Verzerrung nachweisen zu können, ist die Kenntnis der Bindungslängen und der Zustandsdichte der Struktur erforderlich. Mit ihrer Hilfe kann die energetische Lage der Orbitale dargestellt werden und so die Abfolge dargestellt werden. Für die untersuchte Verbindung tritt die Jahn-Teller-Verzerrung vor allem für das zweiwertige Eisenatom auf, das d^6 -high-spin-Konfiguration besitzt. Damit ist eines der d-Orbitale doppelt besetzt.

6 Praktischer Teil

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden mit den in Abschnitt 4 (Seite 30) beschriebenen Modifikationen von YBaFe_2O_5 diverse quantenmechanische Berechnungen durchgeführt, um verschiedene Aspekte der Verbindung zu untersuchen. Der Schwerpunkt lag dabei auf folgenden Untersuchungen:

- Überprüfung, welche quantenchemische Berechnungsmethode am besten für diese Verbindungsklasse geeignet ist
- Berechnung und Interpretation der Zustandsdichte
- Berechnung der Elektronendichte und der Bandstruktur beider Modifikationen
- Anwendung von AIM (atoms in molecules) auf beide Modifikationen
- Überprüfung des Einflusses der Spin-Bahn Kopplung auf das Rechenergebnis
- Berechnung des elektrischen Feldgradienten (EFG), der Isomerieverschiebung und des Hyperfeinfeldes
- Berechnung der Austauschwechselwirkung zwischen den Eisenatomen in der CO-Modifikation
- Abschätzung von U_{eff} im Rahmen einer LDA+U-Rechnung
- Konstruktion und Berechnung mehrerer magnetischer Anordnungen um die energetisch günstigste zu finden
- Versuch, die Geometrien der untersuchten Verbindungen zu optimieren.

In den meisten Fällen wurden die Untersuchungen, wenn nicht anders angegeben, für beide Modifikationen (CO und VM) der Struktur vorgenommen.

Tabelle 6.1: Die wichtigsten Rechenparameter

Größe	Bedeutung in der Rechnung	
$R_{MT}K_{max}$	7.0	$\Psi = \sum_{K_n}^{K_{max}} c_{K_n} e^{iK_n \mathbf{r}}$
Anzahl der k-Punkte	8 (CO)/9 (VM)	
G_{max}	14.0	$\rho(\mathbf{r}) = \sum_G^{G_{max}} \rho_G e^{iG\mathbf{r}}$
U_{eff}	7 eV	Größe des Beitrages für LDA/GGA+U
α	0,40	Mischkoeffizient für Hybrid-Methode
Konvergenzkriterium	$\Delta E \leq 0.0001 Ry$	

Tabelle 6.2: Die verwendeten muffin-tin Radien

	MT-Radius [bohr]	
Atom	CO	VM
Ba	2,50	2,50
Y	2,38	2,41
Fe	1,88	1,99
O	1,67	1,76

6.1 Details zu den Berechnungsparametern

Alle Rechnungen wurden mit dem Programm WIEN2k (siehe Abschnitt 3, Seite 26) auf handelsüblichen PCs mit 32- und 64-Bit Intel Pentium- und Core 2-Prozessoren durchgeführt. Als Betriebssystem kam SUSE Linux zum Einsatz. In der Tabelle 6.1 (Seite 48) sind jene Rechenparameter aufgelistet, die den meisten durchgeführten Rechnungen zugrundeliegen. Diejenigen Parameter, die für bestimmte Untersuchungen speziell angepasst wurden, sind in den einzelnen Kapiteln explizit aufgeführt.

$R_{MT}K_{max}$ ist eine Größe, die entscheidenden Einfluß auf die Genauigkeit (und auch Dauer) der Rechnung hat; sie gibt das Produkt aus dem kleinsten muffin-tin Radius in der Struktur und dem größten reziproken Gittervektor \mathbf{K} an, der noch in der Rechnung berücksichtigt wird. Die muffin-tin Radien werden von WIEN2k ausgehend von den Strukturdaten automatisch gesetzt. Dazu kommt das Programm *setrmt* zum Einsatz. Die für die Rechnungen verwendeten Radien sind in Tabelle 6.2 (Seite 48) angegeben.

Für eine gewöhnliche SCF-Rechnung ist es ratsam, die muffin-tin Radien so groß zu wählen, daß die resultierenden Kugeln einander berühren, da auf diese Weise der Rechenaufwand geringer ist.

6.2 Ermittlung der besten Berechnungsmethode

Der erste Schritt bei der Untersuchung der Verbindungen bestand darin, diejenige Berechnungsmethode zu finden, die die durch Experimente ermittelten Eigenschaften der Verbindungen am besten reproduzieren kann. Dabei gilt es vor allem abzuwägen, ob man zugunsten der Richtigkeit des Ergebnisses auf eine reine ab initio Rechnung verzichtet und sich *semi-empirischer* Parameter bedient, wie es z.B. im Falle von LDA/GGA+U für den Parameter U_{eff} notwendig ist. Man kann nämlich auf diese Weise im Prinzip sehr unterschiedliche Ergebnisse erzielen, bezahlt diese Freiheit jedoch mit der Einführung eines freien Parameters. Auf der anderen Seite müssen einfach gewisse grundlegende qualitative Eigenschaften des Systems durch eine Rechnung richtig wiedergegeben werden können. Für die untersuchten Verbindungen haben magnetische Momente, die nicht allzu weit vom Experiment abweichen, das Vorhandensein der für die CO-Modifikation charakteristischen Ladungstrennung sowie vor allem die korrekte Vorhersage, ob die Verbindung ein Leiter oder ein Isolator ist, hervorragende Bedeutung.

6.2.1 Die CO-Struktur

Zuerst wurde eine SCF-Rechnung mit *LDA* und *GGA* durchgeführt, da sie nach wie vor die zentrale Rolle unter den DFT-Funktionalen einnehmen und für viele Anwendungen sehr gute Ergebnisse liefern. Als GGA-Funktional wurde dabei *PBE96* ([12]) ausgewählt, für LDA kam *LSDA* zum Einsatz. Das Ergebnis war ernüchternd: beide Rechnungen sagen ein metallisches Verhalten der Verbindung voraus, das heißt sie weisen im Widerspruch zum Experiment keine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband auf. Dieses Ergebnis ist in der Abbildung 6.1 (Seite 51) dokumentiert, die die mit GGA berechnete Bandstruktur der Verbindung zeigt. In Abbildung 6.2 (Seite 51) ist auch die erhaltene Gesamtzustandsdichte der GGA-Rechnung abgebildet. Man sieht deutlich, daß die Bänder, die an der Fermi-Energie liegen, diese kreuzen und so metallisches Verhalten erzeugen.

Darüber hinaus waren auch die mit *GGA* berechneten magnetischen Momente der Eisenatome weit von den mit Mößbauerspektroskopie bzw. Neutronenbeugung gemessenen experimentellen Werten entfernt. In der Tabelle 6.3 (Seite 50) ist ein Vergleich einiger berechneter Werte mit den experimentellen Ergebnissen aufgeführt. Die gemessenen Werte wurden dabei den diversen Arbeiten von Woodward und Karen ([29], [38]) entnommen. Für die magnetischen Momente standen nur Daten für $\text{TbBaFe}_2\text{O}_5$ zur Verfügung, für YBaFe_2O_5 ist hingegen bis dato nur ein *gemitteltes* Moment der Eisenatome von $3,82\mu_B$ gemessen worden. Die berechneten Werte entsprechen den Werten *innerhalb* der Atomkugeln.

Entscheidend für die Beschreibung der CO-Struktur ist das Auftreten eines signifikanten

Tabelle 6.3: Vergleich von experimentellen und berechneten Werten der CO-Struktur

Größe	Experiment	LDA	GGA	GGA+U	Hybrid
		innerhalb der Atomkugeln			
Magnetisches Moment Fe ²⁺	3,65	3,05	3,02	3,49	3,47
Magnetisches Moment Fe ³⁺	4,15	3,15	3,38	4,14	4,14
Ladung Fe ²⁺ (atomic spheres)	—	23,65	23,67	23,69	23,62
Ladung Fe ³⁺ (atomic spheres)	—	23,66	23,63	23,46	23,42

Ladungsunterschiedes zwischen den Eisenatomen als Zeichen einer vorherrschenden Ladungstrennung. Eine vollständige Trennung der Ladung in zwei- und dreiwertige Ionen ist für eine DFT-Rechnung allgemein nicht zu erwarten. Mit LDA und GGA erhielt man jedoch nur einen minimalen Unterschied in der Ladung der Eisenatome.

Da LDA und GGA weder in der Lage waren, das isolierende Verhalten noch die magnetischen Momente der Verbindungen korrekt wiederzugeben, war schon bald klar, daß zusätzliche Parameter notwendig waren, um eine bessere Beschreibung der Verbindung zu erhalten. Aus diesem Grund wurde zunächst *GGA+U* gewählt. Diese Methode führt für ausgewählte Atome ein orbitalabhängiges Feld ein, mit dessen Hilfe man eine Aufspaltung der d-Zustände der Eisenatome erhält (für Details siehe Abschnitt 2.2.3.6, Seite 17). Auf diese Weise kann auch die Ladungstrennung zwischen den Eisenatomen besser beschrieben werden, die etwa bei 0,2e liegt.

Im Gegenzug wurde aber versucht, den Makel dieser Methode zu beheben, indem man den prinzipiell frei wählbaren Parameter U_{eff} , durch gezielte Rechnungen zumindest abzuschätzen versucht. Dies ist der Gegenstand des Abschnittes 6.3 ab Seite 54. Wendet man GGA+U auf die CO-Modifikation an, so erhält man das richtige, isolierende Verhalten, wie die Bandstruktur und die Zustandsdichte in den Abbildungen 6.3 (Seite 52) und 6.4 (Seite 52) zeigen (die Berechnung wurde mit einem U_{eff} von 7eV durchgeführt).

Darüberhinaus erhält man auf diese Weise auch deutlich bessere magnetische Momente auf den einzelnen Eisenatomen sowie einen signifikanten Unterschied der Gesamtladungen der verschiedenen Eisenatome. Über die genauen Werte gibt wieder Tabelle 6.3 Aufschluss.

Als letzter Schritt wurde zum Vergleich noch eine Berechnung mit einer *Hybrid-Methode* durchgeführt. Diese Methode wurde erst kürzlich in WIEN2k implementiert. Dabei werden die Hartree-Fock Methode und die DFT gemischt (die Einzelheiten sind in Kapitel 2.2.3.6 ab Seite 18 erläutert). Der Mischkoeffizient α ist frei wählbar. Die erhaltenen Ergebnisse ähneln denen der GGA+U-Methode; auch hier sind die Einzelheiten der Tabelle 6.3 zu entnehmen. Auch hier nehmen die Momente mit steigendem α zu.

6 Praktischer Teil

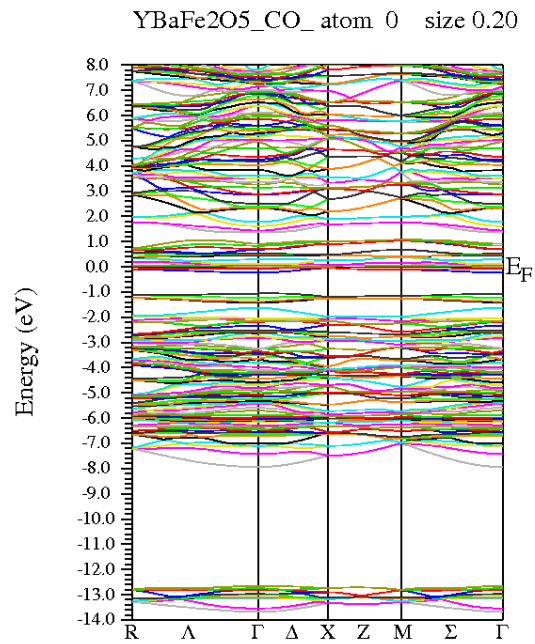


Abbildung 6.1: Bandstruktur CO-Struktur mit GGA

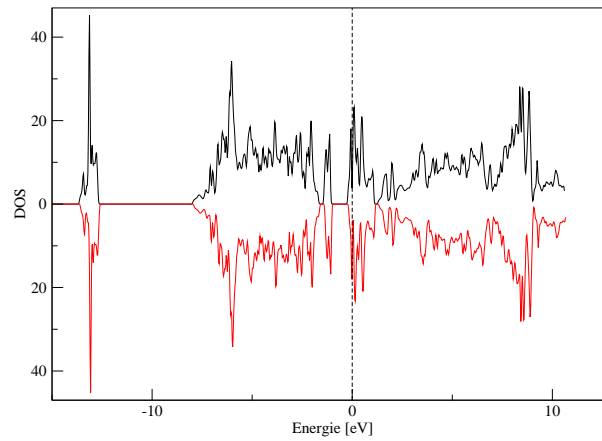


Abbildung 6.2: Zustandsdichte der CO-Struktur mit GGA

6 Praktischer Teil

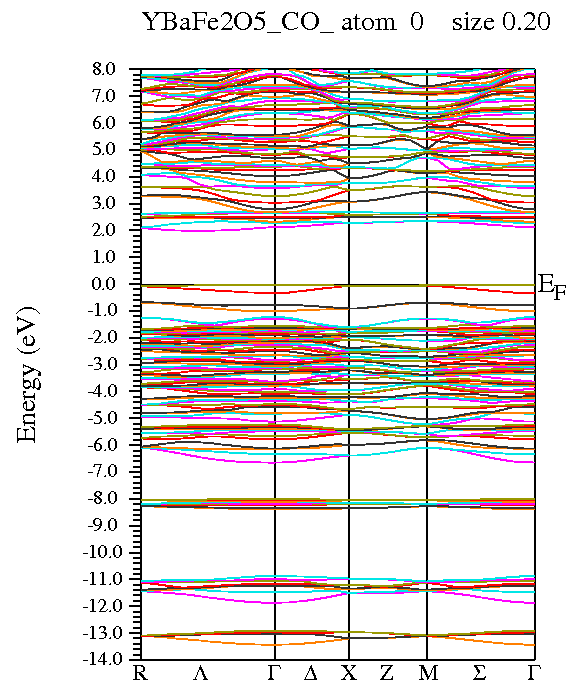


Abbildung 6.3: Bandstruktur der CO-Struktur mit GGA+U

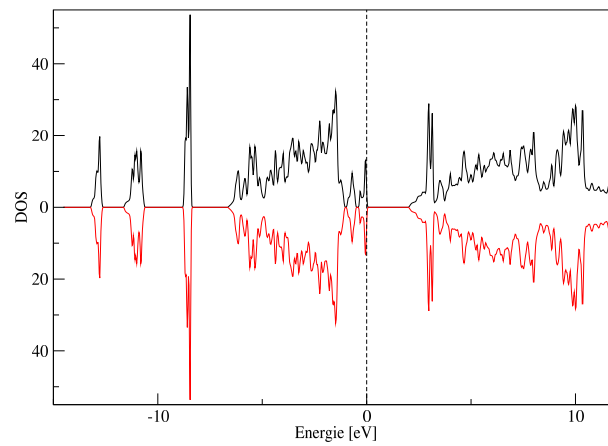


Abbildung 6.4: Zustandsdichte der CO-Struktur mit GGA+U

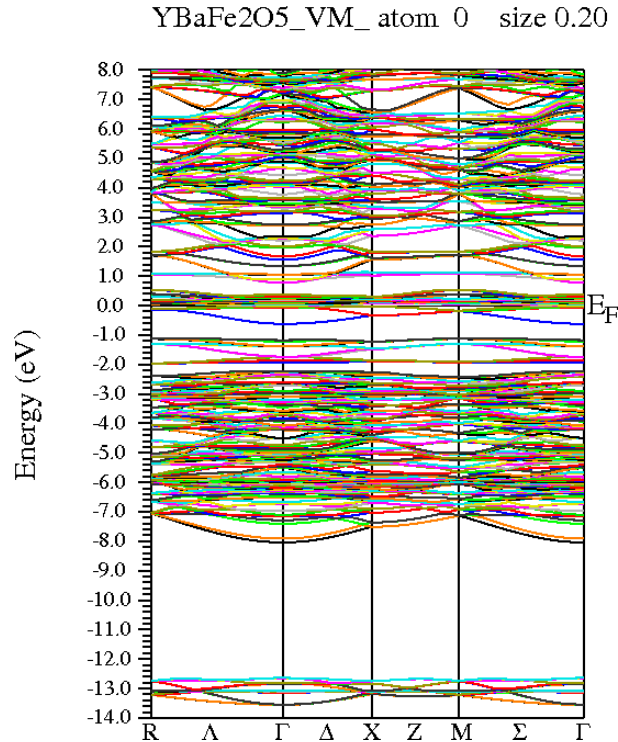


Abbildung 6.5: Bandstruktur der VM-Struktur mit GGA

6.2.2 Die VM-Struktur

Auch bei der VM-Struktur wurden zuerst Rechnungen mit LDA und GGA durchgeführt; die Rechnungen ergaben ebenfalls metallisches Verhalten, wie die Abbildungen 6.5 (Seite 53) und 6.6 (Seite 54) zeigen. Dies widerspricht den experimentellen Ergebnissen für $\text{TbBaFe}_2\text{O}_5$ ([38]), wonach oberhalb der Verwey-Temperatur die Leitfähigkeit ρ zwar sprunghaft zunimmt, aber immer noch im Bereich von $\rho = 10\Omega\text{cm}$, entsprechend einem Halbleiter wie Germanium, liegt. Auch die magnetischen Momente waren weit vom experimentellen Wert (in [38] wurden nur die Momente für die VM-Struktur von $\text{TbBaFe}_2\text{O}_5$ angegeben) entfernt. Ausgehend von diesen Ergebnissen scheint also auch für die VM-Struktur eine Rechnung mit LDA/GGA+U notwendig. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in den Abbildungen 6.7 (Seite 55) und 6.8 (Seite 55) dargestellt. Man sieht die im Vergleich zur CO-Struktur deutlich kleiner gewordene Bandlücke (auch für die VM-Struktur wurde der Parameter $U = 7\text{eV}$ gewählt). Dies deckt sich mit den Resultaten der experimentellen Untersuchungen, wonach die Leitfähigkeit der Struktur oberhalb der Verwey-Temperatur um mehrere Größenordnungen ansteigt.

Die wichtigsten Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 6.4 (Seite 54) zusammengefasst. Das magnetische Moment wurde von den Autoren in [38] durch Parametrisierung

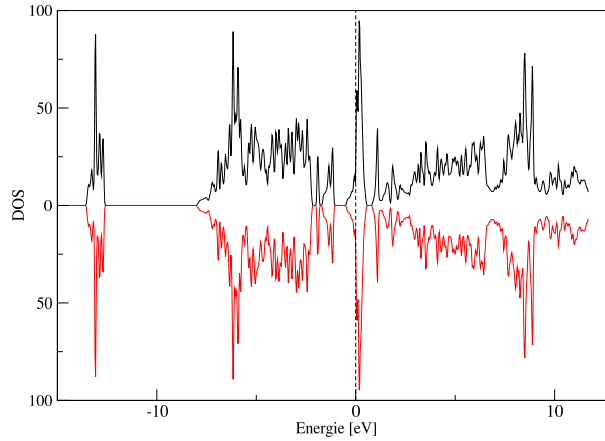


Abbildung 6.6: Zustandsdichte der VM-Struktur mit GGA

Tabelle 6.4: Experimentelle und berechnete Werte der VM-Struktur

Größe	Experiment	LDA	GGA	GGA+U
Magnetisches Moment $\text{Fe}^{2.5+}$ [μ_B]	3,80	3,15	3,34	4,01
Ladung $\text{Fe}^{2.5+}$	—	+2,08	+2,10	+2,23

mit Hilfe einer *Brillouin-Funktion* aus den Daten oberhalb der Verwey-Temperatur für $T = 0K$ extrapoliert.

6.3 Abschätzung von U_{eff} im Rahmen einer LDA+U-Rechnung

Der nächste Schritt bei der Berechnung bestand in der Abschätzung des korrekten Wertes für U_{eff} für beide Modifikationen. Die LDA/GGA+U-Methode wurde bereits im Einleitungsteil (siehe Kapitel 2.2.3.6, Seite 17) ausführlich beschrieben – deswegen wird hier nur auf den praktischen Ablauf der Abschätzung von U_{eff} eingegangen, der aus folgenden zwei Teilen bestand:

1. Eine grobe Abschätzung des Wertes für U_{eff} anhand experimenteller Werte
2. Der Versuch, U_{eff} mithilfe einer constrained-electron Methode zu ermitteln

Wie schon im Einleitungsteil zur Quantenphysik beschrieben, kann U_{eff} als derjenige Energiebeitrag aufgefasst werden, der beim Platzieren zweier Elektronen an die gleiche Stelle zusätzlich zur klassischen Coulomb-Abstoßung aufgrund der Austauschwechsel-

6 Praktischer Teil

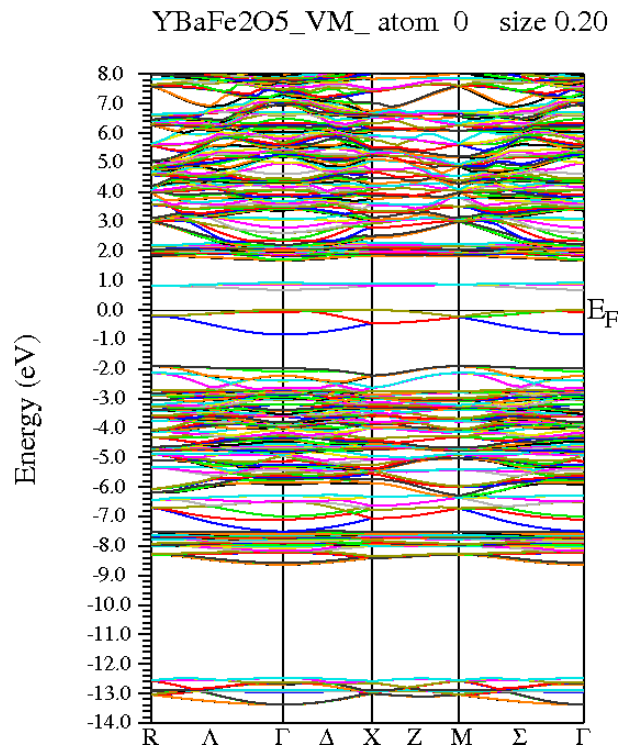


Abbildung 6.7: Bandstruktur der VM-Struktur mit GGA+U

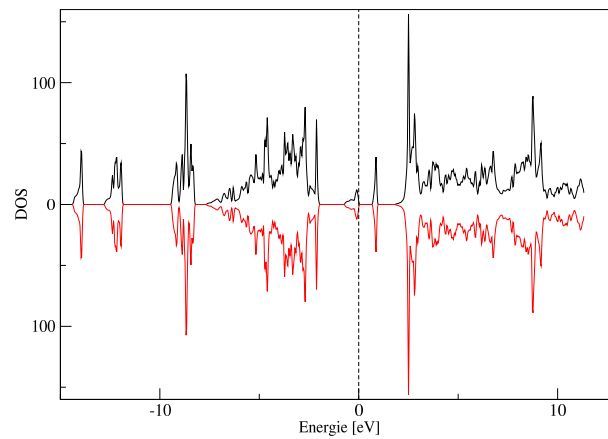


Abbildung 6.8: Zustandsdichte der VM-Struktur mit GGA+U

Tabelle 6.5: Abhängigkeit einiger Werte von U_{eff}

Wert	U_{eff} [eV]							
	CO				VM			
	5	6	7	8	5	6	7	8
magn. Moment Fe1 & Fe2	4.01	4.09	4.14	4.20	3.89	3.97	4.01	4.00
magn. Moment Fe3 & Fe4	3.41	3.46	3.49	3.52				
Ladung Fe1 & Fe2	23.50	23.47	23.46	23.44	23.79	23.78	23.77	23.76
Ladung Fe3 & Fe4	23.69	23.69	23.69	23.70				

wirkung auftritt. Es ist also von besonderem Interesse, wie empfindlich die relevanten Ergebnisse der SCF-Rechnung von der Wahl dieses Parameters sind.

6.3.1 Abschätzung von U_{eff} anhand von experimentellen Daten

Der erste Schritt zur Auffindung von U_{eff} bestand im einfachen *Ausprobieren* verschiedener Werte und dem Vergleich von berechneten Größen mit den experimentellen Werten, um die Empfindlichkeit der Werte von der Größe von U_{eff} unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit festzustellen. Zu den beobachteten Größen gehören unter anderem das magnetische Moment, der Ladungsunterschied zwischen den Eisenatomen, die Größe der auftretenden Bandlücke und die Parameter, die aus Mößbauer-Experimenten gewonnen werden können (diese Ergebnisse sind in Abschnitt 6.11 ab Seite 88 gesondert dokumentiert).

In der Tabelle 6.5 (Seite 56) ist die erhaltene Abhängigkeit von einigen berechneten Parametern von der Größe von U_{eff} aufgelistet. Man kann daraus gut erkennen, daß die Werte *nicht* sehr stark von der Größe von U_{eff} abhängen. Auch die Ergebnisse der Mößbauer-Parameter zeigen nur eine geringe Abhängigkeit von U_{eff} .

Aus diesen Ergebnissen läßt sich zumindest erkennen, daß zur bestmöglichen Beschreibung der CO-Struktur mit WIEN2k ein *hoher* Wert von U_{eff} notwendig ist, da die charakteristische Ladungstrennung mit steigendem U_{eff} zunimmt. Für die CO-Struktur kann daher unter Berücksichtigung des magnetischen Momentes ein Wert zwischen 7 und 8eV empfohlen werden. Für die VM-Modifikationen ist der empfehlenswerte Wert von U_{eff} tiefer anzusiedeln: er liegt bei etwa 5-6eV.

6.3.2 Abschätzung von U_{eff} mit einer constrained-electron Methode

Im nächsten Schritt wurde eine alternative Methode zur Ermittlung von U_{eff} durchgeführt: die Berechnung der Struktur unter Variation der Besetzungen der d-Orbitale.

6 Praktischer Teil

Diese Methode folgt den Angaben von Madsen [17]. Jedoch muß gleich zu Beginn gesagt werden, daß der Autor selbst darauf hinweist, daß die Methode eher als Abschätzungs- denn als Berechnungsmethode für die Größe von U_{eff} anzusehen ist, da die Ergebnisse meist nicht näher als 10-20% an den richtigen Wert herankommen.

Eigentlich wird mit der Methode das Coulomb-Integral F_0^{eff} berechnet. Als erster Schritt wird dazu zuerst eine Superzelle konstruiert, um die Atomposition, die in der elektronischen Konfiguration modifiziert werden, getrennt voneinander behandeln zu können. Im Falle der untersuchten Verbindung konnte als Struktur die bereits beschriebene magnetische $1 \times 2 \times 1$ -Superzelle der CO-Struktur bzw. die $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle der VM-Struktur herangezogen werden, jedoch wurde die Symmetrie weiter abgesenkt, so daß jedes der acht bzw. sechzehn Eisenatome der Zellen getrennt voneinander modifiziert werden konnte. Nur ein Eisenatom der Zellen wurde dann jeweils zur Abschätzung von U_{eff} herangezogen. Zu diesem Zweck wurden eine bestimmte Anzahl von d-Elektronen dieses Eisenatoms aus der Valenzschale entfernt und in der Rechnung als kernnahe Elektronen behandelt. Dann wurde dieser Vorgang noch einmal mit einer anderen Besetzungsverteilung wiederholt, die einer bestimmten Verteilungsregel folgt. Da die bisherigen Erkenntnisse aus den experimentellen Untersuchungen eindeutig darauf hinwiesen, daß die Eisenatome in *high spin* Konfigurationen vorliegen, wurde *nicht* der üblichen Elektronenverteilungsregel von Anisimov ([16]) gefolgt, nach der die Elektronen folgendermaßen auf spin-up und spin-down aufgeteilt werden sollen:

$$\left(\frac{n+1}{2}\right), \left(\frac{n}{2}\right) \tag{6.1}$$

$$\left(\frac{n+1}{2}\right), \left(\frac{n}{2} - 1\right) \tag{6.2}$$

Stattdessen wurden die Elektronen ihrer Konfiguration entsprechend auf die spin-up und spin-down Beiträge aufgeteilt. Für ein Fe^{3+} (d^5 -high-spin Konfiguration) waren 5.5 bzw. 4.5 Elektronen zu verteilen, für ein Fe^{2+} (d^6 -high-spin) 6.5 bzw. 5.5 Elektronen. Natürlich muß zusätzlich die Gesamtladung der Valenzschale in der .in2-Datei entsprechend angepasst werden, um die Ladungsneutralität weiterhin zu gewährleisten. In der Tabelle 6.6 (Seite 58) sind die daraus resultierenden spin-up bzw. spin-down Verteilungen der Eisenatome beschrieben.

F_0^{eff} kann dann nach der Durchführung der jeweiligen Rechnungen mit folgender Formel berechnet werden, die aus der je nach Besetzung veränderten Lage der 3d-Eigenwerte die gesuchte Größe F_0^{eff} berechnet. Es muß dabei natürlich auch die auftretende Änderung der Fermi-Energie durch die geänderte Elektronenzahl berücksichtigt werden:

6 Praktischer Teil

Tabelle 6.6: Elektronenverteilung der Eisenatome

Spezies	$+\frac{1}{2}e$			$-\frac{1}{2}e$		
	Elektronen	up	down	Elektronen	up	down
Fe ²⁺	6.5	5	1.5	5.5	5	0.5
Fe ³⁺	5.5	5	0.5	4.5	4	0.5
Fe ^{2.5+}	6	5	1	5	5	0

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Abschätzung von U

	Eisenspezies	F_0^{eff} [Ry]	F_0^{eff} [eV]
CO	Fe ³⁺	0,55	7,52
	Fe ²⁺	0,53	7,22
VM	Fe ^{2.5+}	0,48	6,58

$$F_0^{eff} = \varepsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) - \varepsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - \varepsilon_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) + \varepsilon_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) \quad (6.3)$$

In der obigen Formel entspricht ε_F der Fermi-Energie der beiden verschiedenen Besetzungszustände und $\varepsilon_{3d\uparrow}$ ist der jeweilige spin-up-Eigenwert für das 3d Orbital. Dieser kann aus dem SCF-File durch Bildung eines gewichteten Mittelwertes der d-Orbitale mit unterschiedlicher relativistischer Quantenzahl κ berechnet werden. Auf diese Weise erhält man für F_0^{eff} die Werte, die in Tabelle 6.7 (Seite 58) für die CO- und die VM-Struktur aufgeführt sind.

Nach den Angaben von [17] und [16] ist es möglich, das so erhaltene F_0^{eff} als ein $U_{eff} = U - J$ zu verwenden; J wird dabei gleich 0 gewählt. Man sieht also, daß die berechneten Werte für U_{eff} für die CO-Struktur in dem Bereich liegen, der bereits durch den Vergleich mit experimentellen Werten abgeschätzt wurde (6 - 8eV). Für die VM-Struktur wird ein höherer Wert erhalten als die empirische Abschätzung ergeben hat. Eine genauere Abschätzung ist mit dieser Methode nicht möglich und auch nicht sinnvoll.

6.4 Versuch einer Geometrieoptimierung der Strukturen

Das Programm WIEN2k bietet die Möglichkeit, für eine vorgegebene Struktur eine *Geometrieoptimierung* durchzuführen. Das bedeutet, daß die freien, also nicht durch Symmetrie festgelegten Koordinaten der Atompositionen solange variiert werden, bis der Zu-

Tabelle 6.8: Geometrieoptimierung der CO-Struktur mit GGA

Position	experimentell			optimiert		
	x	y	z	x	y	z
Fe1	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.2542	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.2574
Fe3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.2695	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.2667
O1	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0030	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0022
O3	$\frac{1}{4}$	0	0.3213	$\frac{1}{4}$	0	0.3187
O4	$\frac{3}{4}$	0	0.3132	$\frac{1}{4}$	0	0.3133
O5	0.0098	$\frac{3}{4}$	0.3119	0.0062	$\frac{3}{4}$	0.3101

stand tiefstmöglicher Energie durch Minimierung der auf die Atome wirkenden Kräfte erreicht worden ist. WIEN2k bietet dafür mehrere verschiedene Algorithmen an (z.B. PORT, NEWT und NEW1). Zusätzlich können auch die Gitterparameter selbst variiert werden, so daß man sowohl das Zellvolumen als auch, wenn es die Symmetrie des Kristallsystems zulässt, das Verhältnis der Gitterparameter zueinander auf den Zustand niedrigster Energie bringen kann. Dazu werden mehrere Struktur-Dateien generiert und mit jeder von ihnen jeweils eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Um eine Bewegung der Atompositionen in der Elementarzelle zu ermöglichen, ist es notwendig, die Kugelradien der LAPW-Methode entsprechend zu verkleinern, um zu verhindern, daß diese überlappen. Dadurch wird aber auch die Rechenzeit verlängert.

6.4.1 Geometrieoptimierung mit GGA

Zuerst wurde untersucht, welchen Veränderungen die Strukturen bei einer Geometrieoptimierung mit GGA unterworfen sind.

6.4.1.1 Die CO-Struktur

Dazu wurde die CO-Struktur mit GGA und dem Programm *mini* berechnet. Dieses Programm, das Teil von WIEN2k ist, führt eine Reihe von Veränderungen der Atompositionen durch, bis die Kräfte auf den Atomen unter ein frei zu wählendes Konvergenzkriterium (in diesem Fall: $1 \frac{mRy}{a.u.}$) gesunken sind. Für die Grundstruktur wurden die experimentellen Werte verwendet, wie sie in Kapitel 4 (Seite 30) angegeben sind. Es wurden nur die internen Koordinaten optimiert, auf eine Veränderung der Gitterparameter wurde hingegen verzichtet. In der Tabelle 6.8 (Seite 59) sind die Resultate der Geometrieoptimierung mit GGA angegeben. Es sind nur die Atome angegeben, deren Koordinaten nicht durch die Symmetrie festgelegt sind.

Tabelle 6.9: Eisen-Sauerstoff-Bindungslängen in der optimierten CO-Struktur

Bindung	Länge [Å]	Veränderung [%]
Fe1 – O1	1.955	+3,33
Fe1 – O4 (O2b)	1.965	-0,25
Fe1 – O5 (O3)	1.997	+1,06
Fe3 (Fe2) – O1	1.991	-2,97
Fe3 – O3 (O2a)	1.959	+0,05
Fe3 – O5	2.082	-1,28

Durch die Geometrieoptimierung mit GGA verschwinden teilweise die ungleichen Bindungslängen zwischen Eisen und Sauerstoff. Vor allem wird die apikale Bindung zwischen Eisen und Sauerstoff an die äquatorialen Bindungen angeglichen. GGA versucht offenbar (fälschlicherweise), die beiden ladungsgetrennten Eisenatome gleich zu behandeln. Dies drückt sich bereits in dem kaum vorhandenen Ladungsunterschied aus, der durch eine Rechnung mit GGA erhalten wird. In der Tabelle 6.9 (Seite 60) sind die optimierten Eisen-Sauerstoff-Bindungslängen der CO-Struktur aufgeführt (die Angaben in Klammern entsprechen den Positionen in der kristallographischen Elementarzelle, wie sie in Tabelle 4.1 auf Seite 34 angegeben sind).

Die apikalen Bindungen zwischen Fe1 bzw. Fe3 und O1 verändern sich während der Geometrieoptimierung stark. Die Bindung zwischen dem dreiwertigen Fe1 und O1 verlängert sich, die Bindung zwischen dem zweiwertigen Fe3 und O1 nimmt natürlich in entsprechendem Ausmaß ab, da diese Veränderungen gekoppelt sind. Bemerkenswert ist vor allem die dadurch entstandene starke Annäherung der beiden Bindungslängen aneinander. Ebenfalls sehr stark ausgeprägt ist die Veränderung der Bindungslängen in Richtung der x-Achse: auch hier gleichen sich die ursprünglich stark voneinander abweichenden Bindungslängen Fe1 – O5 und Fe3 – O5 einander an. Die Bindungslängen in y-Richtung verändern sich hingegen kaum, da in dieser Richtung gleichwertige Eisenionen aufeinander folgen, also kein Ladungsausgleich stattfindet.

6.4.1.2 Die VM-Struktur

Auch für die VM-Struktur wurde mit Hilfe von GGA eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6.10 (Seite 61) zusammengefasst (die symmetrieäquivalenten Positionen sind nicht angegeben).

Bei der VM-Struktur sind die durch die Geometrieoptimierung entstandenen Änderungen weitaus geringer als bei der CO-Struktur. Die einzige halbwegs signifikante Änderung betrifft die apikale Sauerstoff-Eisenbindung (Fe – O1/O4): ihre Länge wächst von 2,000 auf 2,036 Å (also um rund 2%).

Tabelle 6.10: Geometrieoptimierung der VM-Struktur mit GGA

Position	experimentell			optimiert		
	x	y	z	x	y	z
Fe	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1321	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1345
O1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0			unverändert
O2		$\frac{3}{4}$				
O3		$\frac{1}{4}$				
O4		$\frac{3}{4}$				
O5	0	$\frac{1}{4}$	0,1570	0	$\frac{1}{4}$	0,1560
O6		$\frac{3}{4}$				
O7		$\frac{1}{4}$				
O8		$\frac{3}{4}$				
O9	$\frac{3}{4}$	0	0,1563	$\frac{3}{4}$	0	0,1556
O10						
O11						
O12						

6.4.2 Versuch einer Geometrieoptimierung mit GGA+U

Das Problem, das den Versuch einer systematischen Geometrieoptimierung dieser Strukturen mit LDA/GGA+U verhindert, ist die noch nicht implementierte Berücksichtigung der Kräfte bei der Berechnung mit Hilfe von LDA/GGA+U in WIEN2k. Aus diesem Grund wurde zunächst versucht, über den *Umweg* einer GGA-Rechnung die Struktur zu optimieren und dann mit dieser optimierten Struktur weiterzurechnen, in der Hoffnung, auch auf diese Weise auch für GGA+U eine günstigere Geometrie zu erhalten. Da GGA aber, wie oben erwähnt, die Eisenatome eher einander angleicht, erzielt man leider auf diesem Weg kein Energieminimum im Rahmen einer LDA/GGA+U-Rechnung. Da die manuelle Optimierung der Struktur, d.h. das Ausprobieren verschiedener Werte für die einzelnen freien Atompositionen aufgrund der Anzahl freier Parameter, keine sinnvolle Alternative darstellte, wurde zuerst versucht, durch kleine Änderungen der Positionen eine niedrigere Gesamtenergie zu erreichen. Schließlich wurde jedoch auf die manuelle Optimierung der Struktur im Rahmen dieser Diplomarbeit *verzichtet*, da die Ergebnisse dieser Versuche nicht von Erfolg gekrönt waren. Das ist besonders schade, wäre doch die Klärung der Frage von besonderem Interesse gewesen, ob LDA/GGA+U in der Lage ist, die in [29] erwähnte Eigenschaft nachzuweisen, daß die verwendete CO-Struktur nur zu etwa 90% einem vollständigem ladungstrenntem Zustand entspricht. In einem solchen Fall wäre für die Koordinationssphären der beiden Eisenatome in der CO-Struktur eine noch unterschiedlichere Geometrie zu erwarten gewesen.

6.5 Berechnung und Interpretation der Zustandsdichte

In diesem Teil der Untersuchung wurde auf die wichtige Frage eingegangen, welche Änderungen in der chemischen Struktur im Verlauf des Verwey-Überganges auftreten. Dafür wurde auf das Instrument der *Zustandsdichte* zurückgegriffen, das diese Änderung gut sichtbar macht. Vor allem der Bereich an der Fermi-Energie, die den Übergang zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen markiert, ist dabei von entscheidender Bedeutung.

6.5.1 Einführung in die Zustandsdichte

Die Zustandsdichte gibt die Dichte der Zustände innerhalb eines Energieintervalls $[E, E + dE]$ an. Allgemein definiert wird die differentielle Zustandsdichte $D(E)$ durch folgende Gleichung:

$$D(E) = 2 \frac{d}{dE} \left(\frac{N(E)}{V} \right) \quad (6.4)$$

Dabei ist $N(E)$ die integrale Anzahl der Zustände bis zur Energie E und V das Zellvolumen des Kristalls. Der Vorfaktor 2 ist wegen der zwei möglichen Spinzustände der Elektronen notwendig. Mit der Zustandsdichte ist es möglich, das Konzept, das die *Molekülorbital-Theorie* für Moleküle bietet, prinzipiell auf Festkörper zu übertragen und mit ihrer Hilfe die Bindungsverhältnisse in einem Festkörper besser zu verstehen.

6.5.2 Berechnung der Zustandsdichte mit WIEN2k

Um mit WIEN2k für eine Verbindung die Zustandsdichte berechnen zu können, muß zuerst eine konvergierte SCF-Rechnung vorliegen. Anschließend können mit dem Programm LAPW2 (unter Verwendung der Option -qtl) die Besetzungszahlen für die einzelnen Orbitale bei jedem Energieeigenwert berechnet werden. Die eigentliche Berechnung der kontinuierlichen Zustandsdichte erfolgt dann mit dem Programm *tetra*, das auf der *Tetraedermethode* von Blöchl [39] basiert. Da die Berechnung der Wellenfunktionen nur an einer endlichen Anzahl von k-Punkten erfolgt, muß man eine effiziente Methode finden, die die dazwischen liegenden Werte bestmöglich und dabei effizient interpoliert. Bei der verwendeten Tetraedermethode wird der irreduzible Teil der Brillouinzone in Tetraeder unterteilt und die Eigenwerte an den Ecken der Tetraeder (an den k-Punkten) berechnet. Dann wird zwischen den Punkten linear interpoliert und schließlich analytisch integriert. Auf diese Weise erhält man eine *kontinuierliche* Form der Zustandsdichte. Die

Tabelle 6.11: In der CO-Struktur auftretende Rotationsmatrizen

Atomposition	lokale Rotationsmatrix	global	lokal
Ba & Y	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	x	y
O3 & O4	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	x	z
O5 & O6	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	y	z

Güte dieser Interpolation hängt natürlich stark von der Zahl an verwendeten k-Punkten ab. Für Moleküle, deren Bänder eine geringe Dispersion aufweisen, also einen flachen Verlauf und starke Lokalisierung zeigen, reicht bereits eine kleine Anzahl von k-Punkten. Das untersuchte YBaFe_2O_5 hat sehr stark lokalisierte d-Bänder, deshalb konnte mit der für die SCF-Rechnung verwendeten Anzahl von k-Punkten auch die Zustandsdichte zufriedenstellend berechnet werden.

6.5.3 Die lokale Rotationsmatrix

Wichtig für die Interpretation der Zustandsdichte ist die Beachtung der *lokalen Rotationsmatrix* der Atome. Sie beschreibt die Lage des *lokalen* Koordinatensystems eines Atoms im Verhältnis zum *globalen*. Ist die Rotationsmatrix verschieden von der Einheitsmatrix, so sind die Orbitale des Atoms im Verhältnis zum globalen Koordinatensystem entsprechend *verdreht*. Im Extremfall können die Orbitale sogar zwischen den Achsen des globalen Koordinatensystems liegen.

Für die untersuchte CO-Struktur sind die Orbitale aller Eisenatome mit dem globalen Koordinatensystem ausgerichtet, die einiger Sauerstoffatome und die von Barium und Yttrium jedoch nicht. In der Tabelle 6.11 (Seite 63) sind die Rotationsmatrizen und die daraus resultierenden Konsequenzen für die Orbitalgeometrie dieser Atome aufgeführt.

Das heißt also, daß z.B. das p_x -Orbital von O3 eigentlich das p_y -Orbital ist und in der Interpretation berücksichtigt werden muss.

In der VM-Struktur sind alle Barium-, Yttrium- und Eisenatome mit dem globalen Koordinatensystem ausgerichtet, ebenso die Sauerstoffatome O1 bis O4. Die Ausrichtung der restlichen Sauerstoffatome zeigt Tabelle 6.12 (Seite 64).

Tabelle 6.12: In der VM-Struktur auftretende Rotationsmatrizen

Atomposition	lokale Rotationsmatrix	global	lokal
O5 – O8	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	x y z	y z x
O9 – O12	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	x y z	z x y

Tabelle 6.13: Mögliche Bindungen zwischen Eisen- und Sauerstoffatomen

		O1/O2			O3/O4			O5/O6				
		px	py	pz			px	py	pz			
Fe1	σ	–	–	d_{z^2}	O4	$d_{x^2-y^2}$	–	–	O5	–	$d_{x^2-y^2}$	–
	π	d_{xz}	d_{yz}	–		–	d_{yz}	d_{xy}		d_{xz}	–	d_{xy}
Fe2	σ	–	–	d_{z^2}	O4	$d_{x^2-y^2}$	–	–	O6	–	$d_{x^2-y^2}$	–
	π	d_{xz}	d_{yz}	–		–	d_{yz}	d_{xy}		d_{xz}	–	d_{xy}
Fe3	σ	–	–	d_{z^2}	O3	$d_{x^2-y^2}$	–	–	O5	–	$d_{x^2-y^2}$	–
	π	d_{xz}	d_{yz}	–		–	d_{yz}	d_{xy}		d_{xz}	–	d_{xy}
Fe4	σ	–	–	d_{z^2}	O3	$d_{x^2-y^2}$	–	–	O6	–	$d_{x^2-y^2}$	–
	π	d_{xz}	d_{yz}	–		–	d_{yz}	d_{xy}		d_{xz}	–	d_{xy}

6.5.4 Interpretation der Zustandsdichte der CO-Struktur

Der erste Schritt besteht darin, sich einen Überblick über die in der Struktur herrschenden Bindungsverhältnisse zu verschaffen. Für diesen Zweck ist die Zustandsdichte ideal geeignet, da sie die Besetzung der Zustände in Abhängigkeit von der Energie darstellt. So kann man durch Vergleich der partiellen Zustandsdichten verschiedener Atome leicht zeigen, welche Atome mit welchen Orbitalen miteinander chemische Bindungen eingehen, da die Bänder beim Vorliegen einer Bindung bei den gleichen Energiewerten liegen müssen. Durch die oben erwähnte Drehung des lokalen Koordinatensystems bei einigen Sauerstoffatomen ergeben sich Modifikationen bei den bindenden Orbitalen; diese Änderungen sind in Tabelle 6.13 (Seite 64) aufgeführt, die die aus Symmetriebetrachtungen möglichen σ - und π -Bindungen auflistet. Es sind dabei jeweils die Orbitalnamen bezogen auf das *lokale* Koordinatensystem angegeben. Je nach Lage der Orbitale zueinander sind also σ - oder π -Bindungen möglich.

In weiterer Folge ist natürlich interessant, wie die Bindungsverhältnisse in den zentralen FeO_5 -Pyramiden der beiden Strukturen aussehen. Durch die Jahn-Teller-Verzerrung des Koordinationspolyeders kommt es, wie bereits erwähnt, zu einer Aufhebung der Entartung der d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} -Orbitale. Dies daraus resultierenden Veränderungen im Orbi-

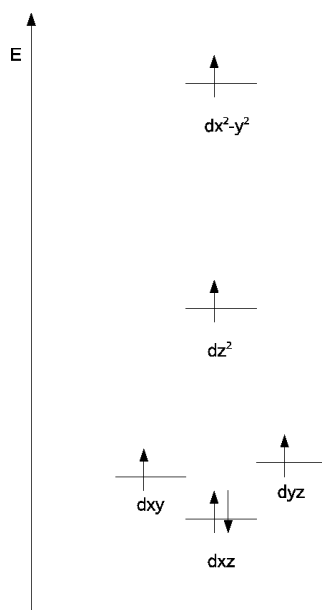


Abbildung 6.9: Aufspaltung der d-Orbitale für d^6 -high spin im quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld

talschema sind jedoch für jede Eisenspezies unterschiedlich und werden deshalb in den folgenden Abschnitten getrennt behandelt.

6.5.4.1 Energetische Lage der d-Orbitale für zweiwertiges Eisen

Im Falle des Fe^{2+} Ions ist das d_{xz} -Orbital, das die niedrigste Energie aufweist, zweifach besetzt. Um dieses Orbital zu stabilisieren, kommt es zu einer Verlängerung der Bindungslängen in der xz -Ebene. Dadurch wird die Koordinationspyramide verzerrt. Von besonderem Interesse bei der Berechnung der Verbindungen ist es nun, die richtige energetische Lage der d-Orbitale der zweiwertigen Eisenatome zu erhalten. Nach den Berechnungen mit einer Extended-Hückel-Methode, die in [29] durchgeführt worden sind, sollte die energetische Abfolge der d-Orbitale für zweiwertiges Eisen in einem quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld durch reine σ -Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen wie in der Abbildung 6.9 (Seite 65) gezeigt aussehen:

Durch eine zusätzliche π -Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen kommt es zu einer weiteren Aufspaltung der Atom- in Molekülorbitale. Aus der Abbildung 6.9 ist jedoch klar, dass die relative Lage der Schwerpunkte der Molekülorbitale im Vergleich zu den Atomorbitalen unverändert bleiben sollte, da ausschließlich gleichartige Eisen-Sauerstoffbindungen vorliegen. Als Ergebnis ist also – bei gleicher Aufspaltung aller

6 Praktischer Teil

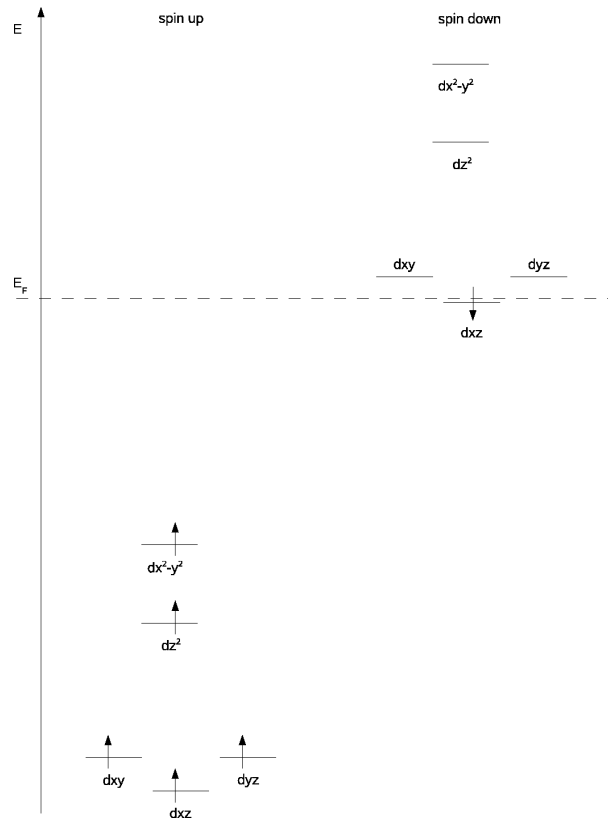


Abbildung 6.10: Aufspaltung der Molekülorbitale für zweiwertiges Eisen

d-Orbitale – in etwa eine energetische Abfolge der d-Orbitale zu erwarten, wie sie die Abbildung 6.10 (Seite 66) zu veranschaulichen sucht. Alle Eisen d-Orbitale bis auf das d_{xz} -Orbital sollten nur einfach besetzt sein, also die Zustände zur Hälfte unter (bindend) und zur Hälfte über (antibindend) der Fermi-Energie haben.

Aus den Teilladungen (QTL-Werte) für alle Orbitale, die durch Ausführen von LAPW2 erhalten wurden, geht nun tatsächlich hervor, daß das d_{xz} -Orbital der zweiwertigen Eisenatome das einzige doppelt besetzte d-Orbital ist. Durch die Aufspaltung ergeben sich zwei jeweils einfach besetzte Molekülorbitale, die damit beide *unterhalb* der Fermi-Energie liegen. Damit hat das d_{xz} -Orbital als einziges auch antibindenden Charakter, alle anderen, einfach besetzten d-Orbitale sind hingegen ausschließlich bindend. Aus diesem Umstand folgt die bereits erwähnte Verzerrung der CO-Struktur in der xz-Achse, was wiederum die soeben veranschaulichte Absenkung des d_{xz} -Orbitals bewirkt. In der Abbildung 6.11 (Seite 67) sind jeweils die spin-up und spin-down Beiträge zu den d-Orbitalen in einer Abbildung zusammengefasst. Man sieht deutlich, daß der Schwerpunkt der Aufspaltung beim d_{xz} -Orbital am tiefsten liegt.

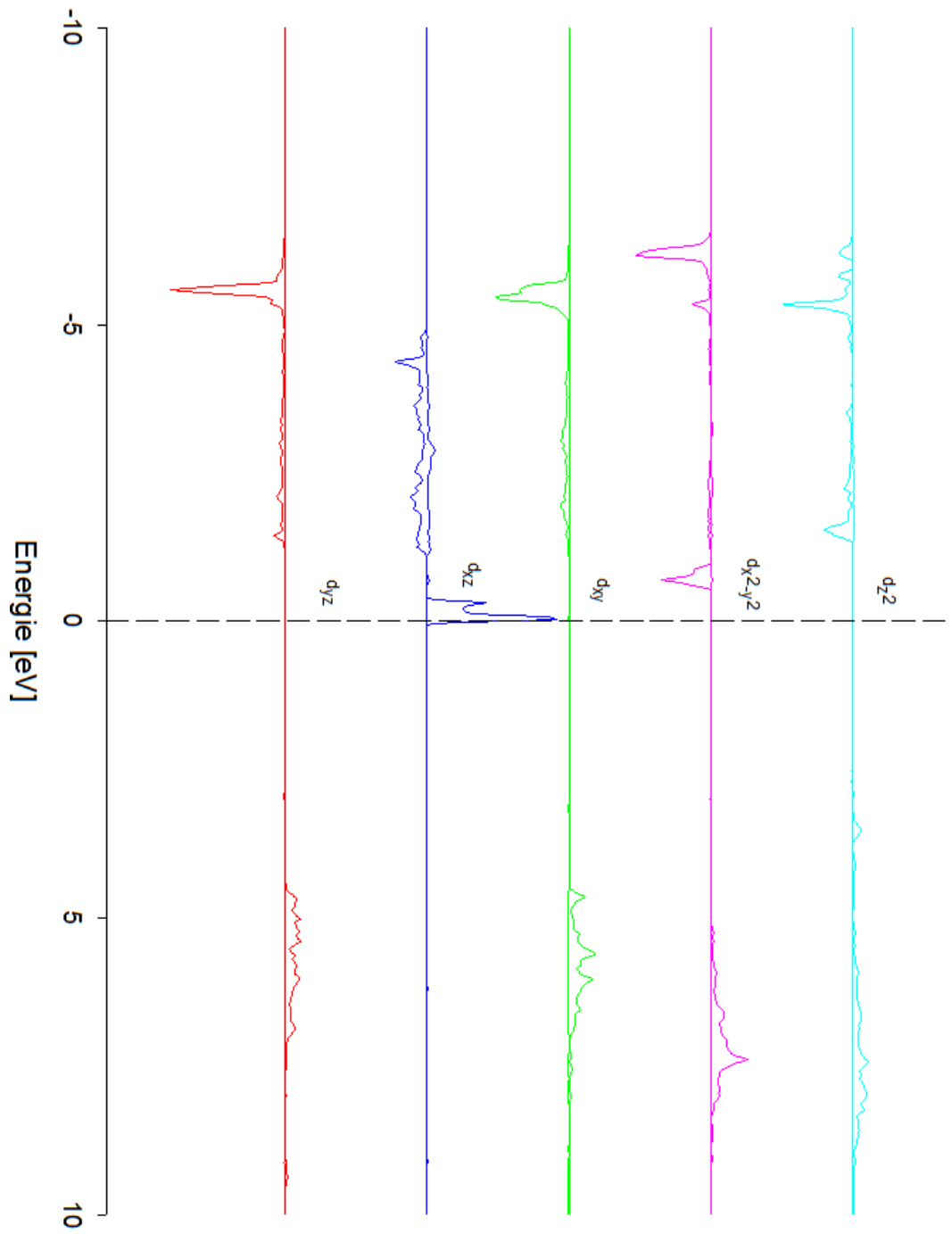


Abbildung 6.11: Zustandsdichten der d-Orbitale für zweiwertiges Eisen

6 Praktischer Teil

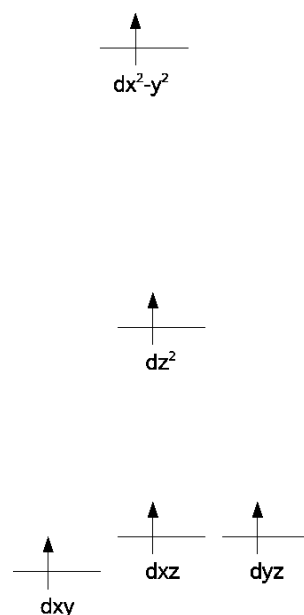


Abbildung 6.12: Aufspaltung der d-Orbitale für d^5 -high spin im quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld

6.5.4.2 Energetische Lage der d-Orbitale für dreiwertiges Eisen

Im nächsten Schritt wurden auch die dreiwertigen Eisenatome bezüglich der Lage der d-Orbitale untersucht. In der Abbildung 6.12 (Seite 68) ist die schematische Lage der d-Orbitale für dreiwertiges Eisen dargestellt, wie sie sich nach der Berechnung mit einer Extended Hückel-Methode ergibt. Berücksichtigt sind zuerst wieder nur die σ -Bindungen. Es ist also drei nahezu entartete d-Orbitale zu erwarten (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) sowie zwei deutlich höher liegende (d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$).

Damit ist unter Einbeziehung der π -Bindungen eine Abfolge der Molekülorbitale zu erwarten, wie sie in Abbildung 6.13 auf Seite 69 illustriert ist.

Die d-Orbitale sind in der d^5 high-spin Konfiguration allesamt einfach besetzt, aber im Gegensatz zur zweiwertigen d^6 -Konfiguration liegt das d_{xy} -Orbital energetisch am tiefsten; der Energieunterschied ist aber minimal, und das Orbitalschema entspricht mehr oder weniger der unverzerrten quadratisch-pyramidalen Konfiguration. Aus den QTL-Werten der SCF-Rechnung folgt tatsächlich für alle Orbitale einfache Besetzung. In der Abbildung 6.14 (Seite 70) sind wieder die spin-up und spin-down Beiträge für alle d-Orbitale dargestellt.

Auch hier stimmt die Lage der Schwerpunkte der Aufspaltung mit der Abfolge der Hückel-

6 Praktischer Teil

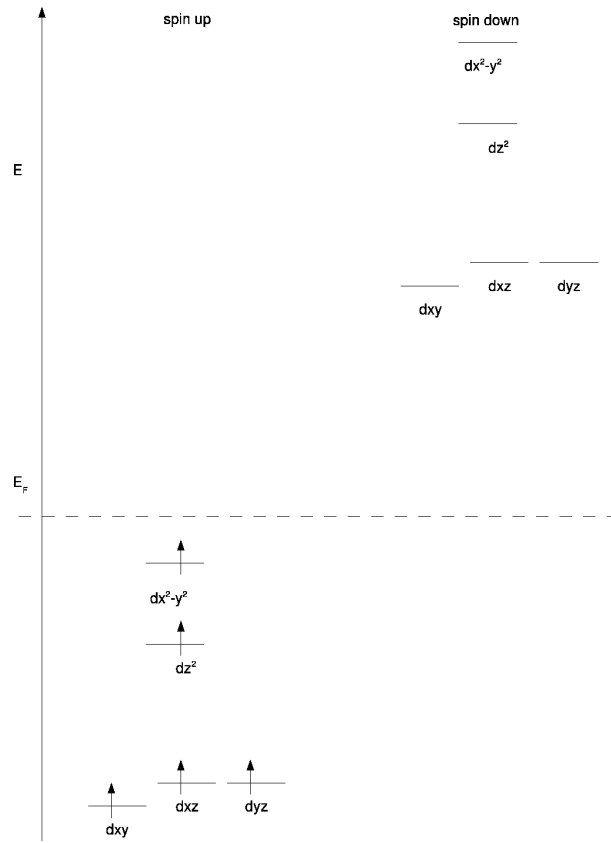


Abbildung 6.13: Aufspaltung der Molekülorbitale für dreiwertiges Eisen

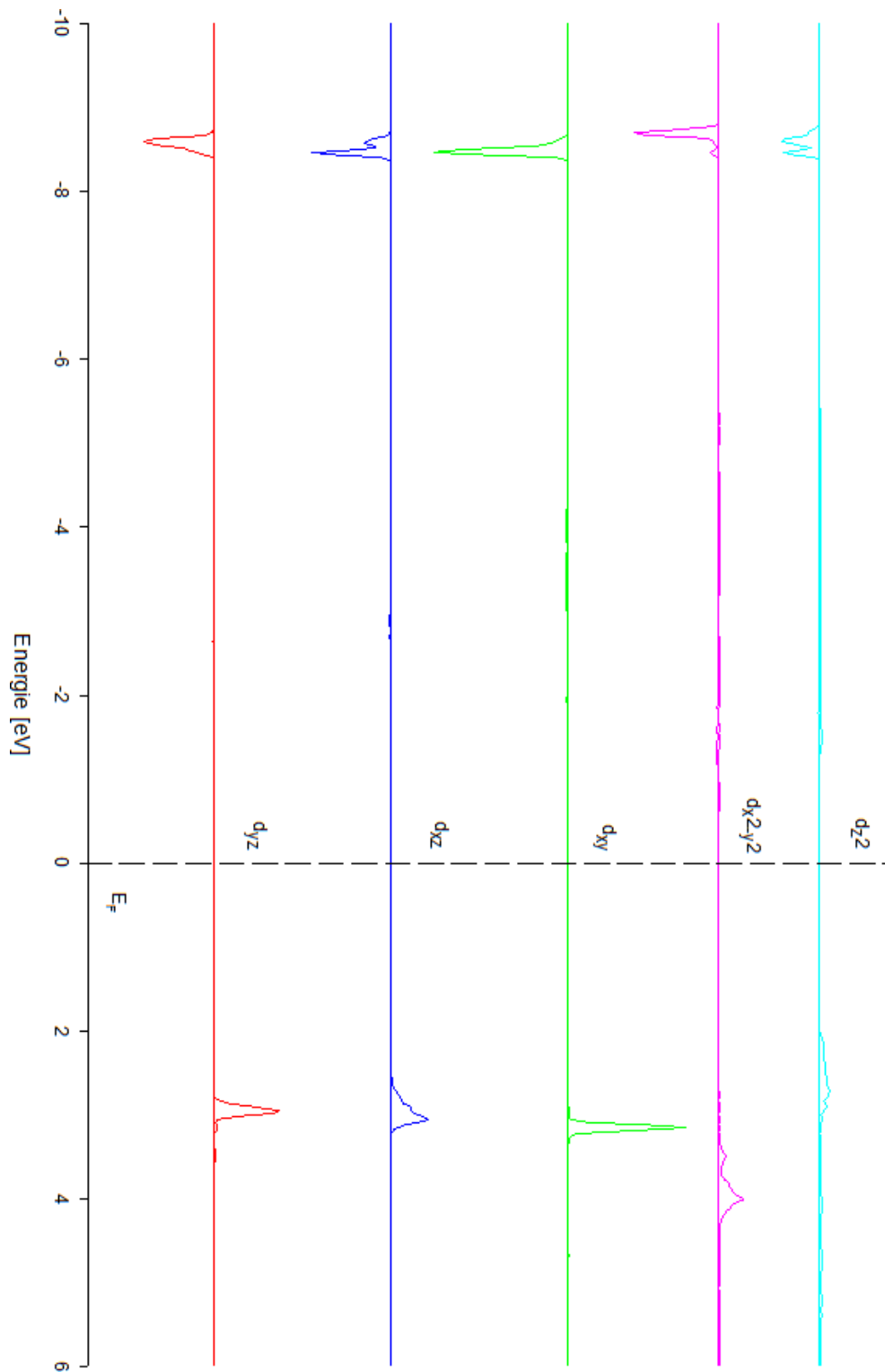


Abbildung 6.14: Zustandsdichten der d-Orbitale für dreiwertiges Eisen

6 Praktischer Teil

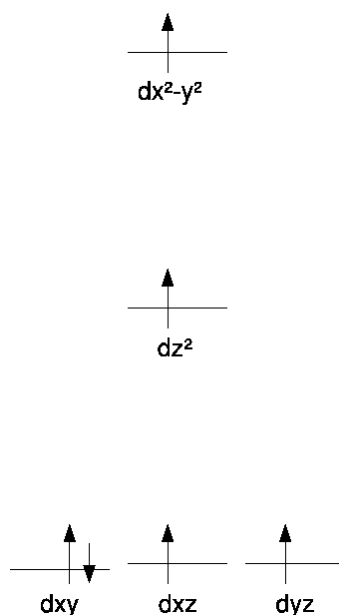


Abbildung 6.15: Das berechnete Orbitalschema für die VM-Struktur

Rechnung qualitativ überein; einzig die relative Absenkung des d_{xy} -Orbitals gegenüber d_{xz} und d_{yz} konnte nicht nachvollzogen werden, da die Energieunterschiede zwischen den Orbitalen zu gering sind.

6.5.5 Interpretation der Zustandsdichte der VM-Struktur

Für die VM-Struktur wird in der zitierten Arbeit ([29]) ebenfalls ein mit der Extended Hückel-Methode berechnetes Orbitalschema angegeben (siehe Abbildung 6.15 auf Seite 71). Demnach sollte eigentlich das einfach besetzte d_{z^2} -Orbital energetisch *oberhalb* der (quasi-)entarteten d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} -Orbitale liegen. Das zusätzliche "halbe" Elektron sollte in einem der drei Orbitale zu finden sein.

In der mit GGA+U durchgeführten SCF-Rechnung ist jedoch das d_{z^2} -Orbital mit dem halben Elektron besetzt. Seine spin-down-Beiträge zur Zustandsdichte liegen an der Fermi-Energie, es stellt damit also das *HOMO* dar. Dieser Umstand kann auf eine starke Absenkung des Orbitals in Folge einer großen Ligandenfeldaufspaltung zurückzuführen sein, so daß das d_{z^2} -Orbital energetisch bereits unterhalb der anderen Orbitale liegt.

Zur Überprüfung der Annahmen wurde auch in diesem Fall die Zustandsdichte aller d-Orbitale berechnet und die spin-up und spin-down Beiträge addiert, wie in der Abbildung 6.16 (Seite 72) zu sehen ist.

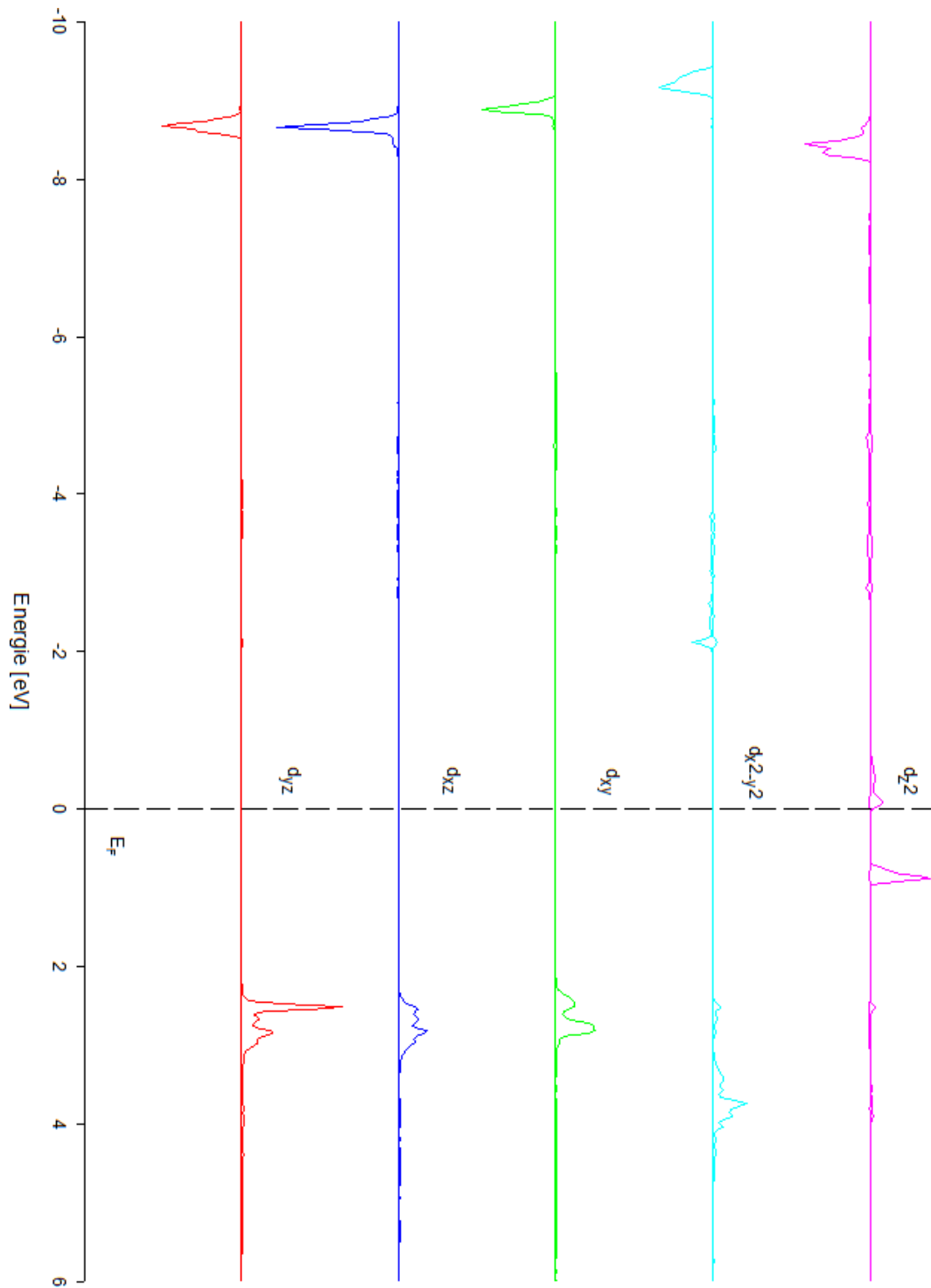


Abbildung 6.16: Zustandsdichten der d-Orbitale für Eisen in der VM-Struktur

Man erkennt aus der Abbildung, daß das d_{z^2} -Orbital als einziges d-Orbital unterhalb der Fermi-Energie auch Zustände aufweist, die von dem zusätzlichen halben Elektron besetzt werden. Alle anderen d-Orbitale sind nur einfach besetzt.

6.6 Berechnung der Elektronendichte

Als nächster Schritt wurde die Elektronendichte für beide Modifikationen der Verbindung berechnet. Diese Methode ist besonders dann nützlich, wenn man den Beitrag einzelner Orbitale zu bestimmten Bindungen verdeutlichen will. Man kann anhand der Form der Elektronendichte leicht erkennen, welche Orbitale an einer Bindung maßgeblich beteiligt sind.

Um die Elektronendichte mit WIEN2k zu berechnen, ist es zuerst notwendig, die semi-core Zustände aus der Darstellung herauszunehmen, da in der Regel nur die Valenzelektronendichte von Interesse ist. Ohne das Wegschneiden der kernnahen Elektronen wären die Valenzzustände aufgrund der in Kernnähe herrschenden hohen Elektronendichte kaum sichtbar. Dies geschieht durch die Wahl einer geeigneten Energie E_{min} in der .in2-Datei, die das untere Limit der noch zu berücksichtigenden Energiebeiträge für die Elektronendichte festlegt.

Wenn man nun den Beitrag einzelner Orbitale zur Elektronendichte darstellen will, ist es mit WIEN2k ebenfalls möglich, den zu berechnenden Energiebereich auch nach oben hin abzugrenzen. Diese Möglichkeit wurde in vorliegendem Fall dazu benutzt, das direkt an der Fermi-Energie (diese liegt bei etwa 0,57Ry) gelegene d_{xz} -Orbital der zweierwertigen Eisenatome der CO-Struktur darzustellen, wie in der Abbildung 6.17 (Seite 74) dargestellt ist. Die graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm *XCrysDen*, das kostenlos und quelloffen erhältlich ist. Dargestellt ist eine Ebene parallel zur xz-Ebene der Elementarzelle, die durch die Eisenatome verläuft (zum Vergleich mit der Struktur siehe Abbildung 4.2(a), Seite 33). Da die Struktur für die Bestimmung der Raumgruppe von WIEN2k in z-Richtung um einen halben Gittervektor verschoben wurde, sind in der dargestellten Ebene die Eisenatome in Richtung der x- und z-Achse jeweils von Sauerstoffatomen umgeben. Zwischen den Eisenatomen verläuft die Bariumschicht. Die Wahl der dargestellten Ebene und die Abfolge der Orbitale in ihr ist schematisch in Abbildung 6.18 (Seite 74) skizziert. Es sind zwei Elementarzellen (EZ) übereinander dargestellt, der rot umrandete Bereich der Struktur wurde für die Darstellung verwendet.

Man sieht in der Abbildung deutlich die typische Kleeblattform des d_{xz} -Orbitals und die Hantelform der p-Orbitale von Sauerstoff. Um auch die d_{xz} -Orbitale der (aufgrund des Antiferromagnetismus) entgegengesetzten Spinkonfiguration anzeigen zu können, wurde auch eine Spindichte berechnet. Dabei werden die spin-up und spin-down Elektronendichten von einander abgezogen. Auf diese Weise hat eine Spinrichtung positives, die andere

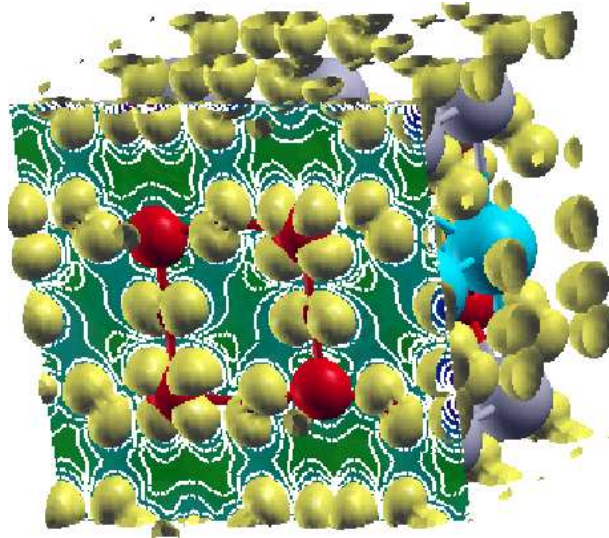


Abbildung 6.17: Elektronendichte des d_{xz} -Orbitals von Fe^{2+}

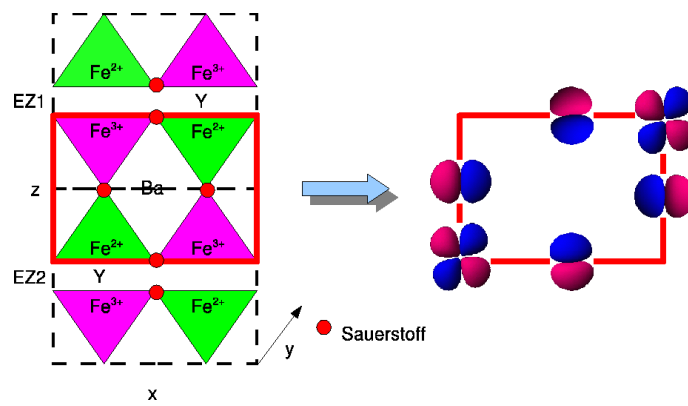
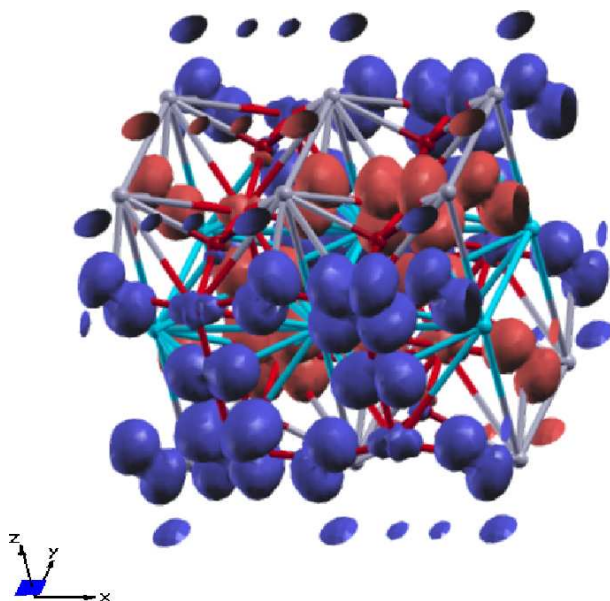


Abbildung 6.18: Darstellung der untersuchten Ebene

Abbildung 6.19: Spindichte des d_{xz} -Orbitals von Fe^{2+}

negatives Vorzeichen, und kann daher farblich leicht voneinander unterschieden werden. In Abbildung 6.19 (Seite 75) ist eine Spindichte der beschriebenen Orbitale dargestellt. Auch dafür wurde nur der Energiebereich unmittelbar unterhalb der Fermi-Energie ausgewählt. Die blaue bzw. rote Darstellung der d_{xz} -Orbitale steht dabei für die jeweilige Spinrichtung. Man kann aus dieser Darstellung die antiferromagnetische Anordnung der Eisenatome in der y -Richtung erkennen.

6.7 Analysen mit Hilfe von AIM

Die *AIM (atoms in molecules)-Methode* von Bader ([40]) versucht, die chemischen Bindungen eines Systems anhand einer Analyse der Topologie der Ladungsdichte zu veranschaulichen. Mit dieser Methode wird es möglich, das klassische Konzept der chemischen Bindung, das in der DFT durch die viel abstraktere Elektronendichte ersetzt ist, auch auf den Festkörper anzuwenden. Dabei wird einem Atom ein genau festgelegter Bereich der Ladungsdichte (engl. *Basin* genannt) zugewiesen, der durch die Oberfläche S begrenzt wird, die wiederum durch das Verschwinden des Gradienten der Ladungsdichte definiert wird (siehe unten). Ist der Raum innerhalb der Elementarzelle erst einmal auf die einzelnen Atome aufgeteilt, so ist es mit AIM leicht möglich, bestimmte Eigenschaften des Systems für ein spezifisches Atom zu berechnen.

Die AIM-Methode berechnet den Gradienten der Ladungsdichte $\nabla\rho(\mathbf{r})$ an vorgegebenen

Punkten im Raum. Auf diese Weise erhält man ein Vektorfeld, aus dem sehr leicht die Topologie des Systems erhalten werden kann. An den Punkten, wo die Atomkerne sitzen, hat die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ naturgemäß ein Maximum. Um die Dichte zwischen den Atomen systematisch aufteilen zu können, muß eine Grenze dazwischen definiert werden. Diese wird nun bei der AIM-Methode so definiert, daß der *Fluß des Gradienten* der Ladungsdichte für jeden Punkt r_S auf dieser Grenzfläche S zwischen den Atomen null sein muß:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}_S)\mathbf{n}(\mathbf{r}_S) = 0 \quad (6.5)$$

In der obigen Gleichung ist $\mathbf{n}(\mathbf{r}_S)$ der Normalvektor auf die Oberfläche S . Hat man die Nullstellen an einer Anzahl von Punkten gefunden, so wird dazwischen interpoliert und man erhält die Oberfläche S . Mit dieser Definition können nun verschiedene Eigenschaften einzeln für die Atome in der Struktur berechnet werden. Darunter fallen unter anderem:

- Ladung
- Dipolmoment
- magnetische Momente

Auch das Auffinden von chemischen Bindungen ist mit AIM möglich. Eine chemische Bindung zwischen zwei Atomen liegt dann vor, wenn beide eine gemeinsame interatomare Oberfläche besitzen und auf dieser sich ein so genannter (3, -1) *kritischer Punkt* (engl. *bond critical point*), mit anderen Worten ein *Sattelpunkt* in der Elektronendichte befindet.

WIEN2k erlaubt sowohl die Berechnung der charakteristischen Oberfläche für ein Atom, als auch das Auffinden der kritischen Punkte, um die Lage der chemischen Bindungen rund um ein Atom zu ermitteln. Dazu wird das Programm *aim* verwendet, das Teil von WIEN2k ist. Wichtig für die Berechnung der Oberfläche ist das Vorhandensein einer gut konvergierten Ladungsdichte, sonst kann es aufgrund von „Ecken“ in der Ladungsdichte zu Fehlern bei der Berechnung des Gradienten kommen.

6.7.1 Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse

AIM wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit vor allem dafür verwendet, die effektiven Ladungen der Atome auszurechnen. Man erhält durch die Anwendung der AIM-Methode in der Regel größere und damit aussagekräftigere Ladungsunterschiede zwischen den Ionen verschiedener Oxidationszahl als es mit einer gewöhnlichen SCF-Rechnung möglich wäre.

6 Praktischer Teil

Tabelle 6.14: Durch AIM erhaltene Ladungen der Atome

CO				VM		
Atom	Multiplizität	Ladung	Atom	Multiplizität	Ladung	
Ba	4	+1,51	Ba	8	+1,50	
Y	4	+2,17	Y	8	+2,16	
Fe1	2	+1,85				
Fe2	2	+1,85	Fe1 – Fe8	16	+1,63	
Fe3	2	+1,39				
Fe4	2	+1,39				
O1	2	-1,36	O1 – O4	8	-1,36	
O2	2	-1,36				
O3	4	-1,40	O5 – O8	16	-1,39	
O4	4	-1,38				
O5	4	-1,39	O9 – O12	16	-1,39	
O6	4	-1,39				
Summe	—	0,02	Summe	—	0,11	

Es wurde außerdem für alle unabhängigen Atome in der Elementarzelle die Oberfläche S erstellt. In der Tabelle 6.14 (Seite 77) sind die erhaltenen Ergebnisse dokumentiert, das Aussehen einer typischen Oberfläche (in diesem Fall von Fe^{2+}), die mit AIM erhalten wird, zeigt Abbildung 6.20 (Seite 78). Die Form der Oberfläche selbst ist dabei nicht besonders aussagekräftig und wird hier nur der Vollständigkeit halber angegeben. Auch die Ladungen selbst entsprechen nicht den erwarteten Oxidationsstufen. Viel wichtiger ist jedoch der Unterschied zwischen den Ladungen. Der erhaltene Ladungsunterschied zwischen den Eisenatomen ist mit etwa $0,5e$ stärker ausgeprägt als bei der SCF-Rechnung innerhalb der entsprechenden Atomosphären, wo er nur etwa $0,2-0,25e$ beträgt. Die Ladung der Eisenionen in der VM-Struktur liegt etwa in der Mitte zwischen den Ionen der CO-Struktur. Dieses Ergebnis ist viel besser als jenes der SCF-Rechnung, da dort für $\text{Fe}^{2,5+}$ eine geringere Ladung als selbst für das zweiwertige Eisen der CO-Struktur erhalten wurde.

Durch Addition der Ladungen sollte man unter Berücksichtigung der Multiplizität der Atompositionen eigentlich Ladungsneutralität erhalten. Die trotzdem fehlende Ladung ist auf den kleinen Verlust an Ladung außerhalb der Kugelsphären zurückzuführen, der durch die Größe der Kugelradien und der Wahl der Trennungsenergie zwischen Kern- und Valenzelektronen im Programm *lstart* beeinflusst wird. Sind die Radien zu klein gewählt oder liegt die Energie zu hoch, so kommt es zu einem Hinausragen an Ladung in den zwischenatomaren Raum. Da der gesamte Ladungsverlust im Verhältnis zur Anzahl der Elektronen im System sehr gering ist, kann er jedoch vernachlässigt werden.

6 Praktischer Teil

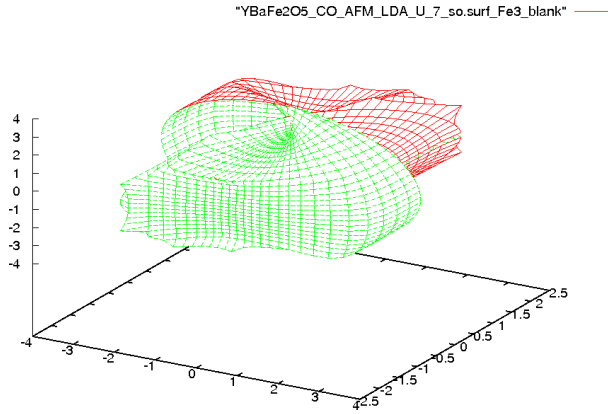


Abbildung 6.20: Darstellung der Oberfläche von Fe3

6.8 Berechnung des Einflusses der Spin-Bahn Kopplung

Die Spin-Bahn Kopplung beschreibt die Kopplung zwischen dem Spin und dem Bahndrehimpuls eines Elektrons. Vor allem für die Beschreibung magnetischer Systeme ist die Unterscheidung zwischen paralleler und antiparalleler Ausrichtung zweier Elektronenspins von entscheidender Bedeutung. Auf ein Elektron, das sich im elektrischen Feld eines Atomkerns bewegt, wirkt ein magnetisches Feld, da für das Ruhesystem des Elektrons der Kern in Bewegung ist. Da das Elektron aber selbst einen Spin besitzt, kommt es zu einer Kopplung der beiden Effekte und, abhängig von der Spinrichtung des Elektrons, zu einer Erhöhung oder Erniedrigung seiner Energie.

Mit WIEN2k ist es möglich, die Spin-Bahn Kopplung in den Berechnungen zu berücksichtigen. Dies geschieht im Rahmen der relativistischen Behandlung des Systems. Dazu muß die *Dirac-Gleichung* verwendet werden, die in einem sphärischen Potential folgendermaßen definiert ist:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{l} \vec{s}) \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad (6.6)$$

Der letzte Term in obiger Gleichung steht für den Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung. Die relativistischen Effekte werden für das Ergebnis vor allem dann relevant, wenn sich die Geschwindigkeit der kernnahen Elektronen der Lichtgeschwindigkeit nähert. Dieser Fall tritt vor allem bei Elementen mit schweren Kernen auf, Elementen also, die eine hohe Ordnungszahl besitzen wie seltene Erden oder gar Aktinide. Die spezielle Relativitätstheorie sagt dann für deren kernnahe, schnelle Elektronen eine sehr große Masse voraus. Für die Ruhemasse M des Elektrons gilt dann folgender Zusammenhang:

6 Praktischer Teil

Tabelle 6.15: Energien für verschiedene Magnetisierungsrichtungen

Richtung [hkl]	Energie [Ry]
[100]	-115578,24026
[010]	-115578,24065
[001]	-115578,24024

$$M = \frac{m}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (6.7)$$

Dieser Massenzuwachs aufgrund der Geschwindigkeit sorgt für eine verstärkte Anziehung zwischen Kern und Elektron und bewirkt so eine *Kontraktion* der 1s und 2p-Orbitale dieser Elemente. Daraus ergibt sich eine bessere Abschirmung der Kernladung und durch die so verminderte effektive Kernladung werden die kernferneren d-Orbitale destabilisiert und *expandieren*.

Bei WIEN2k werden die Core-Elektronen exakt relativistisch, die Semicore- und Valenzelektronen jedoch genähert skalar relativistisch behandelt, da bei ihnen die beschriebenen Effekte meist schon gering sind, aber die voll relativistische Behandlung einen zusätzlichen Rechenaufwand darstellen würde. Im zwischenatomaren Bereich werden die relativistischen Effekte meist vernachlässigt. Von großer Bedeutung sind diese Beiträge bei der Beschreibung magnetisch anisotroper Systeme.

Um zu untersuchen, welche Bedeutung die Spin-Bahn-Kopplung für die behandelte Verbindung hat, wurden mit WIEN2k mehrere Rechnungen mit der CO-Struktur durchgeführt, in denen jeweils nur die Richtung der Magnetisierung im .inso-File variiert wurde. Dann wurden die Gesamtenergien verglichen. Es zeigte sich, daß die Unterschiede in den Energien sich im Bereich von 0,1mRy bewegen, also sehr klein sind. Trotzdem war es mit diesen Rechnungen möglich zu zeigen, daß die experimentelle Magnetisierungsrichtung in [010] die günstigste ist. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 6.15 (Seite 79) zusammengefasst.

Für alle weiteren Rechnungen mit YBaFe_2O_5 wurde daher, ausgehend von diesen Ergebnissen, stets die Magnetisierungsrichtung [010] in der .inso-Datei gewählt.

6.9 Ermittlung der energetisch günstigsten magnetischen Anordnung

Im Rahmen dieses Kapitels wurde versucht, die in der Arbeit von Woodward und Karen [29] beschriebenen experimentellen magnetischen Anordnungen der beiden Modifikationen dahingehend zu überprüfen, ob sie wirklich die jeweils stabilsten sind. Dazu wurden verschiedene magnetische Anordnungen berechnet und die Gesamtenergien verglichen. Die Anordnung, die die tiefste Energie aufweist, ist die stabilste.

6.9.1 Die CO-Struktur

Die in der experimentellen Arbeit angegebene Struktur (Abbildung 4.4(a), Seite 37) für die CO-Modifikation ist antiferromagnetisch (in der Folge kurz AFM) und folgt dem sogenannten *G-Typ*. Diese Bezeichnung stammt aus der Arbeit von Wollan und Koehler [30] und entspricht einer Anordnung der magnetischen Spins, die der kristallographischen Kochsalz-Struktur entspricht. Jeder Spin ist dabei in allen drei Raumrichtungen oktaedrisch von sechs Spins entgegengesetzter Richtung umgeben. Um nun zu ermitteln, welche magnetische Anordnung für die CO-Struktur wirklich die stabilste ist, wurden verschiedene davon abweichende Konfigurationen berechnet und deren Gesamtenergien verglichen. Folgende Konfigurationen wurden für die CO-Struktur berechnet:

- die experimentelle (antiferromagnetische) Struktur
- eine ferromagnetische Konfiguration
- eine ferrimagnetische Konfiguration
- antiferromagnetische Konfigurationen mit verschiedenen Anordnungen

Die einzelnen magnetischen Anordnungen sind alle graphisch in Abbildung 6.21 (Seite 81) zusammengefasst. In den Abbildungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die relevanten Eisen- und die Sauerstoffatome dargestellt, die Barium und Yttriumatome wurden weggelassen. Die + und - Zeichen deuten dabei jeweils die relative Richtung des Spins an.

Um die unterschiedlichen magnetischen Anordnungen für die Berechnung definieren zu können, musste zuerst eine primitive $1 \times 2 \times 1$ -Superzelle konstruiert werden, in der alle acht Eisenatome der CO-Struktur einzeln in ihrem Spin veränderbar waren. Dies geschah mit dem Programm *supercell*, das Teil von WIEN2k ist. Die erhaltenen acht

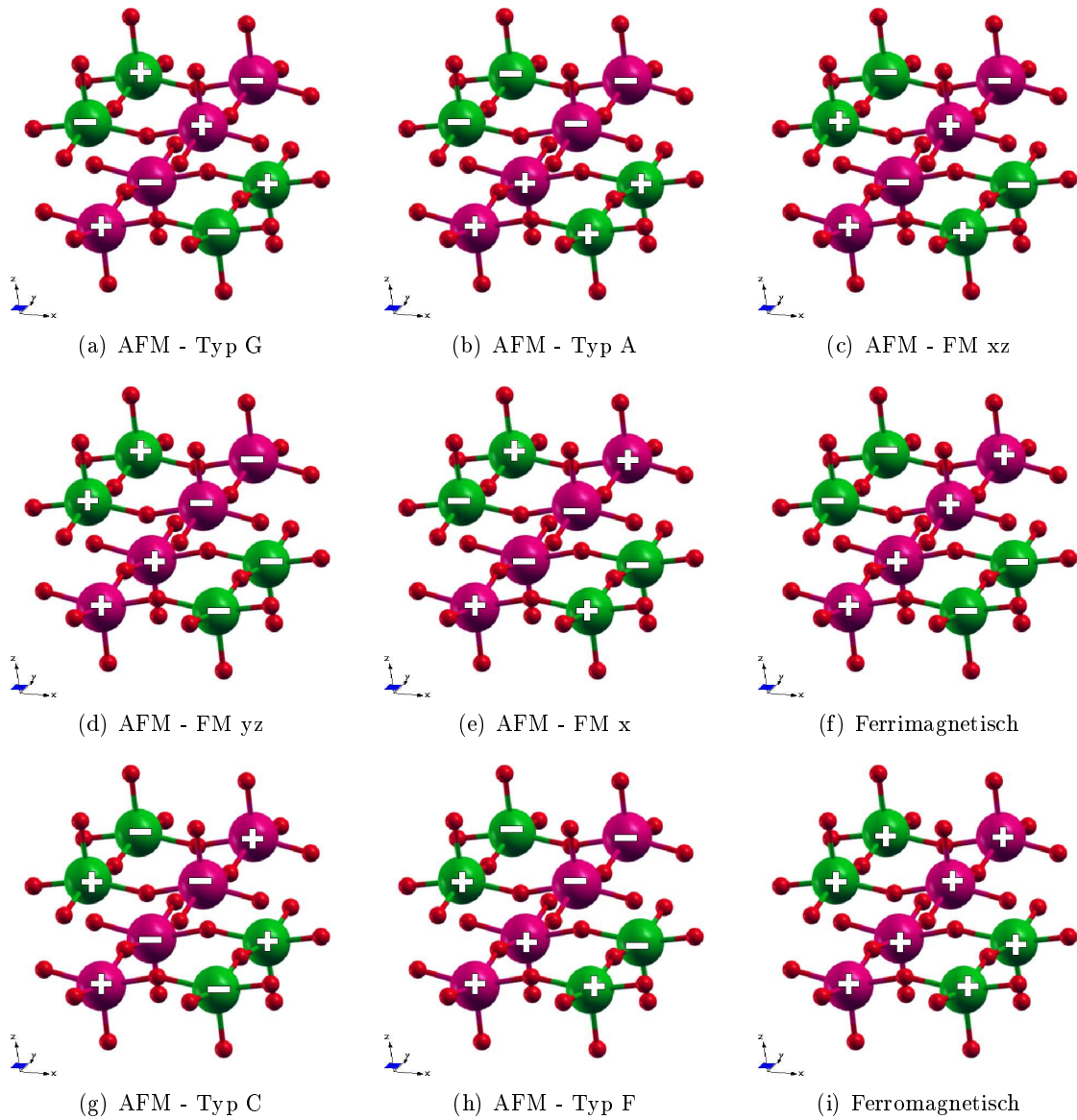


Abbildung 6.21: Die verschiedenen magnetischen Anordnungen der CO-Struktur

Eisenpositionen sind leicht aus den ursprünglichen vier abzuleiten: Fe1 (alt) wird zu Fe1 und Fe2 (neu) usw.

Auf diese Weise konnte die Spinanordnung in der relevanten Datei (.inst) von WIEN2k so angepasst werden, daß man die Besetzung der einzelnen spinpolarisierten Eisenatome der jeweiligen Anordnung entsprechend invertiert und die Elektronen aller übrigen Atome so auf die Orbitale verteilt, daß sie keinen Beitrag zum Magnetismus leisten.

Die experimentelle Struktur Die experimentelle magnetische Anordnung (Abbildung 6.21(a)) entspricht nach Wollan und Koehler dem antiferromagnetischen G-Typ, in dem alle Spins in allen Raumrichtungen antiferromagnetisch zueinander ausgerichtet sind. Diese Anordnung entspricht kristallographisch der Kochsalzstruktur, jeder Spin hat sechs nächste Nachbarn mit entgegengesetzter Spinrichtung.

Die ferromagnetische Struktur Zusätzlich wurde eine rein ferromagnetische Konfiguration berechnet: dabei zeigen alle Momente beider Eisenspezies in dieselbe Richtung. Diese Anordnung ist in Abbildung 6.21(i) dargestellt.

Die ferrimagnetische Struktur In diesem Fall wurden die magnetischen Momente so ausgerichtet, daß die der beiden unterschiedlichen Eisen-Atome in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Da diese beiden Momente unterschiedlich groß sind, resultiert daraus ein ferrimagnetisches Verhalten (siehe Abbildung 6.21(f)) .

Antiferromagnetische Strukturen in verschiedenen Anordnungen Es gibt im Falle einer orthorhombischen Struktur viele mögliche Anordnungen, um das magnetische Gesamtmoment der Zelle verschwinden zu lassen, sprich eine antiferromagnetische Anordnung zu erzielen. Die Spinkonfigurationen einiger dieser Möglichkeiten sind in der Tabelle 6.16 (Seite 83) aufgelistet; darüber hinaus ist auch die bereits beschriebene ferri- und die ferromagnetische Anordnung der Vollständigkeit halber aufgeführt. Die Bezeichnungen der einzelnen Typen folgt dabei, soweit es möglich ist, [30]. Die restlichen Bezeichnungen wurden nach der Art der magnetischen Kopplung getroffen: z.B. meint AFM - FM xz eine insgesamt antiferromagnetische Anordnung, bei der die Eisenatome in der xz-Ebene jedoch ferromagnetisch koppeln.

6.9.1.1 Resultate der Berechnungen

In der Tabelle 6.17 (Seite 83) sind die Gesamtenergien aller berechneten Konfigurationen aufgeführt. Man sieht, daß die experimentelle Struktur (die Typ G-Anordnung) die

6 Praktischer Teil

Tabelle 6.16: Übersicht über die magnetischen Anordnungen

Anordnung	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5	Fe6	Fe7	Fe8
AFM-Typ A	+	-	+	-	+	-	+	-
AFM-Typ C	+	-	-	+	-	+	+	-
AFM-Typ F	+	-	+	-	+	+	-	-
AFM-Typ G (experimentelle Struktur)	+	+	-	-	-	-	+	+
AFM-FM in x	+	-	-	+	+	-	-	+
AFM-FM in xz	+	+	-	-	+	+	-	-
AFM-FM in yz	+	-	+	-	-	+	-	+
ferrimagnetisch	+	+	+	+	-	-	-	-
ferromagnetisch	+	+	+	+	+	+	+	+

Tabelle 6.17: Energien der berechneten magnetischen Konfigurationen

Anordnung	Energie [Ry]	Differenz [mRy]
AFM in xyz – Typ G	-115578,2235	—
AFM mit FM in x	-115578,2115	12,0
AFM mit FM in xz	-115578,1956	27,9
$\frac{1}{2}$ AFM/FM in xyz – Typ F	-115578,1910	32,5
AFM mit FM in xy – Typ A	-115578,1866	36,9
AFM mit FM in z – Typ C	-115578,1750	48,5
FM in xyz – Typ B	-115578,1657	57,9
AFM mit FM in yz	-115578,1200	103,5
ferrimagnetisch	-115578,1175	106,1

niedrigste Energie besitzt, also am stabilsten ist. Der Unterschied zu den anderen Anordnungen beträgt mindestens 12mRy, ist also bedeutend. Für die am wenigsten stabile, die ferrimagnetische Anordnung beträgt der Unterschied bereits 106mRy.

Die Schlussfolgerung aus diesen Rechnungen ist, daß man mit Hilfe der DFT durchaus in der Lage ist zu beweisen, daß die experimentelle Anordnung der magnetischen Momente für die CO-Struktur wirklich die stabilste Möglichkeit für diesen Temperaturbereich darstellt. Die durchgeführten Rechnungen für die verschiedenen Anordnungen haben darüber hinaus noch einen weiteren Sinn: mit ihrer Hilfe konnte in der Folge die *Austauschwechselwirkung* (siehe Abschnitt 6.10 ab Seite 84) zwischen den einzelnen Eisenatomen berechnet werden.

Tabelle 6.18: Berechnete magnetische Konfigurationen für die VM-Struktur

Anordnung	Energie [Ry]	Differenz [mRy]
experimentell	-231156,4720	—
Typ G	-231156.4188	53,2

6.9.2 Die VM-Struktur

Die experimentelle Struktur der VM-Modifikation unterscheidet sich in der antiferromagnetischen Anordnung deutlich von der CO-Struktur. In diesem Fall kommt es nämlich zu einer *ferromagnetischen Kopplung* der magnetischen Spins in z -Richtung durch die Yttriumschicht, die in der xy -Ebene zwischen den Eisenatomen liegt. Aus diesem Grund ist für die Beschreibung der antiferromagnetischen Struktur der VM-Modifikation auch das *achtfache* ($2 \times 2 \times 2$) Zellvolumen der kristallographischen Struktur notwendig, sonst würde das magnetische Moment nicht verschwinden. Von besonderem Interesse war nun die Frage, ob diese Anordnung wirklich stabiler als eine analog zur CO-Struktur mögliche antiferromagnetische Anordnung nach dem G-Typ, also mit einer antiferromagnetischen Kopplung in allen drei Raumachsen. Um dies zu überprüfen wurde eine Rechnung für die VM-Struktur mit der G-Typ-Anordnung der CO-Struktur durchgeführt. Dazu ist aufgrund der höheren Symmetrie dieser Anordnung nur die halbe Superzelle notwendig, also eine der CO-Struktur entsprechende Zelle. Auf die Berechnung anderer möglicher Anordnungen wurde verzichtet, da aus den bereits gewonnenen Erkenntnissen mit der CO-Struktur keine stabilere Anordnung zu erwarten ist. In der Tabelle 6.18 (Seite 84) sind die Ergebnisse der Berechnung aufgeführt.

Auch bei der VM-Struktur ist WIEN2k also in der Lage, die experimentelle Anordnung als die stabilste zu verifizieren. Der Haken an der Sache ist aber, daß die VM-Struktur die insgesamt niedrigere Gesamtenergie als die CO-Struktur aufweist, obwohl es am absoluten Nullpunkt, wo die Rechnungen mit DFT stattfinden, eigentlich umgekehrt sein sollte.

6.10 Berechnung der Austauschwechselwirkung

Die Austauschwechselwirkung zwischen verschiedenen Atomen kann unmittelbar aus der Kenntnis der Energien und Konfigurationen verschiedener magnetischer Anordnungen berechnet werden. Die in dieser Arbeit angewandte Methode stützt sich auf die Arbeit von Novak et al. ([41]). Die Grundvoraussetzung für diese Methode ist die Annahme, daß die Austauschwechselwirkung zwischen den Untergittern der Struktur *isotrop* und *bilinear* ist. Unter diesen Voraussetzungen ist die Energie e_{12} eines Spinpaares \vec{S}_1 und \vec{S}_2 nach Heisenberg gegeben durch:

6 Praktischer Teil

$$e_{12} = J(\vec{S}_1 \vec{S}_2) \quad (6.8)$$

Dabei ist J das *Austauschintegral* zwischen dem Spinpaar. Daraus ergibt sich dann für ein System mit N magnetischen Untergittern die gesamte Austauschenergie E_{ex} pro Elementarzelle zu:

$$E_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N n_i z_{ij} J_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j) \quad (6.9)$$

In dieser Gleichung ist n_i die kristallographische Multiplizität der Position des i -ten Atoms und z_{ij} die Anzahl der Positionen des j -ten Atoms, die Nachbarn des i -ten Atoms sind. \vec{S}_i ist der Spin des Atoms an der Position i . J_{ij} ist wieder das Austauschintegral zwischen i und j .

Um nun die einzelnen J_{ij} berechnen zu können, muß man verschiedene magnetische Anordnungen in dem untersuchten System berücksichtigen. Diese Änderung kann – dies gilt aber nur für kollinearen, also nicht verkanteten Magnetismus – durch Einführung zweier Koeffizienten $\sigma_i^{(\alpha)}$ und $\sigma_j^{(\alpha)}$ (mit $\sigma_{i,j}^{(\alpha)} = \pm 1$) erreicht werden, die die Richtung des Spins angeben. Auf diese Weise werden die Spinvektoren in skalare Größen umgewandelt. Die daraus resultierende Energie E_{ex} ist folgendermaßen definiert:

$$E_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N n_i z_{ij} J_{ij} S_i S_j \sigma_i^{(\alpha)} \sigma_j^{(\alpha)} \quad (6.10)$$

Aus dieser Formel folgt nun, daß die Energiedifferenz $\Delta^{(\alpha)}$ zwischen dem Grundzustand, der der experimentellen oder stabilsten magnetischen Anordnung entspricht, und jedem Zustand α , bei dem bestimmte magnetische Spins invertiert wurden, durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\Delta^{(\alpha)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N n_i z_{ij} J_{ij} S_i S_j \left(\sigma_i^{(\alpha)} \sigma_j^{(\alpha)} - \sigma_i^{(0)} \sigma_j^{(0)} \right) \quad (6.11)$$

Es ist nun möglich, den Ausdruck für die Energiedifferenz Δ_i , die durch die magnetische Invertierung *einer einzelnen* Atomposition gegenüber dem Grundzustand auftritt, aus der Gleichung 6.10 abzuleiten. Man erhält dafür schließlich folgenden Ausdruck:

6 Praktischer Teil

$$\Delta_i = -2S_i n_i \sum_{j \neq i} z_{ij} J_{ij} S_j \sigma_i^{(0)} \sigma_j^{(0)} \quad (6.12)$$

Kennt man nun die einzelnen Energiedifferenzen Δ_i für verschiedene Anordnungen gegenüber dem Grundzustand, bei denen jeweils nur eine Position einen invertierten Spin besitzt, so kann man weiters auch für Anordnungen die Gesamtenergie berechnen, bei denen Kombinationen von *zwei Spins* gleichzeitig invertiert sind. Ist auch dies geschehen, ist das Austausch-Integral J_{ij} zwischen den Positionen i und j folgendermaßen berechenbar:

$$J_{ij} = \frac{\Delta_{ij} - \Delta_i - \Delta_j}{4S_i S_j n_i z_{ij} \sigma^{(0)} \sigma^{(0)}} \quad (6.13)$$

Aus einer DFT-Rechnung mit WIEN2k erhält man immer die Gesamtenergie des Systems. Aus dieser lassen sich also durch Bildung der Differenzen dann leicht die Austausch-Integrale J_{ij} berechnen, da die Kristallstruktur während aller Rechnungen unverändert bleibt und damit n_i und z_{ij} leicht ermittelt werden können. S_i und S_j sind durch die jeweilige Eisenspezies vorgegeben. Die Methode ist nur dann anwendbar, wenn die Austauschwechselwirkung innerhalb der Untergitter selbst vernachlässigt werden kann; außerdem wird dabei nur die Wechselwirkung zwischen unmittelbar benachbarten Spinpaaren berücksichtigt.

6.10.1 Durchgeführte Rechnungen

Die Untersuchung wurde nur für die CO-Struktur durchgeführt, da nur dort zwei verschiedene Eisenionen vorliegen.

Als erster Schritt wurden die verschiedenen Δ_i -Konfigurationen berechnet, d.h. es wurden die verschiedenen Eisenpositionen einzeln gegenüber der experimentellen AFM-Struktur (siehe Abbildung 6.21(a), Seite 81) invertiert und damit jeweils eine SCF-Rechnung durchgeführt. Da es für die CO-Struktur nur zwei kristallographisch unterschiedliche Eisenpositionen (Untergitter) gibt, ist die Anordnung mit einem invertierten Fe1 äquivalent zu jener mit Fe2; gleiches gilt auch für Fe3 und Fe4. Deshalb mussten nur zwei Anordnungen berechnet werden, da die beiden anderen Konfigurationen gleiche Gesamtenergien ergeben hätten.

Daraufhin können mehrere Δ_{ij} -Kombinationen berechnet werden. Aus Symmetrieüberlegungen gibt es jedoch einige gleichartige Konfigurationen, so daß diese nur einmal berechnet werden müssen. Die durch die Invertierung zweier Spins resultierenden Konfigurationen sind in der Tabelle 6.19 (Seite 87) dokumentiert.

6 Praktischer Teil

Tabelle 6.19: Mögliche magnetische Anordnungen

Kombination	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4
Fe1	×	FMxz	ferri	ferro
Fe2	FMxz	×	ferro	ferri
Fe3	ferri	ferro	×	FMxz
Fe4	ferro	ferri	FMxz	×

Tabelle 6.20: Die einzelnen z_{ij} – Werte

Kombination	z_{ij}
Fe1 & Fe2	2
Fe1 & Fe3	4
Fe1 & Fe4	8
Fe2 & Fe3	8
Fe2 & Fe4	4
Fe3 & Fe4	2

Man sieht also, daß in der CO-Struktur aus Symmetriegründen bei zwei invertierten Eisenatomen nur drei unterschiedliche Konfigurationen möglich sind – ferromagnetisch in der xz-Ebene, eine ferromagnetische sowie die ferrimagnetische Konfiguration; diese drei magnetischen Anordnungen wurden darüber hinaus bereits im Rahmen der Untersuchung der stabilsten magnetischen Konfigurationen (siehe Kapitel 6.9, Seite 80; für Abbildungen der Anordnungen siehe 6.21(c), 6.21(i) bzw. 6.21(f)) berechnet. Auf die dort erhaltenen Ergebnisse wurde hier zurückgegriffen.

Der nächste Schritt bestand nun darin, die jeweiligen n_i und z_{ij} für die Atompositionen zu ermitteln. Für alle Eisenpositionen beträgt die kristallographische Multiplizität 2, d.h. es gilt $n_i = 2$ für alle i . In der Tabelle 6.20 (Seite 87) sind die einzelnen z_{ij} für alle Atome aufgeführt. Da normalerweise nur die Bedingung $n_i z_{ij} = n_j z_{ji}$ gilt, jedoch in diesem Falle alle n_i gleich groß sind, folgt daraus natürlich automatisch $z_{ij} = z_{ji}$.

Für dreiwertiges Eisen (d^5 -Konfiguration) gilt nach den *Hundschen Regeln* $S_{Fe^{3+}} = \frac{5}{2}$ und $L_{Fe^{3+}} = 0$, für zweiwertiges Eisen (d^6 -Konfiguration) gilt jedoch $S_{Fe^{2+}} = 2$ und $L_{Fe^{2+}} = 2$. Mit diesen Vorgaben kann man nun in Gleichung 6.13 einsetzen und erhält auf diese Weise die Ergebnisse für die Austauschwechselwirkungen, die in der Tabelle 6.21 (Seite 88) aufgelistet sind.

Für $J_{ij} > 0$ liegt eine *antiferromagnetische*, für $J_{ij} < 0$ hingegen eine *ferromagnetische* Kopplung vor. An den Ergebnissen scheint vor allem der große Unterschied in der Kopplung zwischen den zwei- und dreiwertigen Eisenatomen untereinander von Interesse zu sein. Es muß aber gesagt werden, daß die Ergebnisse für Fe3 und Fe4 wegen des von

Tabelle 6.21: Ergebnisse der Austauschwechselwirkung

Kombination	J_{ij} [meV]	Art der Kopplung
Fe1 & Fe2	5,36	AFM
Fe1 & Fe3	2,02	AFM
Fe1 & Fe4	-3,06	FM
Fe2 & Fe3	-3,06	FM
Fe2 & Fe4	2,02	AFM
Fe3 & Fe4	34,93	AFM

null verschiedenen Gesamtdrehimpulses $L = 2$ mit Vorsicht zu genießen sind, da die Voraussetzung der Isotropie so nicht gewährleistet ist.

6.11 Untersuchungen zum elektrischen Feldgradienten

Der *elektrische Feldgradient* (in der Folge kurz mit *EF*G bezeichnet) und die anderen in diesem Abschnitt berechneten Größen können experimentell mittels *Mößbauer-Spektroskopie* gemessen werden. Da sie besonders empfindliche Größen darstellen, haben sie hervorragende Bedeutung für die Überprüfung der Güte einer ab-initio Rechnung. Im folgenden Abschnitt werden die Messwerte, die in diversen Arbeiten für isotype Verbindungen gewonnen wurden, mit den Ergebnissen der DFT-Rechnung mit WIEN2k verglichen. Dabei wird insbesondere auch die Abhängigkeit der erhaltenen Werte von der Berechnungsmethode und den verwendeten Rechenparametern untersucht.

6.11.1 Die Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie beruht auf dem sogenannten *Mößbauer-Effekt*, benannt nach Rudolf Mößbauer, der ihn 1957 entdeckt und theoretisch erklärt hat (für diese Leistung erhielt er 1961 den Physik-Nobelpreis). Darunter versteht man die *resonante, rückstoßfreie Absorption* eines γ -Quants, das von einem Atomkern ausgesandt wurde, durch einen anderen Atomkern, der vom selben Typ wie der Emittierende sein muss. Im Normalfall wird während der Emission aufgrund der Impulserhaltung auf den emittierenden Atomkern ein Impuls (Rückstoß) übertragen, was zu einer Energieverschiebung des γ -Quants führt. Die für die Resonanz notwendige Rückstoßfreiheit funktioniert nur dann, wenn sich der Atomkern in einem Kristallgitter befindet, das durch seine große Masse den Rückstoß aufnehmen kann. Dadurch verliert das Gammaquant so wenig an Energie, daß es bei der Absorption durch einen anderen Atomkern aufgrund der Linienbreite trotzdem noch dem Kernübergang der Emission entspricht. Auf diese Weise erhält

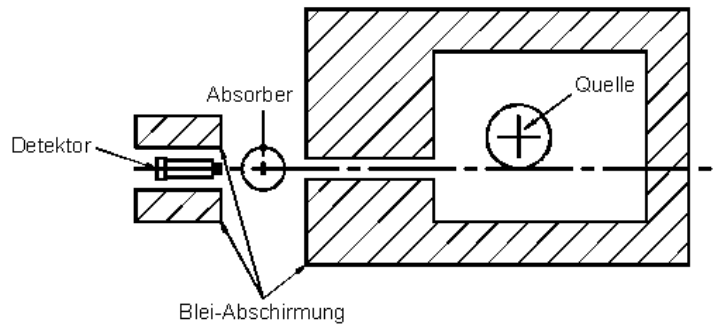


Abbildung 6.22: Schematischer Aufbau zur Mößbauer-Spektroskopie

man Resonanz, für deren Auftreten also die Bedingung gilt, daß der auftretende Energieverlust durch den Rückstoß *weniger* als die Hälfte der Linienbreite des Kernüberganges aufweisen darf. In Festkörpern reicht aufgrund der quantisierten Schwingungszustände die Rückstoßenergie des Quants nicht aus, um das Kristallgitter auf das nächsthöhere Schwingungsniveau anzuheben, und der Vorgang bleibt rückstoßfrei. Da die Linienbreite von Gammastrahlen sehr schmal ist, ist der Mößbauer-Effekt äußerst empfindlich auf Änderungen der Kernübergänge, wie sie etwa durch Änderungen in der chemischen Umgebung hervorgerufen werden.

Bei der Mößbauer-Spektroskopie wird die Absorption der Gammastrahlen darüber hinaus in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der bewegten Gammastrahlen-Quelle gemessen, um durch den so auftretenden Dopplereffekt zusätzliche Informationen über die Probe zu erhalten. Die radioaktive Quelle muß dabei aus demselben Material wie die zu untersuchende Probe sein, um Resonanz zu erhalten. Für die vorliegende Verbindung kommt das Isotop ^{57}Fe als Quelle zum Einsatz, das eine der am häufigsten verwendeten Isotope darstellt. Aus diesem Grund hat die Mößbauer-Spektroskopie vor allem in der Untersuchung von eisenhaltigen Proben überragende Bedeutung erlangt, da sie zu den empfindlichsten Untersuchungsmethoden gehört. In der Abbildung 6.22 (Seite 89) ist der Aufbau einer Mößbauer-Apparatur schematisch dargestellt.

Als Ergebnis einer Untersuchung mittels Mößbauer-Spektroskopie wird ein zerstörungsfreies *Transmissionsspektrum* der Probe erhalten. In der Regel werden bei einer solchen Untersuchung verschiedene physikalische Größen bestimmt, die entweder durch elektrische oder magnetische Wechselwirkungen verursacht werden. Zu den wichtigsten Eigenschaften, die durch Mößbauer-Spektroskopie zugänglich sind, zählen:

- das Hyperfeinfeld (magnetische Dipolwechselwirkung)
- die Isomerieverschiebung (elektrische Monopolwechselwirkung)

- die Quadrupolaufspaltung und daraus der elektrische Feldgradient (elektrische Quadrupolwechselwirkung)

Die nächsten Abschnitte bieten nun eine kurze Einführung in diese Größen.

6.11.2 Das Hyperfeinfeld

Als *magnetisches Hyperfeinfeld* B_{hf} wird die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment eines Atomkernes und den magnetischen Momenten der ihn umgebenden Elektronen und Kerne bezeichnet. Dies führt dazu, daß um den Kern ein Elektronenstrom fließt, wenn ein Elektron einen von null verschiedenen Bahndrehimpuls besitzt. Aufgrund des Spins der Elektronen tritt aber auch im Falle eines nicht vorhandenen Drehimpulses (s-Elektronen) ein solcher Elektronenstrom auf. In einem Magnetfeld sind die Elektronenniveaus aufgrund des Zeeman-Effektes aufgespalten. Durch die so genannte *Hyperfeinkontaktwechselwirkung* zwischen Kern und Elektronen kommt es in einem Mößbauerspektrum zu einer weiteren Aufspaltung der Linien der Kernniveaus. Unter Anwendung der Auswahlregeln für einen Elektronenübergang,

$$\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0 \quad (6.14)$$

,

führt dies im Falle von ^{57}Fe ($S = \frac{1}{2}, I = \frac{3}{2}$) zur Bildung eines *Liniensextettes*, das auch als *Zeeman-Sextett* bezeichnet wird. Aus der Lage der Linien im Spektrum kann dann das effektive Magnetfeld am Kern berechnet werden. Das gesamte Hyperfeinfeld B_{hf} eines Atoms besteht aus mehreren Beiträgen:

$$B_{hf} = B_c + B_{dip} + B_{orb} \quad (6.15)$$

B_c steht dabei für den Term, der durch die Hyperfeinkontaktwechselwirkung hervorgerufen wird, B_{dip} für den Spin-Dipolbeitrag und B_{orb} für den Orbitalbeitrag. In WIEN2k kann das Ergebnis für den Kontaktterm B_c eines Atoms direkt aus der SCF-Datei (Bezeichnung :HFFxxx) ausgelesen werden. Die Angabe der Werte für das Hyperfeinfeld erfolgt dabei in der Einheit Kilogauss (kGauss; 10kGauss = 1T). Um auch den Orbital- und den Spin-Dipol-Beitrag zum Hyperfeinfeld zu erhalten, muß nach der SCF-Rechnung das Programm LAPWDM mit speziellen Parametern benutzt werden.

6.11.3 Die Isomerieverschiebung/Chemische Verschiebung

Elektronen der s-Orbitale haben auch am Kernort eine von null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dadurch wird die potentielle Energie des Kerns beeinflusst. Aus den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen zwischen Probe und Referenz resultiert eine unterschiedliche Elektronendichte um den Kern. Die Isomerieverschiebung δ entsteht also durch die unterschiedliche chemische Umgebung der Kerne in der Quelle (diese dient somit als Referenz) und in der Probe (Absorber). Das wiederum führt zu einer charakteristischen Verschiebung der Linien im Mößbauer-Spektrum um den gleichen Betrag δ . Aufgrund der starken Abhängigkeit dieser Größe von der chemischen Umgebung eines Atoms, wird sie auch *chemische Verschiebung* genannt. Um die Isomerieverschiebung messen zu können, muß die Quelle periodisch hin und her bewegt werden, so daß man den Dopplereffekt nutzen kann, der bewirkt, daß bei einer charakteristischen Frequenz Resonanz erhalten wird. Die Isomerieverschiebung δ wird deshalb in der Regel in $\frac{mm}{s}$ gegen einen Standardabsorber (α -Fe) angegeben. Sie ist durch folgende Formel definiert:

$$\delta = \frac{1}{6\epsilon_0} (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_Q(0)|^2) (\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_q) \quad (6.16)$$

δ ist konventionsgemäß dann positiv, wenn die Quelle sich auf die Probe zu bewegt. Die Isomerieverschiebung ist ein wichtiges Instrument zur Messung von Oxidationszahlen: durch die Änderung der Elektronenzahl wird die Abschirmung des Atomkernes verringert. Daraus folgt eine Verkleinerung des mittleren Kernradius und damit eine Erhöhung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Kernort. Das bedeutet, daß eine Erhöhung der Oxidationszahl eines Atoms zu einer Verringerung der Isomerieverschiebung führt.

Um mit Hilfe von WIEN2k Isomerieverschiebungen berechnen zu können, bedarf es zuerst einer Rechnung, in der die Referenz (in diesem Fall innenzentriertes α -Fe) mit vergleichbaren Parametern (gleiches Austausch-Korrelationspotential, Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung) berechnet wird. Die Isomerieverschiebung kann anschließend nach folgender Formel berechnet werden:

$$\delta = \alpha(RTO_{Probe} - RTO_{Referenz}) \quad (6.17)$$

Dabei sind die RTO-Werte die Werte des kernnächsten Punktes bei der numerischen Lösung der radialen Schrödingergleichung. Der Koeffizient α kann nur durch Kalibration mit bekannten Verbindungen gefunden werden: in vorliegendem Fall wurde der Wert $\alpha = -0,23$ nach der Arbeit von Duff ([42]) genommen; jedoch sind leider viele recht verschiedene Werte in der Literatur zu finden, so daß die erhaltenen Ergebnisse nicht über den letzten Zweifel erhaben sind.

6.11.4 Die Quadrupolaufspaltung und der elektrische Feldgradient

Diejenigen Kernniveaus, die eine Drehimpulsquantenzahl $I \geq 1$ besitzen, weisen eine nicht sphärisch-symmetrische Ladungsverteilung auf. Diese Asymmetrie wird beschrieben durch das *Quadrupolmoment* Q des Kernes, das folgendermassen definiert ist:

$$eQ = \int d^3r \rho(\mathbf{r})(3z^2 - r^2) \quad (6.18)$$

Für ^{57}Fe besitzt nur der angeregte Zustand ($I = \frac{3}{2}$) ein Quadrupolmoment. Die Einheit des Quadrupolmomentes Q ist Fläche. Diese wird hier üblicherweise in *barn* angegeben: $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$. Q ist also ein Maß für die Form der Ladungsverteilung um einen bestimmten Atomkern herum: für kugelförmige (symmetrische) Verteilung ist Q folglich gleich 0, für prolate (eiförmige) hingegen größer und für oblate (linsenförmige) kleiner als 0. In einem symmetrischen (kugelförmigen) Feld kompensieren sich die Kräfte, in einem asymmetrischen hingegen nicht. Daraus resultiert der *elektrische Feldgradient*. Er ist definiert als zweimalige Ableitung des elektrischen Potentials V nach den Ortskoordinaten:

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \quad (6.19)$$

Der EFG ist also nun die Kraft, die aufgrund einer nicht-kugelförmigen Anordnung der Elektronen um ein Atom herum entsteht. Es ist somit ein sehr genauer und sensitiver Indikator für die Umgebung eines Atoms. In einem Hauptachsensystem läßt sich der EFG vollständig durch *zwei* Parameter beschreiben, da er ein *spurloser* 3×3 -Tensor ist, d.h. daß die Summe der Tensorelemente null ergeben muss. Der EFG wird in der Regel durch seine z-Komponente V_{zz} und den *Asymmetrieparameter* η beschrieben, der folgendermaßen definiert ist:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (6.20)$$

Dabei wird das Hauptachsensystem so gewählt, daß die Bedingung $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ erfüllt ist. So wird automatisch sichergestellt, daß der Wert von η zwischen 0 und 1 liegt. Da der Feldgradient die zweimalige Ableitung des Potentials ist, stellt er eine sehr empfindliche Größe dar.

Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie kann der Feldgradient nur gekoppelt mit der Quadrupolaufspaltung als $\frac{eQV_{zz}}{2}$ angegeben werden. In WIEN2k werden die Werte für den

EFG jedoch direkt im SCF-File aufgelistet. Die Methode, die verwendet wurde, um zwischen den beiden Werten für ^{57}Fe umzurechnen, folgt [43]. Dazu muß zuerst das Quadrupolmoment Q des jeweiligen Eisenkernes bekannt sein. Diese Größe ist nur durch Kalibration ermittelbar, indem man für viele verschiedene eisenhaltige Verbindungen die EFGs berechnet und sie auf einer Geraden aufträgt. Die Steigung der Geraden ergibt dann Q . Im vorliegenden Fall wurde für diese Größe ein Wert von $Q = 0.16b$ ([44]) verwendet – in der Literatur kursieren wie bei der Isomerieverschiebung mehrere, zum Teil recht unterschiedliche Werte. Wählt man den Wert von $0,16b$, so gelangt man zu folgender eleganter Näherung für die Umrechnung von $\frac{eQV_{zz}}{2}$ in V_{zz} :

$$V_{zz} \approx 6 \frac{eQV_{zz}}{2} = \frac{eQV_{zz}}{3} \quad (6.21)$$

Mit Hilfe dieser abgeleiteten Umrechnungsformel ist es also möglich, die Ergebnisse einer SCF-Rechnung mit WIEN2k mit experimentellen Werten zu vergleichen.

6.11.5 Ergebnisse der Untersuchung für die CO-Struktur

Im Rahmen dieser Untersuchung wurde die Abhängigkeit der Ergebnisse für das Hyperfeinfeld, die Isomerieverschiebung und den elektrischen Feldgradienten von U_{eff} berechnet. Dazu wurden Rechnungen mit verschiedenen Werten für U_{eff} durchgeführt. Darüber hinaus wurden auch noch die Ergebnisse mit reinen LDA- bzw. GGA-Rechnungen dokumentiert. Diese Ergebnisse wurden dann mit den Untersuchungen von [38], [45] und [46] verglichen, in denen die Verbindungen $\text{TbBaFe}_2\text{O}_5$, $\text{GdBaFe}_2\text{O}_5$ sowie $\text{SmBaFe}_2\text{O}_5$, die die gleiche Struktur wie YBaFe_2O_5 aufweisen, mit Mößbauer-Spektroskopie untersucht wurden. Die gesammelten Ergebnisse für die CO-Struktur sind in Tabelle 6.22 (Seite 94) aufgeführt.

Aus der Tabelle erkennt man sofort, daß auch in diesem Fall weder LDA noch GGA in der Lage sind, die experimentellen Ergebnisse auch nur annähernd zu reproduzieren. Dies gilt vor allem für den elektrischen Feldgradienten. Die Übereinstimmung, die mit Hilfe der GGA+U-Methode erreicht wird, ist deutlich besser. Für die Isomerieverschiebung werden zwar nicht die experimentellen Werte erreicht, der Unterschied ($0,6 \frac{mm}{s}$) zwischen den Eisenionen wird jedoch korrekt wiedergegeben. Der Wert von U_{eff} hat dabei *keine* dramatischen Auswirkungen auf die Ergebnisse. Trotzdem ist die Übereinstimmung allgemein besser für höhere Werte für U_{eff} , also für Werte von $U_{eff} > 6eV$.

Tabelle 6.22: Übersicht über die Ergebnisse der CO-Struktur

Ion	Parameter	Experiment	GGA+U				LDA	GGA
			5	6	7	8		
Fe ²⁺	B_{dip} [T]	—	-16,32	-16,51	-16,69	-16,84	—	—
	B_{orb} [T]	—	-7,18	-7,08	-7,31	-7,55	—	—
	B_{hf} [T]	—	29,87	30,29	30,33	30,51	31,42	29,90
	B_{gesamt} [T]	~ 8	6,36	6,70	6,33	6,12	31,42	29,90
	δ [$\frac{mm}{s}$]	~ 1	0,70	0,72	0,73	0,74	0,60	0,59
	eQV_{zz} [$\frac{mm}{s}$]	3,60 – 4,00	3,64	3,66	3,79	3,89	-0,84	2,48
Fe ³⁺	B_{dip} [T]	—	-0,69	-0,59	-0,52	-0,44	—	—
	B_{orb} [T]	—	-0,62	-0,53	-0,45	-0,36	—	—
	B_{hf} [T]	—	37,63	38,16	37,80	37,57	30,41	31,90
	B_{gesamt} [T]	~ 50	36,36	37,04	36,84	36,78	30,41	31,90
	δ [$\frac{mm}{s}$]	$\sim 0,4$	0,24	0,22	0,20	0,17	0,44	0,37
	eQV_{zz} [$\frac{mm}{s}$]	1,00 – 1,50	1,22	1,27	1,27	1,28	1,13	-0,32

Tabelle 6.23: Übersicht über die Ergebnisse der VM-Struktur

Ion	Parameter	Experiment	GGA+U				LDA	GGA
			5	6	7	8		
Fe ^{2.5+}	B_{dip} [T]	—	-3,46	-3,41	-3,46	-3,75	—	—
	B_{orb} [T]	—	4,45	3,93	3,80	4,26	—	—
	B_{hf} [T]	—	37,78	38,25	38,11	37,28	31,33	33,44
	B_{gesamt} [T]	~ 30	38,77	38,78	38,45	37,81	31,33	33,44
	δ [$\frac{mm}{s}$]	$\sim 0,5$	0,39	0,40	0,39	0,35	0,45	0,46
	eQV_{zz} [$\frac{mm}{s}$]	$\sim 0,1$	-0,91	-0,91	-0,96	-1,13	-0,42	-0,41

6.11.6 Ergebnisse der Untersuchung für die VM-Struktur

In der Tabelle 6.23 (Seite 94) sind die Ergebnisse für die VM-Struktur aufgeführt.

Die Ergebnisse der Berechnung für die VM-Struktur mit GGA+U sind deutlich schlechter als bei der CO-Struktur; in diesem Fall ist die Beschreibung mit einer reinen GGA-Rechnung sogar besser geeignet. Dies gilt vor allem für die Isomeriewerschiebung und den elektrischen Feldgradienten, die stark vom experimentellen Wert abweichen. Das Ergebnis überrascht jedoch nicht, wenn man bedenkt, daß die theoretischen Berechnungen ohne Berücksichtigung der Temperatur, d.h. am absoluten Nullpunkt, durchgeführt wurden. Die Experimente fanden hingegen bei einer Temperatur von 340K statt.

7 Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit wurde versucht, einige interessante Phänomene, die bei Vorliegen eines Verwey-Überganges bei YBaFe_2O_5 auftreten, mit Mitteln der Quantenmechanik nachzuvollziehen und so besser zu verstehen. In dem folgenden kurzen Abschnitt wird nun versucht, die wesentlichen Erkenntnisse aus den Untersuchungen zusammenzufassen.

Allgemein kann gesagt werden, daß die CO-Modifikation besser mit den angewandten Methoden zu berechnen ist als die VM-Modifikation, da das experimentelle Verhalten mit LDA und GGA nur sehr schlecht, mit LDA/GGA+U jedoch zur Gänze sehr gut reproduzierbar ist. Man kann damit vor allem auch die Ursache der Veränderungen in der Struktur unterhalb der Verwey-Temperatur deuten: durch die doppelte Besetzung des d_{xz} -Orbitals kommt es zu einer, dem Jahn-Teller-Effekt verwandten Verzerrung in dieser Ebene. Da die Eisenionen gleicher Oxidationsstufe in dieser Struktur nur in Richtung der y-Achse kettenartig aufeinanderfolgen, ist besagtes d_{xz} -Orbital das einzige, das für eine solche doppelte Besetzung in Frage kommt. WIEN2k ist in der Lage, diese Besetzungsverhältnisse zu reproduzieren. Auch das Auftreten einer signifikanten Ladungstrennung und die gute Übereinstimmung der magnetischen Momente mit den experimentellen Werten sind Anzeichen dafür, daß die CO-Struktur mit GGA+U sehr gut zu berechnen ist. Mit Hilfe von AIM konnte darüber hinaus der Ladungsunterschied zwischen den Eisenatomen in der CO-Struktur besser als mit einer gewöhnlichen SCF-Rechnung verdeutlicht werden.

Für die VM-Struktur gilt hingegen, daß zwar jeder einzelne Teilbereich mit einer der beiden Methoden gut simulierbar war, eine zufriedenstellende Gesamtuntersuchung unter Zuhilfenahme von nur einem Funktional war jedoch nicht möglich. So sind die Ergebnisse für die magnetischen Momente nur unter Zuhilfenahme von GGA+U zufriedenstellend, auf der anderen Seite fallen die Ergebnisse für den elektrischen Feldgradienten (EFG) dann klar besser aus, wenn GGA oder LDA zum Einsatz kommt.

Die Abschätzung von U_{eff} mittels einer constrained electron Methode sowie einer rein empirischen Untersuchung ergab übereinstimmende Werte für beide Modifikationen. Für beide untersuchten Modifikationen ist ein $U_{eff} > 6eV$, also ein recht hoher Wert, zu empfehlen, um optimale Resultate zu erzielen.

Eine Eigenschaft, die mit den verwendeten Mitteln nicht nachzuvollziehen war, ist die relative Stabilität der beiden Modifikationen. Eigentlich sollte die CO-Struktur am abso-

7 Zusammenfassung

luten Nullpunkt stabiler als die VM-Struktur sein, aus dem Vergleich der Gesamtenergien ergibt sich jedoch das Gegenteil. Der Unterschied der beiden Energien beträgt, bezogen auf eine Formeleinheit, 6,2mRy, ist also recht klein.

Bei der Überprüfung der experimentellen magnetischen Konfiguration konnten bei beiden Modifikationen die jeweiligen experimentellen Aufstellungen verifiziert werden. Für die CO-Struktur konnte die Typ-G Aufstellung und für die VM-Struktur die YBaCuFeO₅-Aufstellung als stabilste Möglichkeit der Aufstellung ermittelt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] VERWEY, E.J.: *Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperature*. Nature, 144:327–328, 1939.
- [2] KOHANOFF, JORGE: *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [3] SCHRÖDINGER, ERWIN: *Quantisierung als Eigenwertproblem*. Ann. d. Physik, 79:361–376, 1926.
- [4] HARTREE, D.R.: *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods*. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24:89–110, 1928.
- [5] FOCK, V.: *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Z. Phys., 61:126–148, 1930.
- [6] THOMAS, L.H.: *The calculation of atomic fields*. Proc. Cambridge Phil. Soc., 23:542–548, 1927.
- [7] FERMI, E.: *A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements*. Z. Phys., 48:73–79, 1928.
- [8] HOHENBERG, P. und W. KOHN: *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev., 136:864–867, 1964.
- [9] KOHN, W. und L. SHAM: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev., 14:1133–1138, 1965.
- [10] CEPERLEY, D.M. und B.J. ALDER: *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Phys. Rev. Lett., 45:566–569, 1980.
- [11] PERDEW, J.P. und A. ZUNGER: *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B, 23:5048–5079, 1981.
- [12] PERDEW, J.P., K. BURKE und M. ERNZERHOF: *Generalized gradient approximation made simple*. Phys. Rev. Lett., 77:3865–3868, 1996.

Literaturverzeichnis

- [13] BECKE, A.D.: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys Rev. A, 38:3098–3100, 1988.
- [14] LEE, C., W. YANG und R.G. PARR: *Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B, 2(37):785, 1988.
- [15] PERDEW, J.P., S. KURTH, A. ZUPAN und P. BLAHA: *Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation*. Phys. Rev. Lett., 82:2544–2547, 1999.
- [16] ANISIMOV, V.I. und O. GUNNARSSON: *Density functional calculation of effective Coulomb interactions in metals*. Phys. Rev. B, 43:7570, 1991.
- [17] MADSEN, G.K.H. und P. NOVAK: *Charge order in magnetite. An LDA+U study*. Europhys. Lett., 69(5):777–783, 2005.
- [18] BECKE, A.D.: *Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 98:5648–5652, 1993.
- [19] BLOCH, F.: *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*. Z. Phys., 52:555–560, 1928.
- [20] SLATER, J.C.: *Wave functions in a periodical potential*. Phys. Rev., 51:846–851, 1937.
- [21] ANDERSEN, O.K.: *Linear methods in band theory*. Phys. Rev. B, 12:3060–3083, 1975.
- [22] SINGH, D.J.: *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. Phys. Rev. B., 43:6388–6392, 1991.
- [23] SJÖSTEDT, E., L. NORDSTRÖM und D.J. SINGH: *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid State Comm., 114:15–20, 2000.
- [24] MADSEN, GEORG K.H., PETER BLAHA, KARLHEINZ SCHWARZ, ELISABETH SJÖSTEDT und LARS NORDSTRÖM: *Efficient linearization of the augmented plane-wave method*. Phys. Rev. B, 64(195134), 2001.
- [25] BLAHA, PETER, KARLHEINZ SCHWARZ, GEORG K. H. MADSEN, DIETER KVASNICKA und JOACHIM LUITZ.: *WIEN2k - An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Nummer ISBN 3-9501031-1-2. Techn. Universität Wien Getreidemarkt 9/156 A-1060 Wien/Austria.

Literaturverzeichnis

- [26] ANDERSON, P.W.: *Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites*. Physical Review, 102(4):1008–1014, 1956.
- [27] BRANDENBURG, K. und H. PUTZ: *DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System*. CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251 D-53002 Bonn, Germany.
- [28] KAREN, PAVEL, PATRICK M. WOODWARD, P.N. SANTHOSH, T. VOGT, P.W. STEPHENS und S. PAGOLA: *Verwey Transition under Oxygen Loading in $R\text{BaFe}_2\text{O}_{5+w}$ ($R = \text{Nd}$ and Sm)*. Journal of Solid State Chemistry, 167:480–493, 2002.
- [29] WOODWARD, PATRICK M. und PAVEL KAREN: *Mixed Valence in YBaFe_2O_5* . Inorganic Chemistry, 42:1121–1129, 2003.
- [30] WOLLAN, E.O. und W.C. KOEHLER: *Neutron Diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$* . Phys. Rev., 100(2):545–563, 1955.
- [31] ROBIN, M.B. und P. DAY: *Mixed Valence Compounds – a Survey and Classification*. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 10:247–422, 1967.
- [32] WALZ, FRIEDRICH: *The Verwey transition - a topological review*. J. Phys. Condens. Matter, 14:285–340, 2002.
- [33] WILSON, A.H.: *The Theory of Electronic Semi-Conductors*. Proc. R. Soc., 133:458–492, 1931.
- [34] HUBBARD, J. Proc. R. Soc., 277(237), 1964.
- [35] VERWEY, E.J., P.W. HAAYMAN und F.C. ROMELJN: *Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures II. Electronic Conductivity*. J. Chem. Phys., 15(181-187), 1947.
- [36] LEONOV, I., A.N. YARESKO, V.N. ANTONOV, M.A. KOROTIN und V.I. ANISIMOV: *Charge and orbital order in Fe_3O_4* . Phys. Rev. Letters, 93(14), 2004.
- [37] JAHN, H.A. und E. TELLER: *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy*. Proc. R.Soc. London, 161:220–235, 1937.
- [38] KAREN, PAVEL, PATRICK M. WOODWARD, JOHAN LINDEN, TOM VOGT, ANDREW STUDER und PETER FISCHER: *Verwey Transition in mixed-valence $\text{TbBaFe}_2\text{O}_5$: Two attempts to order charges*. Physical Review B, 64(214405), 2001.
- [39] BLÖCHL, P., O. JEPSEN und P.K. ANDERSEN: *Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integration*. Phys. Rev. B, 49(23):16223–16233, 1994.

Literaturverzeichnis

- [40] BADER, R.F.W.: *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*. Oxford University Press, 1990.
- [41] NOVAK, P. und J. RUSZ: *Exchange interactions in barium hexaferrite*. Phys. Rev. B, 71(18433), 2005.
- [42] DUFF, K.J.: *Calibration for the isomer shift for ^{57}Fe* . Phys. Rev. B, 9(1):66–72, 1974.
- [43] PETRILLI, HELENA M., PETER E. BLÖCHL, PETER BLAHA und KARLHEINZ SCHWARZ: *Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method*. Phys. Rev. B, 57(23):14690–14697, 1998.
- [44] DUFEK, P., P. BLAHA und K. SCHWARZ: *Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of ^{57}Fe* . Phys. Rev. Lett., 75(3545), 1995.
- [45] LINDEN, JOHAN, PAVEL KAREN, H. YAMAUCHI und M. KARPINEN: *Exploring the Verwey-Type Transition in $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ using ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy*. Hyperfine Interactions, 156/157:321–325, 2004.
- [46] LINDEN, JOHAN, PAVEL KAREN, A. KJEKSHUS, J. MIETTINEN, T. PIETARI und M. KARPINEN: *Valence-state mixing and separation in $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{5+w}$* . Physical Review B, 60(22):15251–15260, 1999.

Abkürzungsverzeichnis

CO	charge ordered
VM	valence mixed
DFT	Dichtefunktionaltheorie
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
SCF	self consistent field
LDA	local density approximation
GGA	generalized gradient approximation
APW	augmented plane waves
LAPW	linearized augmented plane waves
AIM	atoms in molecules
AFM	antiferromagnetisch
FM	ferromagnetisch
EFG	elektrischer Feldgradient

Tabellenverzeichnis

4.1	Übersicht über die kristallographischen Parameter	34
4.2	Eisen-Sauerstoff-Bindungslängen	35
6.1	Die wichtigsten Rechenparameter	48
6.2	Die verwendeten muffin-tin Radien	48
6.3	Vergleich von experimentellen und berechneten Werten der CO-Struktur .	50
6.4	Experimentelle und berechnete Werte der VM-Struktur	54
6.5	Abhängigkeit einiger Werte von U_{eff}	56
6.6	Elektronenverteilung der Eisenatome	58
6.7	Ergebnisse der Abschätzung von U	58
6.8	Geometrieoptimierung der CO-Struktur mit GGA	59
6.9	Eisen-Sauerstoff-Bindungslängen in der optimierten CO-Struktur	60
6.10	Geometrieoptimierung der VM-Struktur mit GGA	61
6.11	In der CO-Struktur auftretende Rotationsmatrizen	63
6.12	In der VM-Struktur auftretende Rotationsmatrizen	64
6.13	Mögliche Bindungen zwischen Eisen- und Sauerstoffatomen	64
6.14	Durch AIM erhaltene Ladungen der Atome	77
6.15	Energien für verschiedene Magnetisierungsrichtungen	79
6.16	Übersicht über die magnetischen Anordnungen	83
6.17	Energien der berechneten magnetischen Konfigurationen	83
6.18	Berechnete magnetische Konfigurationen für die VM-Struktur	84
6.19	Mögliche magnetische Anordnungen	87
6.20	Die einzelnen z_{ij} - Werte	87
6.21	Ergebnisse der Austauschwechselwirkung	88
6.22	Übersicht über die Ergebnisse der CO-Struktur	94
6.23	Übersicht über die Ergebnisse der VM-Struktur	94

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einteilung der Berechnungsmethoden	6
2.2	Einteilung der Elementarzelle in (I) Kugelsphären und (II) zwischenatomaren Raum	22
3.1	Ablauf einer SCF-Rechnung mit WIEN2k	28
4.1	Die Perowskit-Struktur	31
4.2	Darstellung der untersuchten Strukturen	33
4.3	Länge der Eisen-Sauerstoffbindungen	35
4.4	Die magnetischen Superstrukturen	37
5.1	Jahn-Teller Verzerrung im oktaedrischen Ligandenfeld	45
5.2	Jahn-Teller Verzerrung im quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld	46
6.1	Bandstruktur CO-Struktur mit GGA	51
6.2	Zustandsdichte der CO-Struktur mit GGA	51
6.3	Bandstruktur der CO-Struktur mit GGA+U	52
6.4	Zustandsdichte der CO-Struktur mit GGA+U	52
6.5	Bandstruktur der VM-Struktur mit GGA	53
6.6	Zustandsdichte der VM-Struktur mit GGA	54
6.7	Bandstruktur der VM-Struktur mit GGA+U	55
6.8	Zustandsdichte der VM-Struktur mit GGA+U	55
6.9	Aufspaltung der d-Orbitale für d^6 -high spin im quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld	65
6.10	Aufspaltung der Molekülorbitale für zweiwertiges Eisen	66
6.11	Zustandsdichten der d-Orbitale für zweiwertiges Eisen	67
6.12	Aufspaltung der d-Orbitale für d^5 -high spin im quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld	68
6.13	Aufspaltung der Molekülorbitale für dreiwertiges Eisen	69
6.14	Zustandsdichten der d-Orbitale für dreiwertiges Eisen	70
6.15	Das berechnete Orbitalschema für die VM-Struktur	71
6.16	Zustandsdichten der d-Orbitale für Eisen in der VM-Struktur	72
6.17	Elektronendichte des d_{xz} -Orbitals von Fe^{2+}	74
6.18	Darstellung der untersuchten Ebene	74
6.19	Spindichte des d_{xz} -Orbitals von Fe^{2+}	75
6.20	Darstellung der Oberfläche von Fe_3	78

Abbildungsverzeichnis

6.21 Die verschiedenen magnetischen Anordnungen der CO-Struktur	81
6.22 Schematischer Aufbau zur Mößbauer-Spektroskopie	89

Danksagung

Die vorliegende Arbeit hat mich über ein Jahr beschäftigt – ein Jahr, das auch in privater Hinsicht vielfältige Veränderungen barg. Während dieser Zeit konnte ich Einblicke in die Welt der theoretischen Chemie gewinnen, die gerade wegen deren scheinbarer Verslossenheit *unschätzbar* für mich sind. Bei der Arbeit in einem Bereich wie diesem ist die Gefahr groß, sich in mathematischen Details zu verlieren, manchmal an ihnen zu verzweifeln, – und dabei die faszinierende Möglichkeit der Methoden aus den Augen zu verlieren, nämlich: die Welt der Atome *beschreibbar* zu machen...

Es sollen an dieser Stelle jedoch die Personen genannt werden, ohne die alles anders gekommen wäre: Zuerst möchte ich vor allem meinen Eltern danken, die mich zu jedem Zeitpunkt dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben.

Darüber hinaus gilt mein Dank natürlich auch meinen Betreuern, Professor Schwarz und Professor Blaha, die mir immer mit Rat und Tat beiseite gestanden sind, wenn ich mit den „Tücken“ der Theorie zu kämpfen hatte.

Weiters möchte ich natürlich auch den Mitgliedern des Instituts für Theoretische Chemie danken, die stets für eine ebenso konstruktive wie freundschaftliche Atmosphäre gesorgt haben.

Christian Spiel