

Kapitel 13

Die APW – Methode

13.1 Einleitung

Wie im vorigen Kapitel bereits erläutert, basiert die *Methode der erweiterten ebenen Wellen (augmented plane waves)* APW auf einer Entwicklung der gesuchten Blochfunktionen in der Form

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{\infty} a_s(\mathbf{k}) \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_s}^{\text{APW}}(\mathbf{r}; E_{\mathbf{k}}) \equiv \sum_{s=1}^{\infty} a_s(\mathbf{k}) \phi_{\mathbf{k}_s}^{\text{APW}}, \quad (13.1)$$

wobei die Entwicklungsfunktionen $\phi_{\mathbf{k}}^{\text{APW}}$ durch die Gleichungen (12.9) gegeben sind.

Man steht nun vor dem folgenden Problem: Wie kann man die Koeffizienten a_s so bestimmen, daß

- die obige Linearkombination Eigenfunktion der Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E_{\mathbf{k}} \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0$$

mit $V(\mathbf{r})$ in der *muffin-tin*-Näherung (s. Kap. 12.2) ist, und daß gleichzeitig

- die Kontinuitätsbedingung bzgl. der ersten Ableitung von $\psi_{\mathbf{k}}$ auf der Oberfläche der MT-Kugel erfüllt ist?

Die Antwort lautet: man verwendet (13.1) als *trial function* für eine Variationsvorschrift, welche die Unstetigkeit der *trial functions* berücksichtigt.

Man kann dann wie folgt argumentieren: *Da die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators mit diskreten Energie-Eigenwerten Zustandsfunktionen für die Metallelektronen darstellen, müssen die trial functions, die zu stationären Energiewerten des Variationsproblems gehören, notwendigerweise auch die Stetigkeitsbedingungen erfüllen.*

13.2 Das Variationsverfahren

Hier soll nun das Variationsverfahren in allgemeiner Weise behandelt werden. Wir spalten dabei die Wellenfunktion in eine Versuchsfunktion $u_i(\mathbf{r})$ auf, welche im Innenbereich eines Grundgebietes stetig und differenzierbar sei, und in eine ebensolche für den Außenbereich $u_a(\mathbf{r})$. S sei die Grenzfläche zwischen den beiden Bereichen mit dem zugehörigen Flächenelement dS . \mathbf{n} ist der nach außen zeigende Normalenvektor auf S , und $d\mathbf{s} \equiv \mathbf{n}dS$.

Der diesem Problem entsprechende Energieausdruck ist gegeben durch

$$E \int_{i+a} d^3r u^* u = \int_{i+a} d^3r u^* \hat{H} u + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2} \int_{(S)} d\mathbf{s} \cdot [\nabla u_a^* + \nabla u_i^*] (u_a - u_i) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2} \int_{(S)} d\mathbf{s} \cdot [\nabla u_a - \nabla u_i] (u_a^* + u_i^*). \quad (13.2)$$

Die Brauchbarkeit dieses Ausdruckes soll im folgenden dadurch bewiesen werden, daß eine kleine Störung δu der auf S stetigen korrekten Wellenfunktion u_t , die zu Unstetigkeiten auf S führt, den korrekten Energiewert E_t unverändert (stationär) läßt.

Um diese *Stationaritätsbedingung* zu beweisen, machen wir den folgenden Ansatz:

u_t und E_t erfüllen die Schrödingergleichung, also: $\hat{H}u_t = E_t u_t$. Störungen von u_t in der Form

$$u_i = u_t + \delta u_i \quad \text{bzw.} \quad u_a = u_t + \delta u_a \quad (13.3)$$

(i =Innenbereich, a =Außenbereich) ergeben eine *trial function*, bei welcher u_i im Innenbereich und u_a im Außenbereich stetig sind, jedoch (i. a.) auf S Unstetigkeiten auftreten. Wir wollen nun annehmen, daß diese Verschiebungen von u_t eine Veränderung des Energiewertes in der Form

$$E = E_t + \delta E \quad (13.4)$$

bewirken.

Einsetzen von (13.3) und (13.4) in (13.2) ergibt den folgenden Ausdruck, wenn nur Variationen bis maximal erster Ordnung berücksichtigt werden:

$$\delta E \int_{i+a} d^3r u_t^* u_t + E_t \left[\int_{i+a} d^3r u_t^* u_t + \int_i d^3r (\delta u_i^* u_t + u_t^* \delta u_i) + \int_a d^3r (\delta u_a^* u_t + u_t^* \delta u_a) \right] =$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{i+a} d^3r u_t^* \hat{H} u_t + \int_i d^3r \left(\delta u_i^* \hat{H} u_t + u_t^* \hat{H} \delta u_i \right) + \int_a d^3r \left(\delta u_a^* \hat{H} u_t + u_t^* \hat{H} \delta u_a \right) \\
&\quad + \frac{\hbar^2}{2m} \int_S ds \cdot \{ [\delta u_a - \delta u_i] \nabla u_t^* - u_t^* [\nabla(\delta u_a) - \nabla(\delta u_i)] \}
\end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung von $\hat{H} u_t = E_t u_t$ ergibt sich weiters

$$\begin{aligned}
\delta E \int_{i+a} d^3r u_t^* u_t &= \int_i d^3r u_t^* \hat{H} \delta u_i + \int_a d^3r u_t^* \hat{H} \delta u_a + \\
&+ \frac{\hbar^2}{2m} \int_S ds \cdot [u_t^* \nabla(\delta u_i) - \delta u_i \nabla u_t^*] - E_t \int_i d^3r \delta u_i u_t^* - \\
&- \frac{\hbar^2}{2m} \int_S ds \cdot [u_t^* \nabla(\delta u_a) - \delta u_a \nabla u_t^*] - E_t \int_a d^3r \delta u_a u_t^*. \quad (13.5)
\end{aligned}$$

Die Integrale in (13.5), die den Operator \hat{H} enthalten, können mit Hilfe des *Gaußschen Integralsatzes*

$$\int_V d^3r \nabla f(\mathbf{r}) = \int_S ds f(\mathbf{r})$$

umgeformt werden. Es gilt nun

$$u_t^* \hat{H} \delta u_i = -\frac{\hbar^2}{2m} u_t^* \nabla^2 \delta u_i + u_t^* V(\mathbf{r}) \delta u_i.$$

Mit der Identität

$$u_t^* \nabla^2 \delta u_i \equiv \nabla(u_t^* \nabla \delta u_i) - \nabla(\delta u_i \nabla u_t^*) + (\delta u_i \nabla^2 u_t^*),$$

welche man durch Ausrechnen leicht beweisen kann, erhält man weiter

$$u_t^* \hat{H} \delta u_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla [u_t^* \nabla \delta u_i - \delta u_i \nabla u_t^*] + \delta u_i \hat{H} u_t^*.$$

Aus dieser Gleichung resultiert das Ergebnis

$$\int_i d^3r u_t^* \hat{H} \delta u_i - \int_i d^3r \delta u_i \hat{H} u_t^* = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S ds \cdot [u_t^* \nabla \delta u_i - \delta u_i \nabla u_t^*] \neq 0.$$

Wichtige Anmerkung: Dieses Ergebnis bedeutet natürlich nicht, daß der Hamilton-Operator plötzlich seine Hermitezität "verloren" hat. Die Ursache für die Ungleichheit der beiden Integrale links liegt darin, daß die auf S unstetige Funktion δu_i nicht zum Definitionsbereich des Operators \hat{H} gehört.

Für den Integranden $u_t^* \hat{H} \delta u_a$ erhält man eine äquivalente Umformung. Somit ergibt sich:

$$\begin{aligned}
\int_i d^3r u_t^* \hat{H} \delta u_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S ds \cdot [u_t^* \nabla \delta u_i - \delta u_i \nabla u_t^*] + E_t \int_i d^3r \delta u_i u_t^* \\
\int_a d^3r u_t^* \hat{H} \delta u_a &= +\frac{\hbar^2}{2m} \int_S ds \cdot [u_t^* \nabla \delta u_a - \delta u_a \nabla u_t^*] + E_t \int_a d^3r \delta u_a u_t^*
\end{aligned} \quad (13.6)$$

Setzt man die Ausdrücke (13.6) in die Gleichung (13.5) ein, so ergibt sich unmittelbar die *Stationaritätsbedingung*

$$\delta E \int d^3r u_t^* u_t = 0.$$

Damit ist bewiesen, daß der Ausdruck (13.2) eine brauchbare Variationsvorschrift für *trial functions* ist, die auf einer geschlossenen Fläche unstetig in bezug auf den Funktionswert und die erste Ableitung sind.

Bei der APW-Methode hat man es mit *trial functions* zu tun, die lediglich bzgl. der ersten Ableitung unstetig sind, und zwar auf der Oberfläche der MT-Kugel mit dem Radius r_{MT} . Dementsprechend erhält man anstelle von (13.2) wegen

$$u_i(S) = u_a(S)$$

und wegen

$$d\mathbf{s} \cdot \nabla u_i = dS \frac{\partial u_i}{\partial r} \quad \text{bzw.} \quad d\mathbf{s} \cdot \nabla u_a = dS \frac{\partial u_a}{\partial r}$$

die einfachere Variationsvorschrift

$$E \int_{i+a} d^3r u^* u = \int_{i+a} d^3r u^* \hat{H} u - \frac{\hbar^2}{2m} \int_{r_{\text{MT}}} dS u_a^* \left[\frac{\partial u_a}{\partial r} - \frac{\partial u_i}{\partial r} \right]. \quad (13.7)$$

13.3 Das APW-Eigenwertproblem

Es geht nun um das Auffinden der stationären E -Werte mit Hilfe von (13.7) und der *trial function*

$$u = \sum_{s=1}^{\infty} a_s \phi_s^{\text{APW}},$$

wobei die Entwicklungsfunktion ϕ^{APW} in (12.9) definiert wird.¹ Die Parameter, welche zu optimieren sind, sind offenbar die Koeffizienten a_s bzw. deren konjugiert-komplexe Werte a_s^* . Es muß also

$$\frac{\partial E}{\partial a_s^*} = 0 \quad \text{für} \quad s = 1, 2, \dots, \infty.$$

gelten. Daraus ergibt sich unter Verwendung von (13.7)

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial a_s^*} \int_{i+a} d^3r u^* u + E \int_{i+a} d^3r \frac{\partial u^*}{\partial a_s^*} u = \\ \int_{i+a} d^3r \frac{\partial u^*}{\partial a_s^*} \hat{H} u - \frac{\hbar^2}{2m} \int_{r_{\text{MT}}} dS \frac{\partial u_a^*}{\partial a_s^*} \left[\frac{\partial u_a}{\partial r} - \frac{\partial u_i}{\partial r} \right], \quad s = 1, 2, \dots, \infty \end{aligned}$$

¹Der obere Index APW bei ϕ wird im weiteren weggelassen.

bzw. mit $\partial u^*/\partial a_s^* = \phi_s^*$ das lineare, homogene Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten a :

$$\sum_{t=1}^{\infty} a_t \left\{ \int_{i+a} d^3r \phi_s^* (\hat{H} - E) \phi_t - \frac{\hbar^2}{2m} \int_{r_{\text{MT}}} dS \phi_{a,s}^* \left[\frac{\partial}{\partial r} \phi_{a,t} - \frac{\partial}{\partial r} \phi_{i,t} \right] \right\} = 0.$$

Die Matrixelemente $M_{s,t}$ der Säkularmatrix dieses Systems haben demnach die Form

$$M_{s,t} = \int_{i+a} d^3r \phi_s^* (\hat{H} - E) \phi_t - \frac{\hbar^2}{2m} \int_{r_{\text{MT}}} dS \phi_{a,s}^* \left[\frac{\partial}{\partial r} \phi_{a,t} - \frac{\partial}{\partial r} \phi_{i,t} \right]. \quad (13.8)$$

Die Auswertung dieses Ausdrucks unter Verwendung von (12.9) ist ziemlich langwierig und ist im Anhang 13.4 nachzulesen. Hier soll nur das Ergebnis angegeben werden, wobei $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{K}_i$ gilt:

$$\begin{aligned} M_{s,t} = & \left[\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_i^2 - E_{\mathbf{k}} \right] \Omega_0 \delta_{s,t} - 4\pi r_{\text{MT}}^2 \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{k}_t - E_{\mathbf{k}} \right] \frac{j_1(|\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t| r_{\text{MT}})}{|\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t|} \right. \\ & - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \vartheta_{s,t}) j_l(k_s r_{\text{MT}}) j_l(k_t r_{\text{MT}}) \\ & \left. \times \left[\frac{d}{dr} R_l(r; E) / R_l(r; E) \right]_{r=r_{\text{MT}}} \right\}. \end{aligned} \quad (13.9)$$

Ω_0 = Volumen der Elementarzelle, P_l = Legendre-Polynom, j_l = sphärische Besselfunktion, und $R_l(r; E)$ ist die Lösung von Glg. (12.3).

Wie man aus (13.9) sieht, tritt das Kristallpotential in der Säkularmatrix über die logarithmische Ableitung $(dR_l/dr)/R_l$ auf. Man erkennt auch unmittelbar, daß die Matrixelemente in bezug auf eine Vertauschung von s und t symmetrisch wird. Die entsprechenden Eigenwerte sind daher reell.

Neben der hervorragenden Leistungsfähigkeit der APW-Methode, über die noch zu berichten sein wird, hat diese Bandstrukturmethode allerdings einen nicht zu unterschätzenden Nachteil. Wie man aus (13.9) sieht, kommt die Eigenwertgröße E nicht nur in der üblichen Form $(-E)$ in der Hauptdiagonale vor, sondern in komplizierter (impliziter) Form auch noch in den Radialfunktionen $R_l(r; E)$. Man hat es also mit einem *nicht-regulären* symmetrischen Eigenwert-Problem zu tun, für dessen Lösung viele effiziente numerische Methoden wie z.B. die *Jacobi*-Methode nicht in Frage kommen. Man muß hingegen die Werte der Säkularmatrix (Det $\{M\}$) als Funktion der Energie für jeden Energiepunkt bestimmen, und aus diesen diskreten Funktionswerten Det $\{M\}(E)$ kann man durch numerische Nullstellenbestimmung die gesuchten Energieeigenwerte erhalten. Das hier beschriebene klassische APW-Verfahren ist also, was die numerische Realisierung betrifft, relativ langsam.

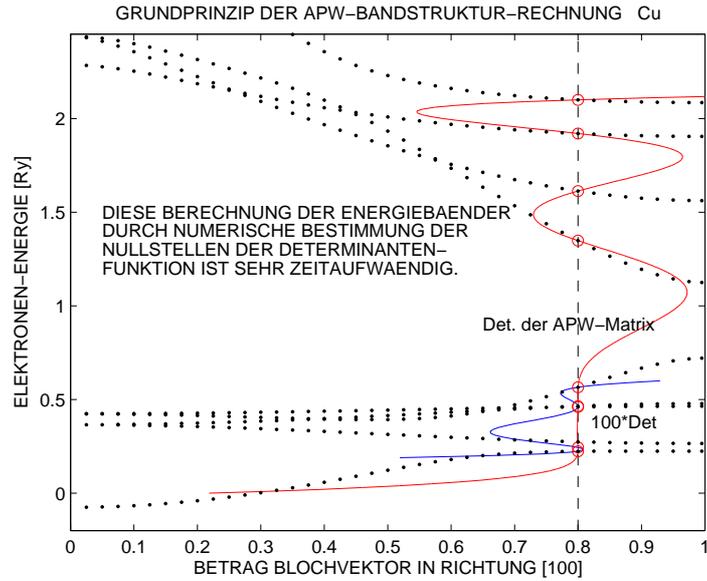


Abbildung 13.1: Schematische Darstellung der numerischen Auswertung des APW-Eigenwertproblems.

Eine gewisse Abhilfe schaffen die in letzter Zeit entwickelten *linearisierten Zellenmethoden* wie die *linearized augmented plane wave method* LAPW (Andersen 1975, Koelling and Arbmman 1975). Diese Methode und andere linearisierte Methoden, die z. B. auf der KKR-Methode (s. Kap. 14) beruhen, werden in einem späteren Kapitel kurz dargestellt.

Abgesehen von diesen Problemen zeichnet sich die APW-Methode durch hervorragende Eigenschaften aus:

- Die APW-Methode ist auf alle Elektronen des Festkörpers anwendbar; die bei der OPW-Methode und Pseudopotentialmethode erforderliche Klassifizierung der Elektronen in *Core*- und *Valenzelektronen* ist unnötig.
- Die Konvergenz der APW-Methode ist ausgezeichnet. Auch für komplizierte Kristallstrukturen und stark lokalisierte Elektronen-Zustände kommt man mit 80-150 APWs aus, um die Energiebänder auf Milli-Rydberg genau zu erhalten, wie man aus der Tabelle 13.1 ersehen kann. Auch die in Glg. (13.9) vorkommende Summe über die Bahndrehimpuls-Quantenzahl l ist ebenfalls rasch konvergent: gewöhnlich wird mit $l_{max} = 12$ gerechnet.

13.3.1 Anwendbarkeit der *muffin-tin*-Näherung

Nun noch einige Informationen über die Qualität der *muffin-tin approximation* für das Kristallpotential. Natürlich hat es bereits sehr früh in der “Ge-

Tabelle 13.1: Zahl der APW Basisfunktionen, welche notwendig ist um d -Bänder zu erhalten, welche auf etwa 0.001 Ry konvergiert sind, als Funktion der Kristallstruktur.

Aus: *Methods in Computational Physics*, eds. B. Alder et al., Academic Press, New York, 1968: L. F. Mattheiss, J. H. Wood, and A. C. Switendick, *The Augmented Plane-Wave Method*, p.110.

Struktur	Z. d. Atome/Zelle	Z. d. APWs	Kommentar
fcc	1	27	
bcc	1	43	
einfach kubisch	1	57	
hcp	2	67	ideales c/a Verhältnis
CsCl	2	81	Gleiche Kugelradien
NaCl	2	113	gleiche Kugelradien

schichte der APW” Untersuchungen darüber gegeben, wie brauchbar diese Näherung ist².

Im folgenden soll diese Problematik an einigen Beispielen erläutert werden.

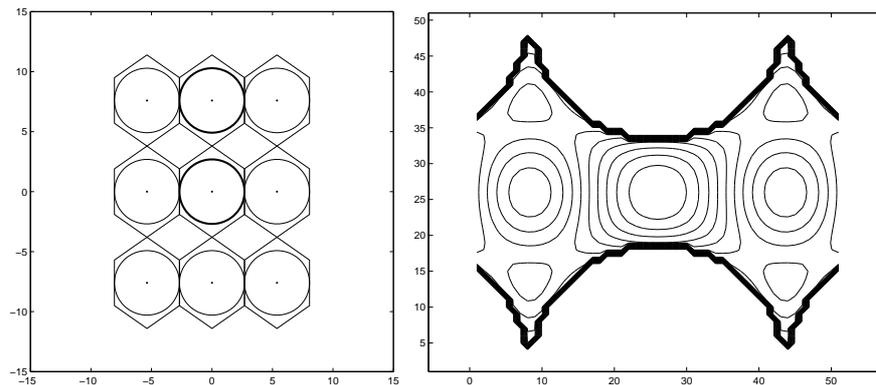


Abbildung 13.2: Struktur der Atomkugeln (links) und Potentialverteilung zwischen den Atomkugeln (rechts) für das fcc-Metall Kupfer.

In den Abb. 13.2 - 13.4 markieren die **dick** gezeichneten Atomkugeln jeweils den Raumbereich zwischen den Kugeln (die *interstitial region*), die rechts davon dargestellt ist.

Wenn Sie für die drei dargestellten Strukturen (*fcc*, *hcp* und *diamond*) den Abstand der Konturlinien des jeweiligen Potentials in der *interstitial region*

²s. z.B. Koelling et al., *Shifts in the Electron Band Structure of Metals Due to Non-Muffin-Tin Potentials*, Phys. Rev. B **1**, 1318 (1970).

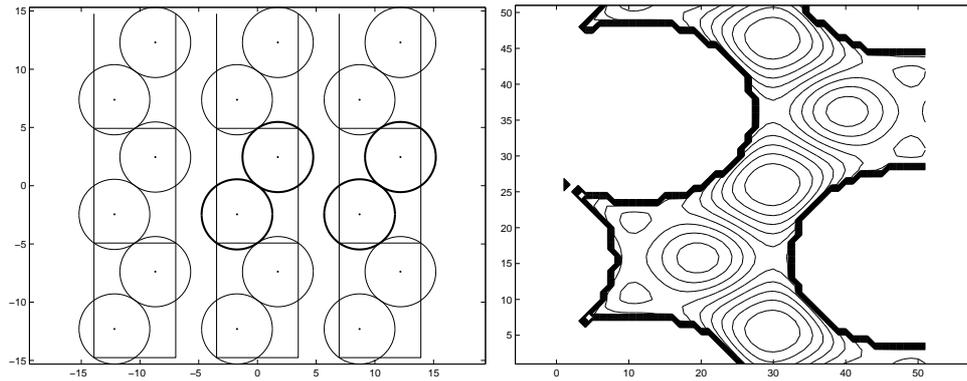


Abbildung 13.3: Struktur der Atomkugeln (links) und Potentialverteilung zwischen den Atomkugeln (rechts) für das hcp-Metall Magnesium.

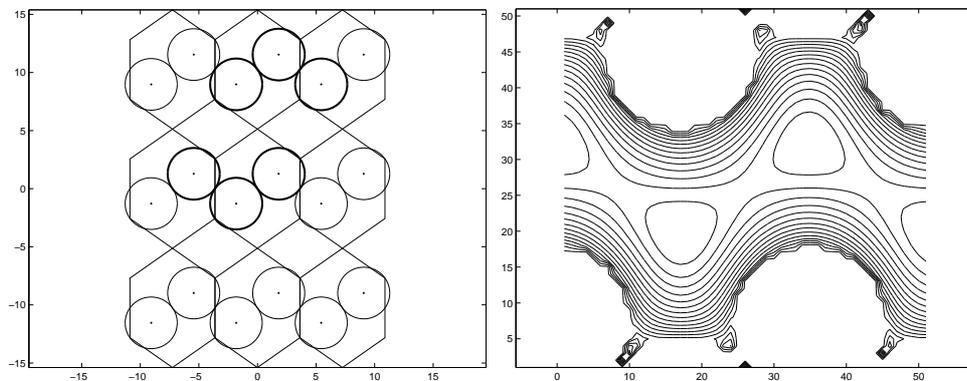


Abbildung 13.4: Struktur der Atomkugeln (links) und Potentialverteilung zwischen den Atomkugeln (rechts) für den Halbleiter Silizium, der in der Diamantstruktur kristallisiert.

vergleichen, erkennen Sie, daß für die sogenannten “dicht-gepackten” Strukturen *fcc* und *hcp* die Potentiale zwischen den Atomkugeln wesentlich geringer variieren als im Falle der viel lockerer aufgebauten Diamantstruktur.

Das hat zur Folge, daß für *fcc*- und *hcp*-Kristalle die *muffin-tin*-Näherung recht gut funktioniert, für Kristalle mit Diamantstruktur aber obsolet ist.

Die dramatischen Konsequenzen können Sie im Diagramm 13.5 sehen, das eine *muffin-tin-APW* Bandstruktur für Silizium zeigt. Eine solche, für den Halbleiter *par excellence* Silizium völlig indiskutable, metallische Bandstruktur wird durch die *muffin-tin*-Näherung verursacht; man erkennt dies sofort, wenn man die Bandstrukturrechnung für Si mit einem *full potential-APW*-Programm durchführt.

Die Entwicklung solcher Bandstrukturmethoden, welche keine *muffin-tin* Näherungen beim Potential mehr benötigen, hat in der letzten Zeit sehr große Fortschritte gemacht. Eine erfolgreiche derartige Entwicklung gibt es seit 1990 auch in Österreich, nämlich das Programm *WIEN*, an dem Kollegen der TU Wi-

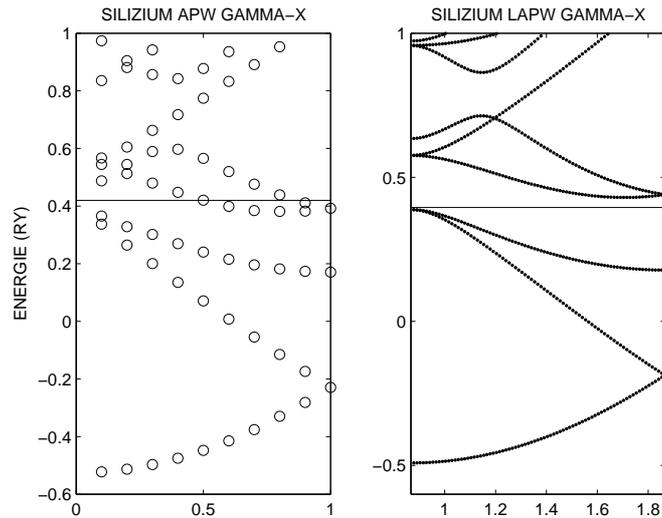


Abbildung 13.5: Links: Fehlerhafte Bandstruktur von Silizium in $[100]$ Richtung. Das unphysikalische metallische Verhalten (Bänder durchstoßen die Fermienergie von 0.42 Ry) ergibt sich daraus, daß die *muffin-tin*-Näherung für “offene” Strukturen wie die Diamantstruktur versagt (H. Sormann, 2002). Rechts: Bandstruktur von Silizium in $[100]$ -Richtung, berechnet mit einem *full-potential* LAPW-Programm (s. Kap. 15).

en (Blaha, Schwarz, Sorantin) und der UNI Graz (Ambrosch-Draxl, jetzt an der Montanuniversität Leoben) entscheidend beteiligt sind. FP APW-Programme wie *WIEN* enthalten oft auch die Möglichkeit, zumindest gewisse *relativistische* Effekte in die Bandstruktur-Berechnung miteinzubeziehen. Mehr davon im Kapitel 15.

Nun noch einige Abbildungen mit konkreten APW-Ergebnissen:

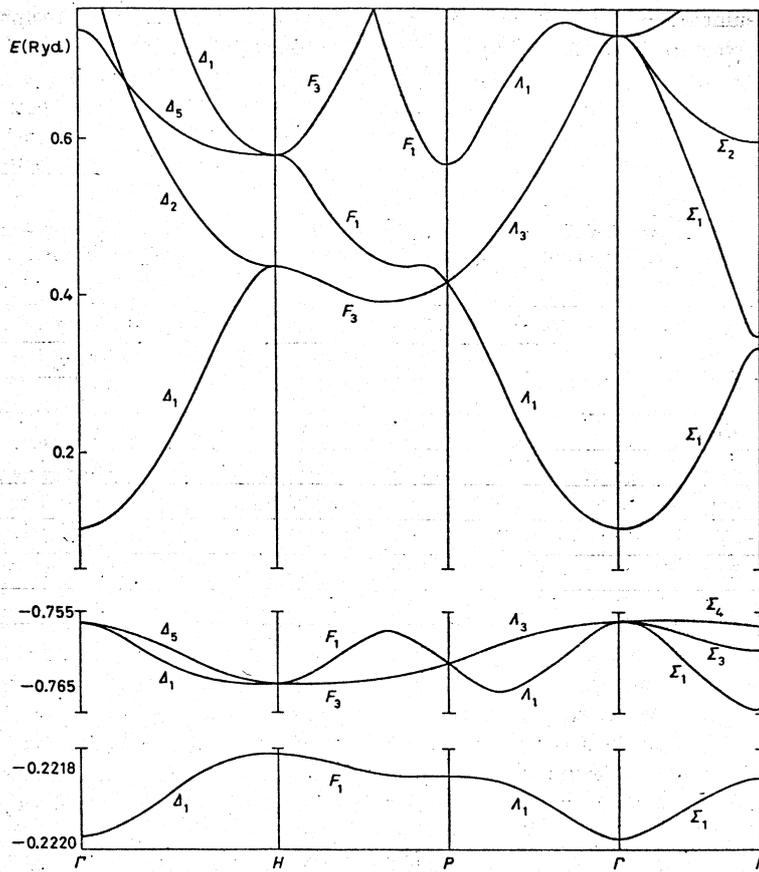
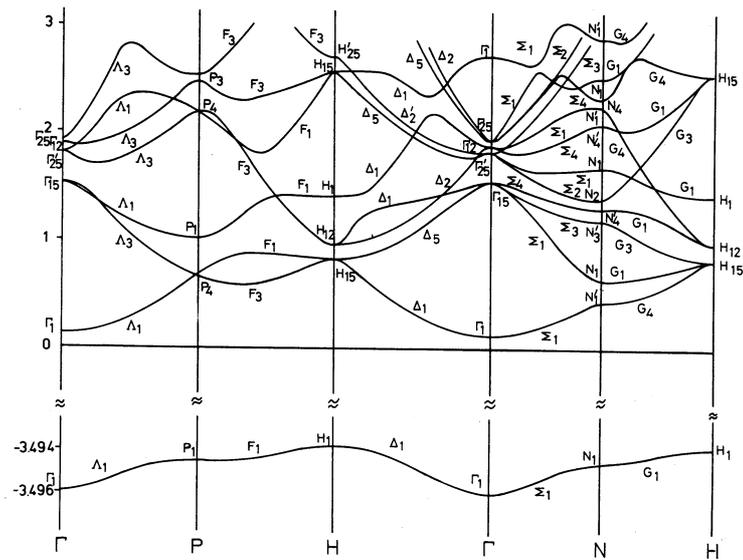
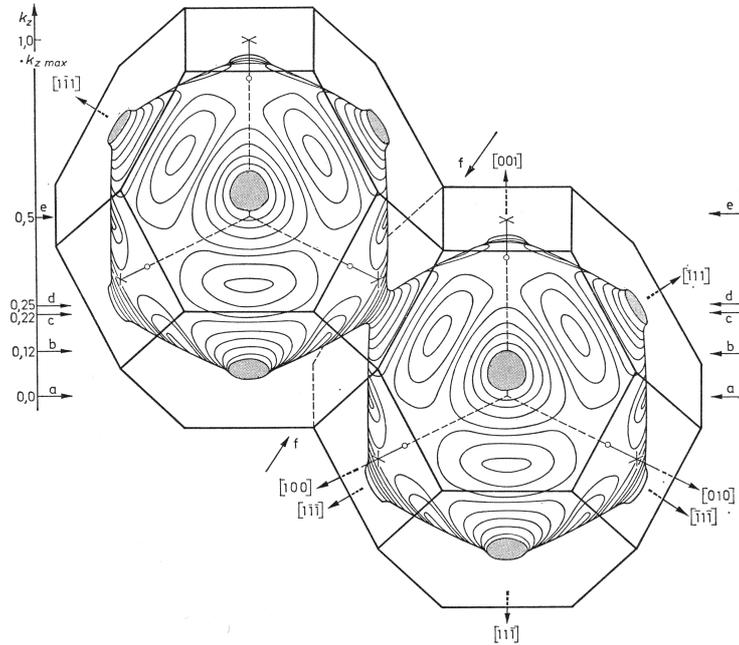


Abbildung 13.6: APW – Bandstruktur für Lithium (oben, aus H. Bross und G. Bohn, Z. Physik B **20**, 261 (1975)) und Kalium (unten, aus H. Bross *et al.* Nuovo Cim. **23**, 27 (1974)).



(Nach Harrison (Ed.) *The Fermi Surface* (1960).)

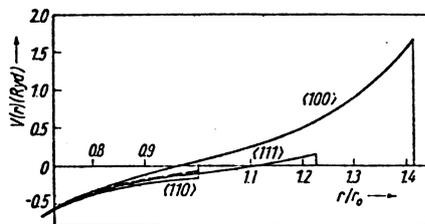
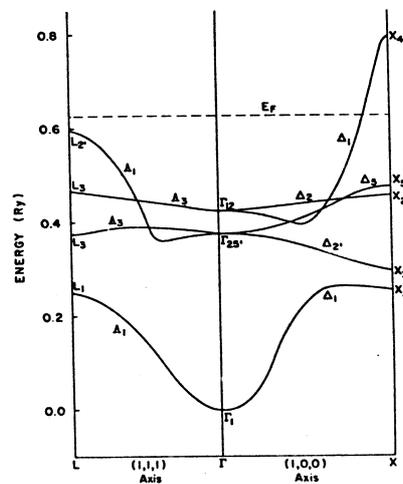


Fig. 2. The Hartree potential of copper in the outer part of the atomic polyhedron, for the directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$, (dashed line: spherical average)



Energy bands in copper from the APW calculations

Abbildung 13.7: APW – Bandstruktur und Fermi Fläche für Kupfer

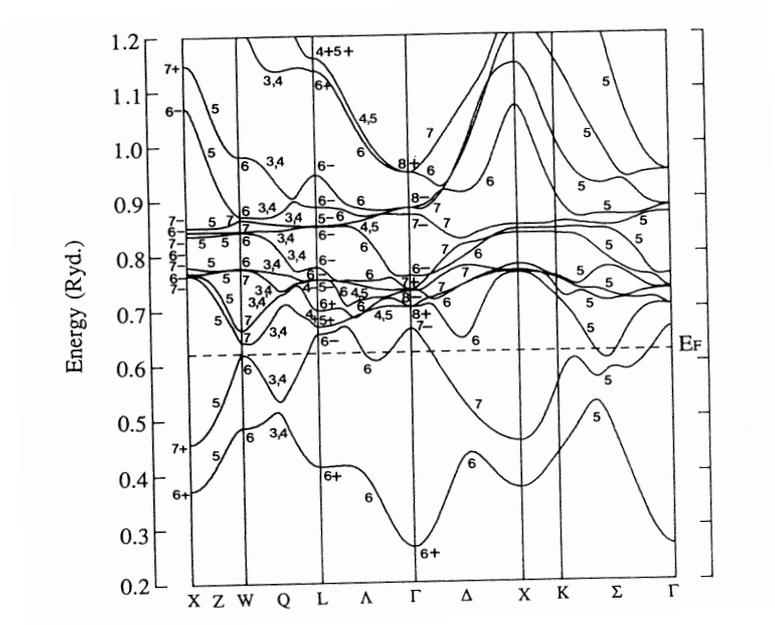


Abbildung 13.8: APW – Bandstruktur für Thallium, M. Higuchi *et al.*, J. Jap. Phys. Soc., **63**, 4463 (1994).

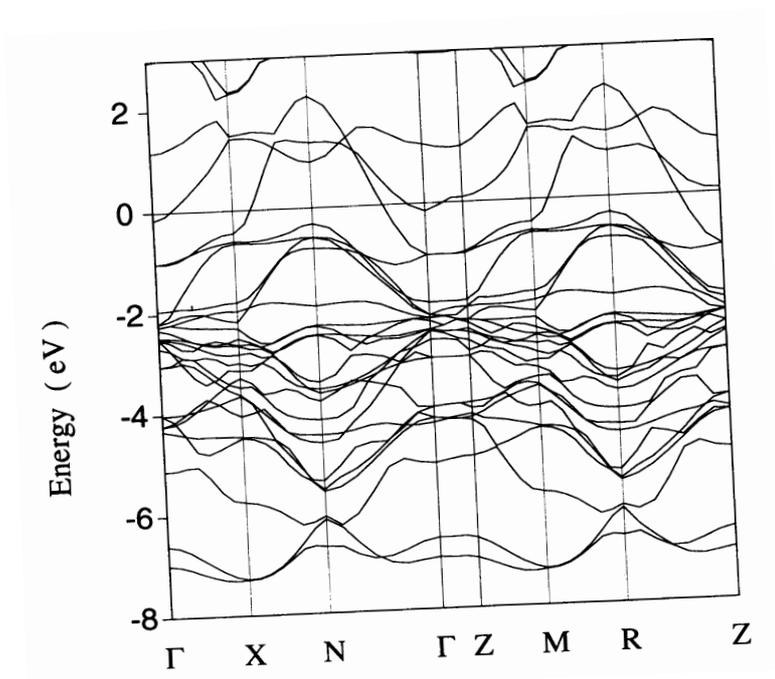


Abbildung 13.9: FLAPW – Bandstruktur für Tl₂Ba₂CuO₆, B. Barbiellini *et al.*, Physica C **229**, 113 (1994).

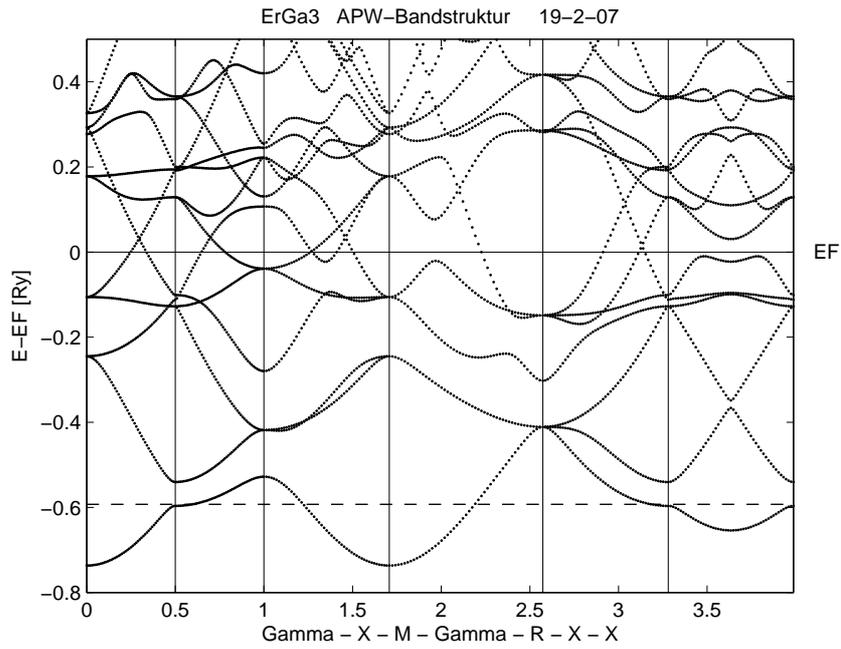


Abbildung 13.10: APW-Bandstruktur für ErGa_3 (Sormann 2007).

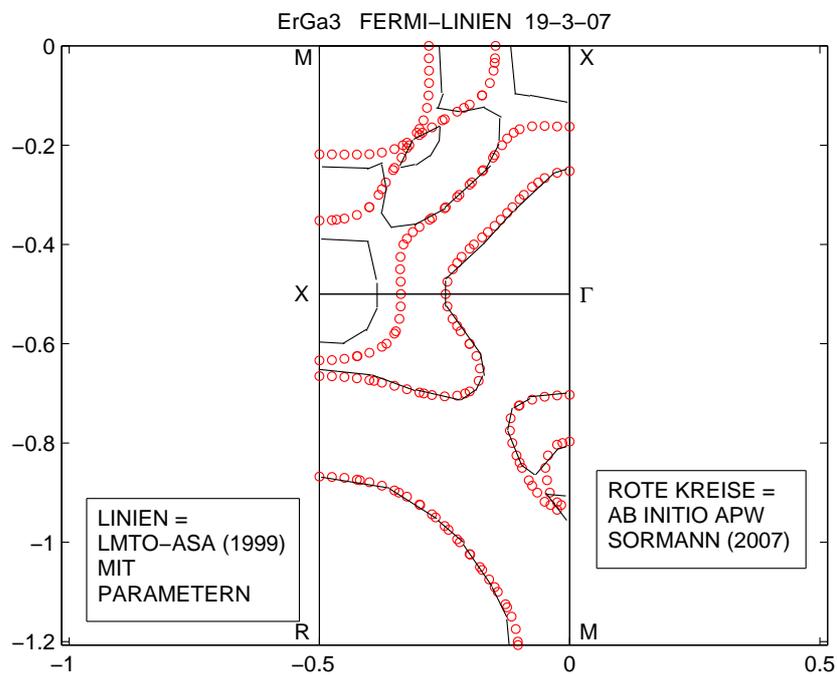


Abbildung 13.11: „Fermi-Schnittlinien“ (*Fermi cuts*), ermittelt aus einer Vielzahl von Bandstrukturen wie oben.

13.4 Anhang: Die APW-Matrixelemente

Das (s, t) -te Element einer APW-Säkularmatrix hat nach (13.8) die Form

$$\begin{aligned} M_{s,t} &= \langle s | \hat{H} - E | t \rangle + \langle s | \hat{S} | t \rangle \\ &= \int_{i+a} d^3r \phi_s^*(\hat{H} - E) \phi_t - \frac{\hbar^2}{2m} \int_{r_{\text{MT}}} dS \phi_{a,s}^* \left[\frac{\partial}{\partial r} \phi_{a,t} - \frac{\partial}{\partial r} \phi_{i,t} \right], \end{aligned}$$

wobei 'i' und 'a' die Integration innerhalb bzw. außerhalb der *muffin-tin*-Kugel mit dem Radius r_{MT} bedeutet. $\phi_s(\mathbf{r}; E)$ ist die zum Blochvektor $\mathbf{k}_s \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_s$ gehörende APW-Basisfunktion in der Form (12.9):

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

Als ersten Schritt berechnet man das Integral $\langle s | \hat{H} - E | t \rangle$. Da alle ϕ im Inneren der *muffin-tin*-Kugel die Schrödingergleichung erfüllen und für den Außenbereich ebene Wellen darstellen, folgt

$$\begin{aligned} \langle s | \hat{H} - E | t \rangle &= \int_{i+a} d^3r \phi_s^*(\mathbf{r}; E) (\hat{H} - E) \phi_t(\mathbf{r}; E) \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_t^2 - E \right] \int_a d^3r \exp[i\mathbf{k}_{t,s} \cdot \mathbf{r}] \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_t^2 - E \right] \left\{ \Omega_0 \delta_{s,t} - \int_i d^3r \exp[i\mathbf{k}_{t,s} \cdot \mathbf{r}] \right\}, \end{aligned}$$

mit $\mathbf{k}_{t,s} \equiv \mathbf{k}_t - \mathbf{k}_s$ und Ω_0 als dem Volumen der Elementarzelle.

Verwendet man nun

$$\begin{aligned} \int_i d^3r \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) &= 4\pi \int_0^{r_{\text{MT}}} dr r^2 \frac{\sin(Kr)}{Kr} \\ &= \frac{4\pi r_{\text{MT}}^2 j_1(Kr_{\text{MT}})}{K}, \end{aligned}$$

so erhält man für das untersuchte Integral den Ausdruck

$$\begin{aligned} \int_{i+a} d^3r \phi_s^*(\mathbf{r}; E) (\hat{H} - E) \phi_t(\mathbf{r}; E) &= \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_t^2 - E \right] \left[\Omega_0 \delta_{s,t} - 4\pi r_{\text{MT}}^2 \frac{j_1(|\mathbf{k}_{t,s}| r_{\text{MT}})}{|\mathbf{k}_{t,s}|} \right]. \end{aligned}$$

Bleibt noch der Ausdruck

$$\langle s | \hat{S} | t \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{r_{\text{MT}}} dS \phi_{a,s}^* \left[\frac{\partial}{\partial r} \phi_{a,t} - \frac{\partial}{\partial r} \phi_{i,t} \right]$$

zu bestimmen. Man entwickelt zunächst ϕ_t im Außenbereich (a) nach sphärischen Besselfunktionen und erhält

$$\begin{aligned} \phi_{a,t}(\mathbf{r}; E) &= \exp(i\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r}) \\ &= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(k_t r) Y_{lm}^*(\vartheta_{k_t}, \varphi_{k_t}) Y_{lm}(\vartheta_r, \varphi_r). \end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned} \phi_{i,t}(\mathbf{r}; E) &= \\ &4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l \frac{j_l(k_t r_{\text{MT}})}{R_l(r_{\text{MT}}; E)} R_l(r; E) Y_{lm}^*(\vartheta_{k_t}, \varphi_{k_t}) Y_{lm}(\vartheta_r, \varphi_r) \end{aligned}$$

und

$$dS = r_{\text{MT}}^2 d\Omega_r = r_{\text{MT}}^2 \sin \vartheta_r d\vartheta_r d\varphi_r$$

ergibt sich daraus der Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle s | \hat{S} | t \rangle &= \\ &-\frac{\hbar^2}{2m} r_{\text{MT}}^2 \int d\Omega_r 4\pi \sum_{l,l'=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} (-i)^l j_l(k_s r_{\text{MT}}) Y_{lm}(\vartheta_{k_s}, \varphi_{k_s}) \\ &\times Y_{lm}^*(\vartheta_r, \varphi_r) 4\pi i^{l'} Y_{l'm'}^*(\vartheta_{k_t}, \varphi_{k_t}) Y_{l'm'}(\vartheta_r, \varphi_r) \\ &\times \frac{\partial}{\partial r} \left[j_{l'}(k_t r) - \frac{j_{l'}(k_t r_{\text{MT}})}{R_{l'}(r_{\text{MT}}; E)} R_{l'}(r; E) \right]_{r=r_{\text{MT}}}. \end{aligned}$$

Verwendet man nun noch die Orthogonalitätsrelation für die Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$, so erhält man

$$\begin{aligned} \langle s | \hat{S} | t \rangle &= \\ &-(4\pi)^2 \frac{\hbar^2}{2m} r_{\text{MT}}^2 \sum_{l,l'=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} (-i)^l i^{l'} Y_{lm}(\vartheta_{k_s}, \varphi_{k_s}) Y_{l'm'}^*(\vartheta_{k_t}, \varphi_{k_t}) \\ &\times j_l(k_s r_{\text{MT}}) j_{l'}(k_t r_{\text{MT}}) \left[\frac{1}{j_{l'}(k_t r_{\text{MT}})} \frac{d}{dr} j_{l'}(k_t r) - \frac{1}{R_{l'}(r_{\text{MT}}; E)} \frac{d}{dr} R_{l'}(r; E) \right]_{r=r_{\text{MT}}} \\ &\times \underbrace{\int d\Omega_r Y_{lm}^*(\vartheta_r, \varphi_r) Y_{l'm'}(\vartheta_r, \varphi_r)}_{=\delta_{ll'} \delta_{mm'}} \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} \langle s | \hat{S} | t \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} (4\pi)^2 r_{\text{MT}}^2 \sum_{l=0}^{\infty} \underbrace{\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta_{k_s}, \varphi_{k_s}) Y_{lm}^*(\vartheta_{k_t}, \varphi_{k_t})}_{=\frac{1}{4\pi} (2l+1) P_l(\cos \vartheta_{s;t})} \\ &\quad \times j_l(k_s r_{\text{MT}}) j_l(k_t r_{\text{MT}}) \left[\frac{1}{j_l(k_t r_{\text{MT}})} \frac{d j_l(k_t r)}{dr} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{R_l(r_{\text{MT}}; E)} \frac{d R_l(r; E)}{dr} \right]_{r=r_{\text{MT}}}, \end{aligned}$$

wobei die P_l die Legendre-Polynome darstellen wobei $\vartheta_{s;t}$ der Winkel zwischen \mathbf{k}_s und \mathbf{k}_t ist.

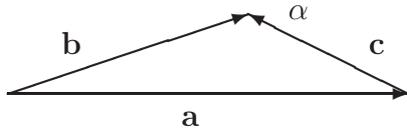
Als Ergebnis der obigen Rechnungen erhält man für die APW-Matrixelemente den Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle s | M | t \rangle &= \left[\frac{\hbar^2}{2m} k_t^2 - E(\mathbf{k}) \right] \left[\Omega_0 \delta_{s,t} - 4\pi r_{\text{MT}}^2 \frac{j_1(|\mathbf{k}_{t,s}| r_{\text{MT}})}{|\mathbf{k}_{t,s}|} \right] \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi r_{\text{MT}}^2 \sum_l (2l+1) P_l(\cos \vartheta_{s;t}) j_l(k_s r_{\text{MT}}) j_l(k_t r_{\text{MT}}) \\ &\quad \times \left[\frac{k_t}{r} \frac{1}{j_l(k_t r)} \frac{d}{dk_t} j_l(k_t r) - \frac{1}{R_l(r; E)} \frac{d}{dr} R_l(r; E) \right]_{r=r_{\text{MT}}}. \end{aligned}$$

Der *vorletzte* Term dieses Ausdruckes, also

$$\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi r_{\text{MT}}^2 k_t \left[-\frac{1}{R} \sum_l (2l+1) P_l(\cos \vartheta_{s;t}) j_l(k_s r_{\text{MT}}) \frac{d}{dk_t} j_l(k_t r_{\text{MT}}) \right],$$

kann auf die folgende Weise in eine etwas günstigere Form gebracht werden:



$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \mathbf{b} - \mathbf{c} \\ a^2 &= b^2 + c^2 - 2bc \cos \alpha. \end{aligned}$$

Es gilt weiters:

$$j_0(\lambda a) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l(\lambda b) j_l(\lambda c) P_l(\cos \alpha).$$

Man differenziert nach c :

$$\frac{\partial}{\partial c} j_0(\lambda a) = \underbrace{\frac{d}{dx} j_0(x)}_{=-j_1(x)} \lambda \frac{da}{dc} = -\lambda j_1(\lambda a) \frac{c - b \cos \alpha}{a},$$

und erhält

$$\frac{c - b \cos \alpha}{a} j_1(\lambda a) = -\frac{1}{\lambda} \sum_l (2l + 1) j_l(\lambda b) \frac{d}{dc} j_l(\lambda c) P_l(\cos \alpha).$$

Für $\mathbf{b} = \mathbf{k}_s$; $\mathbf{c} = \mathbf{k}_t$; $\alpha = \vartheta_{s;t}$; $\lambda = r_{\text{MT}}$ und $\mathbf{a} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t$ erhält man dann:

$$\begin{aligned} \frac{k_t - k_s \cos \vartheta_{s;t}}{|\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t|} j_1(|\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t| r_{\text{MT}}) &= \frac{k_t^2 - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{k}_t}{|\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t| k_t} j_1(|\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t| r_{\text{MT}}) \\ &= -\frac{1}{r_{\text{MT}}} \sum_l (2l + 1) P_l(\cos \vartheta_{s;t}) j_l(k_s r_{\text{MT}}) \\ &\quad \times \frac{d}{dk_t} j_l(k_t r_{\text{MT}}). \end{aligned}$$

Diese Identität ausnützend erhält man für $\langle s | M | t \rangle$ als Endergebnis die Gleichung (13.9):

$$\begin{aligned} \langle s | M | t \rangle &= \left[\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_t^2 - E(\mathbf{k}) \right] \Omega_0 \delta_{s,t} \\ &\quad - 4\pi r_{\text{MT}}^2 \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{k}_t - E(\mathbf{k}) \right] \frac{j_1(|\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t| r_{\text{MT}})}{|\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_t|} \right. \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_l (2l + 1) P_l(\cos \vartheta_{s;t}) j_l(|\mathbf{k}_s| r_{\text{MT}}) \frac{j_l(|\mathbf{k}_t| r_{\text{MT}})}{R_l(r_{\text{MT}}; E)} \\ &\quad \left. \times \frac{d}{dr} R_l(r; E) \Big|_{r=r_{\text{MT}}} \right\}. \end{aligned}$$