

Kapitel 10

Entwicklung nach orthogonalisierten ebenen Wellen (OPW - Methode).

10.1 Einleitung

C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).

Die Methode, die in diesem Kapitel besprochen wird, weist den Nachteil der im Kap. 9 erläuterten Entwicklung der Wellenfunktion nach ebenen Wellen (schlechte Konvergenz) nicht auf. Der Preis für diese Vorteile liegt in einer erhöhten Komplexität des OPW - Verfahrens gegenüber der PW - Methode.

10.2 Definition der Core – Funktionen

Die Hauptursache für die Probleme bei der PW - Entwicklung liegt in der Tatsache begründet, daß bei dieser Methode *Core- und Valenzelektronen* unterschiedslos als mehr oder weniger frei, d.h. nicht mehr einem bestimmten Atomkern zugeordnet betrachtet werden. Dieser Ansatz ist jedoch, was die Core - Elektronen betrifft, sicher nicht gerechtfertigt! (Siehe auch Abb. 10.1.)

Besser ist es, bereits beim Ansatz die ganz verschiedenen physikalischen Eigenschaften der stark lokalisierten Core-Elektronen und der weitgehend delokalisierten Valenzelektronen zu berücksichtigen: diese Aufteilung der Metallelektronen in Core- und Valenzelektronen ist die Grundidee der *Methode der orthogonalisierten ebenen Wellen OPW*.

Für die *Corefunktionen* versucht man, Bloch-Eigenschaften und atomare Eigenschaften zu kombinieren; dies geschieht durch den Ansatz

$$\varphi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) \equiv |\mathbf{k}, j\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (10.1)$$

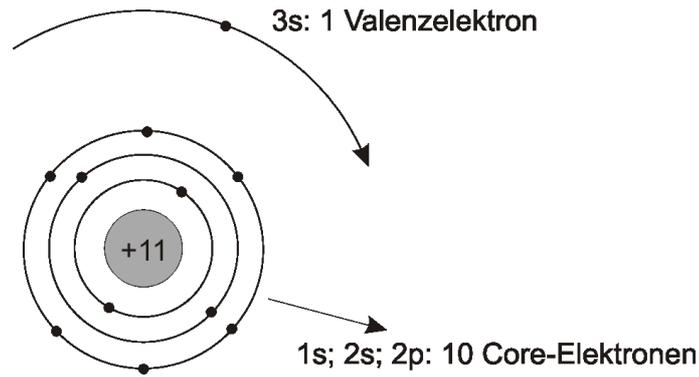


Abbildung 10.1: Anordnung der Core- und Valenz-Elektronen am Beispiel des Natrium Metalles.

\mathbf{k} ist der Blochvektor, \mathbf{R} ein realer Gittervektor, N ist die Zahl der Einheitszellen im Grundgebiet Ω , und $w_j(\mathbf{r})$ ist eine *atom-artige* Wellenfunktion eines am Ort $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ lokalisierten Core-Elektrons im quantenmechanischen Zustand $|j\rangle$.

Bitte verifizieren Sie selbst, daß der Ansatz (10.1) das Blochsche Theorem erfüllt, daß also gilt:

$$\varphi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}).$$

Für später ist noch eine andere Eigenschaft dieser Corefunktionen wichtig, nämlich ihre Periodizität im \mathbf{k} -Raum, die ebenfalls aus (10.1) folgt:

$$\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},j}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}). \quad (10.2)$$

Man könnte nun annehmen, daß man für die $w_j(\mathbf{r})$ einfach die entsprechenden Wellenfunktionen der *isolierten Atome* nehmen kann. Daß dem nicht so ist, wird an Hand der folgenden Rechnung demonstriert:

Wenn die Funktion (10.1) das Verhalten des j -ten Core - Elektrons *im ganzen Kristall* beschreiben soll, so muß sie notwendig Eigenfunktion des Hamiltonoperators

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (10.3)$$

mit dem Kristallpotential $V(\mathbf{r})$ sein; es muß also

$$\hat{H}\varphi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k},j} \cdot \varphi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) \quad (10.4)$$

bzw.

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E_{\mathbf{k},j} \right\} w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = 0.$$

gelten.

Das Kristallpotential $V(\mathbf{r})$ kann als Summe der Potentiale aller Elementarzellen geschrieben werden:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}'} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}')$$

und damit folgt:

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{R}'} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}') - E_{\mathbf{k},j} \right\} w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = 0$$

bzw.

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - E_{\mathbf{k},j} \right\} \cdot w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \\ \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}') w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = 0. \end{aligned}$$

Wenn man nun annimmt, daß die Potentialfunktion und die Wellenfunktionen *verschiedener* Elementarzellen nur sehr geringfügig überlappen¹, ist der zweite Term der obigen Gleichung vernachlässigbar, und Man erhält:

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - E_{\mathbf{k},j} \right\} w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \simeq 0.$$

Aus dieser Gleichung läßt sich unmittelbar die Schrödingergleichung ablesen, der die Funktionen w_j genügen müssen:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) - E_j \right\} w_j(\mathbf{r}) = 0, \quad (10.5)$$

wobei $v(\mathbf{r})$ - wie gesagt - nicht das Atompotential, sondern das Kristallpotential bedeutet. Die entsprechenden Energie-Eigenwerte $E_{\mathbf{k},j} = E_j$ sind unabhängig vom Bloch - Vektor \mathbf{k} , was nicht verwundert, denn es ist ja gerade die Wirkung der Potentiale benachbarter Zellen, welche das Entstehen von *Energiebändern* verursacht.

In praktisch allen konkreten OPW-Rechnungen wird das in (10.5) vorkommende Potential radialsymmetrisch approximiert²:

$$v(\mathbf{r}) = v(|\mathbf{r}|).$$

In diesem Fall ist bekanntlich die Gleichung (10.5) bzgl. der Kugelkoordinaten r bzw. ϑ , φ separierbar, d.h.:

$$w_j(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (10.6)$$

Y ist die Kugelflächenfunktion, und die Quantenzahl j steht für das atomare Quantenzahltripel n, l, m .

¹Diese Bedingung, die geradezu eine Definition eines *Core*-Elektrons ist, ist in vielen - nicht in allen! - Fällen ausgezeichnet erfüllt.

²In diesem und im folgenden Kapitel wird ein Bravaisgitter mit 1 Ion im Zentrum der Einheitszelle angenommen.

10.3 Orthogonalitätseigenschaften der Core-Funktionen

Es gilt für das direkte Produkt zweier Zustände:

$$\langle \mathbf{k}, j | \mathbf{k}', j' \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}'} \cdot \underbrace{\int_{(\Omega)} d^3 r w_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) w_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}')}_I .$$

Nimmt man an, daß die Funktionen w_j benachbarter Einheitszellen nicht merkbar überlappen, so gilt wegen der Orthogonalität der atomaren Funktionen

$$I \approx \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \int_{\Omega} d^3 r w_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) w_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \delta_{j, j'} .$$

Man erhält weiters

$$\langle \mathbf{k}, j | \mathbf{k}', j' \rangle = \frac{1}{N} \delta_{j, j'} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} = \delta_{j, j'} \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{K}} ,$$

wobei man das letzte Ergebnis unter Verwendung von (1.20) erhält. Insbesondere gilt für $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ die Orthogonalitätsrelation

$$\langle \mathbf{k}, j | \mathbf{k}, j' \rangle = \delta_{j, j'} . \quad (10.7)$$

10.4 Die orthogonalisierte ebene Welle (OPW)

Wie bei der Ebene-Wellen-Methode sollen im folgenden Basisfunktionen für die Entwicklung von Lösungen der Einteilchen-Schrödingergleichung (9.1) definiert werden. Diese Basisfunktionen sollen die folgenden Eigenschaften haben:

- Um die ungenügende Konvergenz des PW-Verfahrens zu verbessern, soll die ebene Welle um einen *Core-Anteil* erweitert werden, mit welchem das Verhalten von $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ in der Nähe der Atomkerne besser beschrieben werden kann. Dieses Ziel kann mit dem folgenden Ansatz für die Entwicklungsfunktionen erreicht werden:

$$\begin{aligned} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \sum_{j(\text{Core})} \mu_{\mathbf{k}, j} \varphi_{\mathbf{k}, j}(\mathbf{r}) \\ &= |\mathbf{k}\rangle - \sum_{j(\text{Core})} \mu_{\mathbf{k}, j} |\mathbf{k}, j\rangle . \end{aligned} \quad (10.8)$$

Die Funktion $\phi_{\mathbf{k}}$ hat also sowohl den Charakter einer ebenen Welle als auch den Charakter von Atomorbitalen.

- Die Basisfunktion muß eine Blochwelle sein, was sicher erfüllt ist, weil ja beide Bestandteile von Glg. (10.8), $|\mathbf{k}\rangle$ und $|\mathbf{k}, j\rangle$, die Bloch-Bedingung erfüllen.
- Die Bandstrukturrechnung soll nur die Energien der Valenzelektronen ergeben, nicht die der Core-Elektronen.

Dieses Ziel kann erreicht werden, wenn gefordert wird, daß der Ansatz (10.8) zu jeder gegebenen Corefunktion orthogonal ist, d.h. daß für alle j die Bedingung

$$\langle \phi_{\mathbf{k}} | \mathbf{k}, j \rangle = 0 \quad (10.9)$$

gilt.

Die Gleichungen (10.8) und (10.9) definieren eine sogenannte *orthogonalisierte ebene Welle* OPW.

Auswertung von (10.9)

$$\langle \phi_{\mathbf{k}} | \mathbf{k}, j \rangle = \langle \mathbf{k} | \mathbf{k}, j \rangle - \sum_{j'} \mu_{\mathbf{k}, j'}^* \underbrace{\langle \mathbf{k}, j | \mathbf{k}, j' \rangle}_{=\delta_{j, j'} \text{ siehe (10.7)}} \stackrel{!}{=} 0, \quad (10.10)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\mathbf{k}, j}^* &= \langle \mathbf{k} | \mathbf{k}, j \rangle \\ \mu_{\mathbf{k}, j} &= \langle \mathbf{k}, j | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3 r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \varphi_{\mathbf{k}, j}^*(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (10.11)$$

Durch Einsetzen von (10.1) in diese Bestimmungsgleichung für $\mu_{\mathbf{k}, j}$ erhält man:

$$\begin{aligned} \mu_{\mathbf{k}, j} &= \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\mathbf{R}} \int_{\Omega} d^3 r e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} w_j^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int_{\Omega} d^3 r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} w_j^*(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

wobei Ω_0 das Volumen der Einheitszelle ist. Da $w_j(\mathbf{r})$ einen gebundenen Zustand beschreibt, was

$$w_j(|\mathbf{r}| \rightarrow \infty) \rightarrow 0$$

erfordert, kann die Integration über das Kristallvolumen Ω formal bis ins Unendliche ausgedehnt werden:

$$\mu_{\mathbf{k}, j} = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int_{(\infty)} d^3 r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} w_j^*(\mathbf{r}). \quad (10.12)$$

Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung von (10.6) mit $j = (nlm)$ und unter Anwendung der bekannten Entwicklung einer ebenen Welle nach *sphärischen Besselfunktionen* j_l ,

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{+l'} i^{l'} j_{l'}(kr) Y_{l'm'}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) :$$

$$\begin{aligned} \mu_{\mathbf{k},nlm} &= \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{j'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{+l'} i^{l'} Y_{l'm'}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) \int_{r=0}^{\infty} dr r^2 R_{nl}(r) j_{l'}(kr) \\ &\times \underbrace{\int_{\vartheta=0}^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi)}_{=\delta_{l,l'} \delta_{m,m'}} . \end{aligned}$$

Setzt man noch

$$I_{nl}(k) \equiv \int_{r=0}^{\infty} dr r^2 R_{nl}(r) j_l(kr) , \quad (10.13)$$

so lautet der *Orthogonalitätskoeffizient*

$$\mu_{\mathbf{k},nlm} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} i^l Y_{lm}(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) I_{nl}(k) . \quad (10.14)$$

Für die im folgenden Abschnitt auszuwertenden Integrale sind noch die Produkte

$$\langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t} | \mathbf{k} + \mathbf{K}_{t'}, j \rangle \quad (10.15)$$

von Bedeutung. Es gilt wegen (10.2)

$$\langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t} | \mathbf{k} + \mathbf{K}_{t'}, j \rangle = \langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t} | \mathbf{k} + \mathbf{K}_t, j \rangle = 0 , \quad (10.16)$$

wobei das Ergebnis „0“ aus der Orthogonalisierungsbedingung (10.9) folgt.

10.5 Die Säkularmatrix der OPW – Methode

Die im vorigen Abschnitt definierten OPW's können nun als Entwicklungsfunktionen für die Wellenfunktionen der Valenzelektronen dienen:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{t=1}^{\infty} a_t(\mathbf{k}) \phi_{\mathbf{k},t}(\mathbf{r}) \quad (10.17)$$

mit

$$\phi_{\mathbf{k},t}(\mathbf{r}) \equiv \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t}(\mathbf{r}) = |\mathbf{k} + \mathbf{K}_t\rangle - \sum_{j(\text{Core})} \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_t, j\rangle ,$$

was unter Berücksichtigung von (10.2) zu

$$\phi_{\mathbf{k},t}(\mathbf{r}) = |\mathbf{k} + \mathbf{K}_t\rangle - \sum_{j(\text{Core})} \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j} |\mathbf{k}, j\rangle \quad (10.18)$$

vereinfacht werden kann.

Wie bereits im Kap. 11 über die PW-Entwicklung ausgeführt wurde, erhält man die Linearkoeffizienten $a_t(\mathbf{k})$ in der Entwicklung (10.17) aus dem homogenen linearen Gleichungssystem (9.5)-(9.7):

$$\sum_t a_t(\mathbf{k}) \left[H_{s,t}^{(\mathbf{k})} - E(\mathbf{k}) S_{s,t}^{(\mathbf{k})} \right] = 0 \quad \text{für } s = 1, \dots, \infty, \quad (10.19)$$

$$S_{s,t}^{(\mathbf{k})} = \int_{\Omega} d^3r \phi_{\mathbf{k},s}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k},t}(\mathbf{r}).$$

und

$$\begin{aligned} H_{s,t}^{(\mathbf{k})} &= \int_{\Omega} d^3r \phi_{\mathbf{k},s}^*(\mathbf{r}) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_{\mathbf{k},t}(\mathbf{r}) + \\ &+ \sum_{\mathbf{K}} V(\mathbf{K}) \int_{\Omega} d^3r \phi_{\mathbf{k},s}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \phi_{\mathbf{k},t}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Im Falle der OPW-Basis (10.18) ergibt sich für die Strukturmatrix der Ausdruck

$$\begin{aligned} S_{s,t} &= \langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s} | \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t} \rangle \\ &= \langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s} | \mathbf{k} + \mathbf{K}_t \rangle - \sum_{j(\text{Core})} \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j} \underbrace{\langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s} | \mathbf{k}, j \rangle}_{=0 \text{ wegen (10.16)}} \\ &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_s | \mathbf{k} + \mathbf{K}_t \rangle - \sum_{j(\text{Core})} \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s,j}^* \underbrace{\langle \mathbf{k}, j | \mathbf{k} + \mathbf{K}_t \rangle}_{=\mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j}} \\ &= \delta_{s,t} - \sum_{j(\text{Core})} \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s,j}^* \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j}. \end{aligned} \quad (10.20)$$

Zum Unterschied zur PW-Entwicklung (9.10) liegt hier kein orthogonales Basissystem vor!

Die OPW-Hamiltonmatrix ist ebenfalls ohne Schwierigkeiten darstellbar:

$$\begin{aligned} H_{s,t} &= \int_{\Omega} d^3r \phi_{\mathbf{k},s}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \phi_{\mathbf{k},t}(\mathbf{r}) = \langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s} | \hat{H} | \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t} \rangle \\ &= \langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s} | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{K}_t \rangle - \sum_{j(\text{Core})} \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j} \underbrace{\langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s} | \hat{H} | \mathbf{k}, j \rangle}_{=E_j \langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s} | \mathbf{k}, j \rangle = 0} \\ &= \underbrace{\langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_s | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{K}_t \rangle}_{\text{siehe PW-Theorie}} - \sum_{j(\text{Core})} \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s,j}^* \underbrace{\langle \mathbf{k}, j | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{K}_t \rangle}_{=E_j \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j}} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_s|^2 \delta_{s,t} + V(\mathbf{K}_s - \mathbf{K}_t) - \sum_{j(\text{Core})} E_j \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s,j}^* \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j}, \end{aligned} \quad (10.21)$$

wobei die $V(\mathbf{K}_s - \mathbf{K}_t)$ die entsprechenden Fourierkoeffizienten des Kristallpotentials sind.

Wie Sie aus den Gleichungen (10.20) und (10.21) unmittelbar sehen, sind beide Bestandteile der *Säkularmatrix* $H_{s,t}^{(\mathbf{k})} - E(\mathbf{k}) S_{s,t}^{(\mathbf{k})}$ hermitesch. Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in die Gleichung (10.19) ergibt sich das OPW-Gleichungssystem

$$a_s(\mathbf{k}) \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_s|^2 + V(\mathbf{0}) - E(\mathbf{k}) - \sum_{j(\text{Core})} (E_j - E(\mathbf{k})) |\mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s,j}|^2 \right] + \sum_{t \neq s} a_t(\mathbf{k}) \left[V(\mathbf{K}_s - \mathbf{K}_t) - \sum_{j(\text{Core})} (E_j - E(\mathbf{k})) \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s,j}^* \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j} \right] = 0 \quad (10.22)$$

mit $s = 1, \dots, \infty$. Setzt man in der obigen Gleichung alle Orthogonalitätskoeffizienten μ gleich Null, so reduzieren sich diese Gleichungen zum PW-Ansatz (9.13).

Nachteile der OPW-Methode: Der OPW-Ansatz ist nicht „autark“ wie der PW-Ansatz: die Größen E_j bzw. die in den Orthogonalitätskoeffizienten μ vorkommenden atom-artigen Funktionen $w_j(\mathbf{r})$ sind Input-Größen, d.h., sie müssen unabhängig von der Bandstrukturechnung bestimmt werden.

10.6 Anwendung der OPW – Methode auf Lithium

Um die Leistungsfähigkeit der OPW – Methode im Vergleich zur PW – Näherung zu zeigen, soll nun wieder auf das ‘Standardbeispiel’ Lithium zurückgegriffen werden. Dieses einfachste Metall hat nur einen einzigen Core – Zustand mit der Hauptquantenzahl $n = 1$ und der Bahndrehimpuls- bzw. magnetischen Quantenzahl $l = m = 0$. Die entsprechende Wellenfunktion lautet gemäß (10.6)

$$w_{100}(\mathbf{r}) = R_{10}(r) Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{10}(r),$$

und der Radialteil $R_{10}(r)$ sowie der zugehörige Energie-Eigenwert $E_{10} = -3.064 \text{ Ry}$ wurden durch numerische Lösung der Differentialgleichung (10.5) ermittelt, wobei genau dasselbe Kristallpotential verwendet wurde wie bei der PW-Näherung im Kapitel 9.

Im konkreten Fall gibt es also nur einen Orthogonalitätskoeffizienten, der nach (10.14) die Form

$$\mu_{\mathbf{k},100} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} I_{10}(k) = \sqrt{\frac{4\pi}{\Omega_0}} I_{10}(k)$$

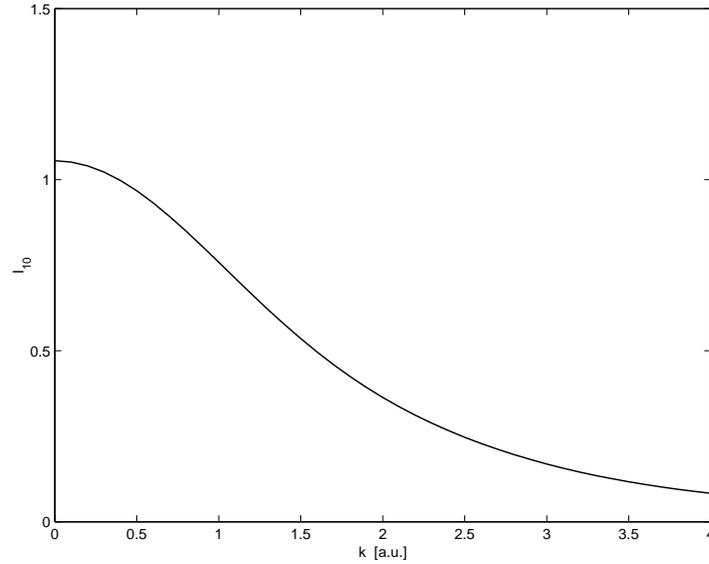


Abbildung 10.2: Die Funktion $I_{10}(k)$ für Lithium.

hat, wobei das Integral

$$I_{10}(k) = \int_{r=0}^{\infty} dr r^2 R_{10}(r) \frac{\sin(kr)}{kr}$$

numerisch integriert wurde (s. Abb. 10.2).

Somit lauten in diesem Falle die Matrixelemente (10.20) und (10.21):

$$S_{s,t} = \delta_{s,t} - \frac{4\pi}{\Omega_0} I_{10}(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_s|) I_{10}(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_t|), \quad (10.23)$$

$$H_{s,t} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_t|^2 \delta_{s,t} + V(\mathbf{K}_t - \mathbf{K}_s) - \frac{4\pi}{\Omega_0} E_{10} I_{10}(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_s|) I_{10}(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_t|). \quad (10.24)$$

Durch die numerische Lösung des Gleichungssystems (Eigenwertproblems) (10.19) erhält man die Bandstruktur der Valenzelektronen im Lithiummetall. In den folgenden Diagrammen und Tabellen soll nun die Leistungsfähigkeit der OPW-Methode im Vergleich mit den PW-Ergebnissen im Kap. 11 dokumentiert werden.

Die Abb. 10.3 zeigt die - im Vergleich mit dem PW-Ansatz - sehr gute Konvergenz der OPW-Methode bereits für relativ wenige reziproke Gittervektoren.

Im Diagramm 10.4 sind die Ergebnisse bzgl. der 2s-Bandbreite von Li zusammengefaßt, wie sie mittels der PW- bzw. OPW-Methode in Abhängigkeit von verschiedenen Größen der Säkularmatrix erhalten werden. Diese Ergebnisse werden dem Resultat der APW-Methode gegenübergestellt.

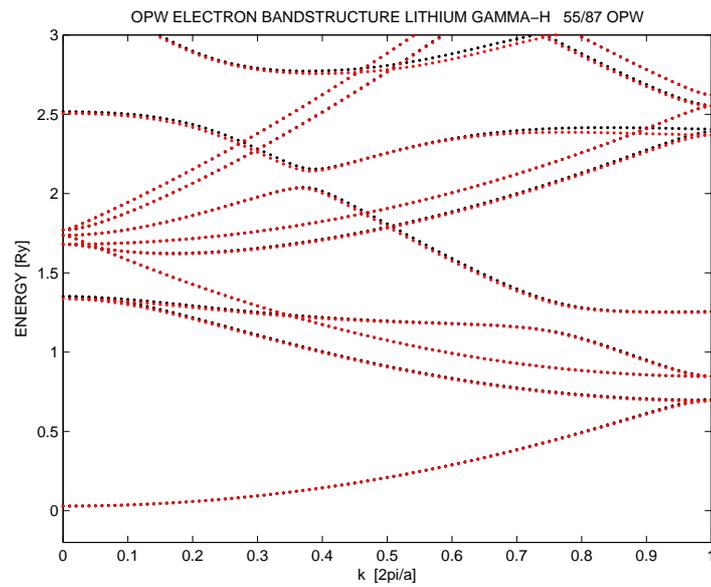


Abbildung 10.3: Zum Konvergenzverhalten der OPW – Methode. (Schwarze Punkte = 55, rote Punkte = 87 reziproke Gittervektoren.)

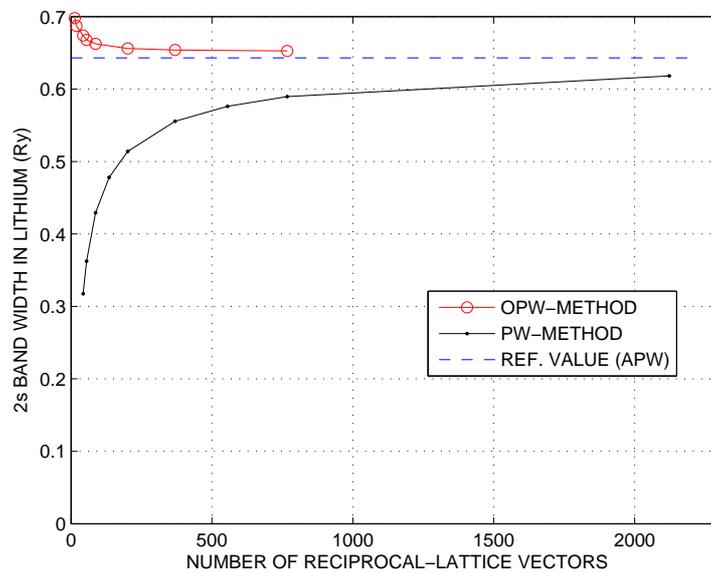


Abbildung 10.4: Das Konvergenzverhalten der OPW-Methode, demonstriert an Hand der Bandbreite des Lithium-2s-Bandes.

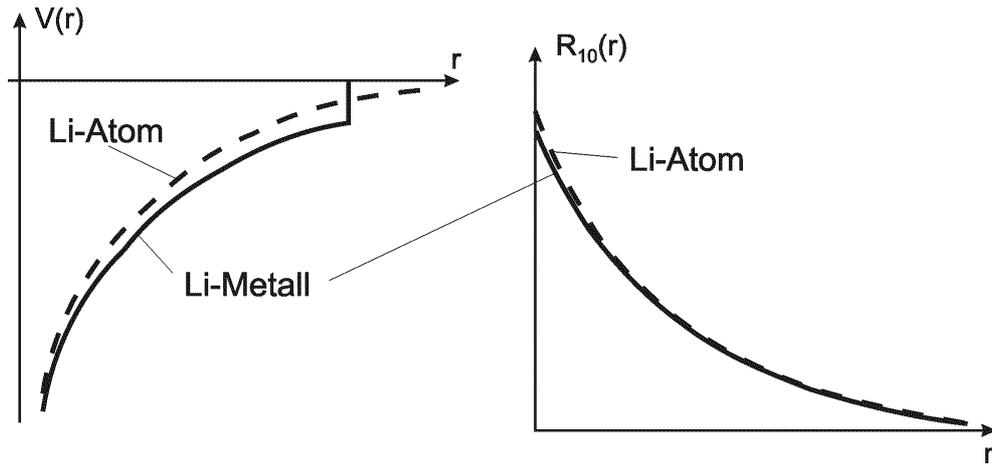


Abbildung 10.5: Die Potentialverhältnisse und die R_{10} -Funktion für das Li-Atom und für das Lithium Metall (schematisch).

Die OPW – Methode ist mit Erfolg zur Bandstrukturberechnung all jener Metalle herangezogen worden, wo eine Klassifizierung der Metallelektronen in Core- und Valenzelektronen möglich ist.

Ein gewisser Nachteil der OPW – Methode liegt darin, daß zur Berechnung der Orthogonalitätskoeffizienten eine möglichst genaue Kenntnis der Wellenfunktionen $w_j(\mathbf{r})$ erforderlich ist. Wie bereits im Abschnitt 10.2 gezeigt wurde, sind die $w_j(\mathbf{r})$ nicht mit den atomaren Wellenfunktionen identisch, sondern es handelt sich gemäß Gl. (10.4) um Lösungen einer (atomaren) Schrödingergleichung, welche das *Potential der Elementarzelle* enthält.

Die Unterschiede zwischen diesen beiden Zuständen werden im Diagramm (Abb. 10.5) verdeutlicht. Links sind dort die Potentialverhältnisse des Li-Atoms denen innerhalb der Elementarzelle gegenübergestellt, und rechts finden Sie die entsprechenden Radialanteile der Wellenfunktion $R_{10}(r)$. Die geringen Unterschiede zwischen den R_{10} -Funktionen in Abb. 10.5 könnten zur Schlußfolgerung verleiten, daß es gleichgültig ist, welche der beiden R_{10} -Funktionen man zur Berechnung der Orthogonalitätskoeffizienten heranzieht.

Daß dem nicht so ist, zeigt eindrucksvoll die Tabelle 10.1, in der die OPW-Energien der ersten 5 Valenzzustände der Li-Bandstruktur angegeben sind: links sind die OPW-Energien dargestellt, wenn man in den OPW-Formeln die atomare 1s-Funktion aus Gleichung (10.5) unter Verwendung des Kristallpotentials $v(\mathbf{r})$ verwendet, und rechts sieht man die entsprechenden OPW-Energien, die sich ergeben, wenn man E_{1s} und $w_{1s}(\mathbf{r})$ aus dem Lithium-Atompotential berechnet.

Tabelle 10.1: E_{Δ} für $\frac{ak}{2\pi} = 0.7$. Erklärung s. Text.

<i>Coremit Kristallpot.</i>	<i>Coremit Atompot.</i>
0.431	0.400
0.826	0.826
0.976	0.976
1.295	1.143
1.508	1.456

Als weiteres Beispiel werden im folgenden OPW-Bandstrukturen für das fcc-Metall Aluminium gezeigt³. Die Atome dieses Metalls haben die Struktur

$$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^1$$

wobei die 1s-, 2s- und 2p-Elektronen typische *Core-Elektronen* sind. Die OPW-Methode liefert also nur die Bandstruktur der Valenzelektronen (3s, 3p usw.). Wie die folgenden Diagramme, die auf 9, 59 und 137 OPW's beruhen, haben die OPW-Ergebnisse eine rasche Konvergenz und passen sehr gut zu Resultaten, die mit aufwändigeren Methoden wie z.B. der APW-Methode (s. Kap. 13) erhalten werden:

Obwohl OPW-Bandstrukturrechnungen in der aktuellen Forschung so gut wie keine Rolle mehr spielen, haben sie dennoch auch heute einen wichtigen Platz in der theoretischen Festkörperphysik:

OPW-Rechnungen sind nämlich sozusagen der Startpunkt für eine Bandstrukturmethode, die in der gegenwärtigen Forschung, vor allem in der Halbleiterphysik, eine sehr wichtige Rolle spielt: es ist dies die *Methode der Pseudopotentiale*, um die es im nächsten Kapitel geht.

³s. die Bachelorarbeiten von D. Steffelbauer (2009) und von W. Dobrautz (in Arbeit).

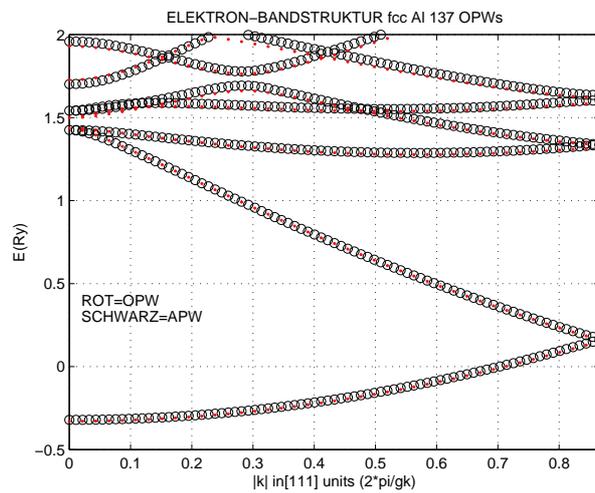
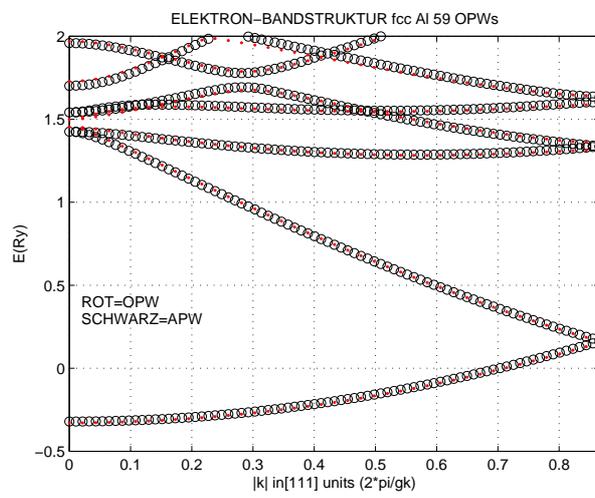
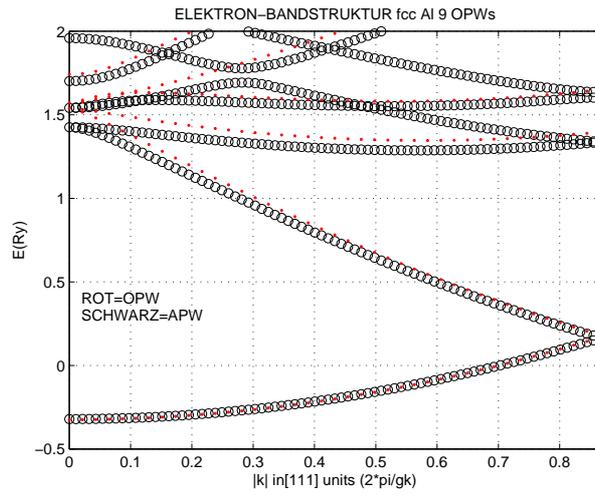


Abbildung 10.6: OPW-Bandstrukturen in [111]-Richtung für fcc Al für 9 (oben), 59 (mitte) und 137 (unten) orthogonalisierte ebene Wellen. Die schwarzen Punkte zeigen die Ergebnisse einer APW-Rechnung.