

Kapitel 14

Die Methode der Green'schen Funktionen (KKR–Methode)

J. Korryng, *On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal*, Physica **13**, 392 (1947).

W. Kohn and N. Rostoker, *Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium*, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).

14.1 Einführung

Diese Methode der Bandstrukturbestimmung wurde von Korryng, Kohn und Rostoker (1947; 1954) entwickelt und stellt eine Alternative zur APW-Methode dar. Insbesondere für *muffin-tin*-Potentiale ist diese Methode besonders gut konvergent und numerisch relativ einfach.

Ausgangspunkt ist die etwas unorthodoxe Anschreibung der stationären Schrödingergleichung für ein Elektron im Kristallpotential $V(\mathbf{r})$:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_{\mathbf{k}} \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (14.1)$$

Die zum obigen Operator gehörende *Greenfunktion* erfüllt die Gleichung

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + E_{\mathbf{k}} \right] G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (14.2)$$

Unter Verwendung dieser Funktion kann man die Lösung von Glg. (14.1) in Form der Integralgleichung

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int_{\Omega_0} d^3r' G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (14.3)$$

anschreiben, wobei Ω_0 die Wigner-Seitz-Zelle des Kristalls ist. Diese Umformung der Schrödingergleichung in eine Integralgleichung stellt insoferne

einen Vorteil dar, als Lösungen vom Typ (14.3) ganz allgemein durch iterative Methoden erhalten werden können.

Die obige Behauptung lässt sich leicht beweisen, indem man die Glg. (14.3) in die Schrödingergleichung (14.1) einsetzt:

$$\int_{\Omega_0} d^3 r' \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + E_{\mathbf{k}} \right] G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = \int_{\Omega_0} d^3 r' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{q. e. d.}$$

Die Greenfunktion als Lösung von Glg. (14.2) kann aus der *plane-wave Entwicklung*

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\Omega_0} \sum_n \alpha_n(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (14.4)$$

gewonnen werden, wobei die \mathbf{K}_n die Vektoren des reziproken Kristallgitters bedeuten. Setzt man diesen Ansatz in die Dgl. (14.2) ein, ergibt sich mit der Abkürzung $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

$$\frac{1}{\Omega_0} \sum_n \alpha_n(\mathbf{k}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_n|^2 + E_{\mathbf{k}} \right] e^{i\mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}$$

bzw. mit

$$\alpha_n(\mathbf{k}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_n|^2 + E_{\mathbf{k}} \right]^{-1}$$

die Identität

$$\frac{1}{\Omega_0} \sum_n e^{i\mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (14.5)$$

welche die *Vollständigkeitsrelation* der verwendeten ebene-Wellen-Basis bedeutet. Die gesuchte Greenfunktion hat demnach die Form

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\Omega_0} \sum_n \frac{\exp [i(\mathbf{k}_n) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_n|^2} \quad (14.6)$$

Aus (14.6) folgt auch unmittelbar, daß diese Green'sche Funktion die Eigenschaften

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = G_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (14.7)$$

hat und die *Bloch-Bedingung*

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (14.8)$$

erfüllt.

Als Lösung von (14.3) haben Kohn und Rostoker ein Variationsprinzip eingeführt, welches für jedes feste \mathbf{k} stationäre Werte für $E(\mathbf{k})$ ergibt.

14.2 Das KKR-Variationsprinzip

Die übliche Formulierung eines Variationsansatzes lautet nun, daß die jene *trial function* eine Wellenfunktion des quantenmechanischen Grundzustandes darstellt, welche einen minimalen Energie-Erwartungswert des entsprechenden Hamilton-Operators hat: die zu minimalisierende Größe ist also die Zustandsenergie E . Da es bei dieser Rechnung nicht auf die absoluten Energiewert ankommt, kann die Energieskala beliebig verschoben werden, z.B. um die gesuchte Grundzustandsenergie E selbst.

D. h., auch die im folgenden definierte Größe $\bar{\Lambda}$ definiert einen gültigen Variationsansatz:

$$\bar{\Lambda} = \int_{\Omega_0} d^3r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left(\hat{H} - E \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Unter Berücksichtigung von $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V$ ergibt sich daraus

$$\bar{\Lambda} = \int_{\Omega_0} d^3r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \int_{\Omega_0} d^3r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

mit Ω_0 als dem Volumen der Kristall-Einheitszelle.

Setzt man im zweiten Term für $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ den Ausdruck (14.3) ein und berücksichtigt dabei die Glg. (14.1), so erhält man

$$\begin{aligned} \bar{\Lambda} = & \int_{\Omega_0} d^3r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \\ & \int_{\Omega_0} \int_{\Omega'_0} d^3r d^3r' \underbrace{G_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}_{=G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})} V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Eine Vertauschung von \mathbf{r} mit \mathbf{r}' führt zu

$$\begin{aligned} \bar{\Lambda} = & \int_{\Omega_0} d^3r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \\ & \int_{\Omega_0} \int_{\Omega'_0} d^3r d^3r' \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (14.9)$$

und die Lösung des Variationsprinzips

$$\delta \bar{\Lambda} = 0 \quad (14.10)$$

ist gleichzeitig die Lösung der Integralgleichung (14.3).

14.3 Die Säkulargleichung für das *muffin-tin* Potential

Eine wesentliche Vereinfachung des KKR-Variationsprinzips ist gegeben, wenn das Kristallpotential $V(\mathbf{r})$ durch ein *muffin-tin* Potential mit dem Radius r_{MT}

[s. Glg. (12.5)] approximiert wird, wobei die Energieskala so gewählt wird, daß der konstante Potentialwert außerhalb der *muffin-tin*-Kugeln (in der *interstitial region*) Null beträgt:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r}|) & r \leq r_{\text{MT}} \\ 0 & r > r_{\text{MT}}. \end{cases} \quad (14.11)$$

In diesem Fall kommen in (14.9) nur mehr Integrale über die *muffin-tin*-Kugel (MTK) vor:

$$\begin{aligned} \bar{\Lambda} = & \int_{\text{MTK}} d^3r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \\ & \int_{\text{MTK}} \int_{\text{MTK}'} d^3r d^3r' \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (14.12)$$

Auch die *trial function* für die gesuchte Wellenfunktion braucht man nur innerhalb der MTK. Da dort das Potential *per definitionem* (14.11) radialsymmetrisch ist, ist der Ansatz

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(\mathbf{k}) \phi_{lm}(\mathbf{r}; E) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(\mathbf{k}) R_l(r; E) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (14.13)$$

gerechtfertigt.

Vergleichen Sie die Glg. (14.13) mit dem Ansatz (12.4) im Kapitel über die Zellenmethoden: dort wurde dieser Ansatz verworfen wegen der faktischen Unmöglichkeit, die Linearkoeffizienten an die Randbedingungen der Wellenfunktion an der Oberfläche der Einheitszelle (Wigner-Seitz-Zelle) anzupassen.

Dieses Problem fällt hier weg, weil man für die Auswertung des Variationsprinzips (14.10) die *trial function* nur innerhalb der *muffin-tin*-Kugel benötigt!

- Der große Vorteil der KKR-Methode besteht also darin, diesen - vom Standpunkt der Zahl der Basisfunktionen her - „sparsamsten“ Ansatz verwenden zu können.

Durch Einsetzen der Ansatzfunktion (14.13) in die Glg. (14.12) ergibt sich

$$\begin{aligned} \bar{\Lambda} = & \sum_{lm} \sum_{l'm'} c_{lm}^*(\mathbf{k}) c_{l'm'}(\mathbf{k}) \\ & \times \left\{ \int_{\text{MTK}} d^3r \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r) \phi_{l'm'}(\mathbf{r}; E) - \right. \\ & \left. \int_{\text{MTK}} \int_{\text{MTK}'} d^3r d^3r' \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(r') \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \right\}. \end{aligned}$$

Bezeichnet man den Ausdruck innerhalb $\{\dots\}$ als die Komponente $(lm; l'm')$ der KKR-Säkularmatrix Λ , so ergibt sich

$$\bar{\Lambda} = \sum_{lm} \sum_{l'm'} c_{lm}^*(\mathbf{k}) c_{l'm'}(\mathbf{k}) \Lambda_{lm;l'm'}(\mathbf{k}).$$

Nun wird die Größe $\bar{\Lambda}$ gemäß dem Variationsansatz (14.10) nach den zu optimierenden Parametern $c_{lm}^*(\mathbf{k})$ minimalisiert¹:

$$\frac{\delta \bar{\Lambda}}{\delta c_{lm}^*(\mathbf{k})} = \sum_{l'm'} \Lambda_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) c_{l'm'}(\mathbf{k}) = 0,$$

d. h. man erhält das homogene lineare Gleichungssystem

$$\sum_{l'm'} \Lambda_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) c_{l'm'}(\mathbf{k}) = 0 \quad (14.14)$$

mit $l = 1, 2, \dots, \infty$ und $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$. Die entsprechende *Säkularmatrix* hat die Komponenten

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) = & \int_{MTK} d^3r \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r) \phi_{l'm'}(\mathbf{r}; E) - \\ & \int_{MTK} \int_{MTK'} d^3r d^3r' \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(r') \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E). \end{aligned} \quad (14.15)$$

Natürlich muß man noch berücksichtigen, daß für numerische Rechnungen die unendlich große Säkularmatrix Λ durch eine Matrix mit endlich vielen Zeilen und Spalten approximiert werden muß; führt man die Bahndrehimpulszahl l von 0 bis l_{max} , so ergibt sich für die KKR-Matrix (14.14) die Ordnung

$$(l_{max} + 1)^2. \quad (14.16)$$

Wie später erläutert wird, genügen für viele einfache Strukturen (bcc, fcc, hcp, ...) überraschend kleine l_{max} -Werte, um bereits eine sehr gute Konvergenz der Bandstruktur-Ergebnisse zu erhalten: in Tabelle 14.1 wird gezeigt, daß $l_{max}=3-4$ in vielen praktischen Fällen ausreicht, was gemäß Glg. (14.16) eine Ordnung der KKR-Matrix von 16-25 bedeutet. Das heißt, daß in vielen Fällen bei gleichem Genauigkeits-Anspruch die KKR-Matrizen deutlich kleiner sind als die entsprechenden APW-Matrizen (vgl. Tabelle 13.1).

¹Wie ich bereits im Skriptum „Theoretische Festkörperphysik“ im Kapitel 8 über die Hartree-Fock-Theorie erläutert habe, ist es egal, ob man die zu variierende Größe $\bar{\Lambda}$ nach den $c_{l'm'}$ oder nach den c_{lm}^* ableitet; man erhält in beiden Fällen äquivalente lineare Gleichungssysteme.

Zurück zu den Matrixelementen $\Lambda_{lm,l'm'}$: diese enthalten über die Basisfunktionen $\phi_{lm}(\mathbf{r}; E)$ die Radialwellen $R_l(r; E)$, welche (exakt wie beim APW-Verfahren) Lösungen der DGL (12.3)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) - E \right] R_l(r; E) = 0$$

sind. Das bedeutet, daß über diese Radialfunktionen die Information über das Zellpotential $V(r)$ bereits *implizite* in den Matrixelementen (14.15) enthalten ist.

- Es wäre daher - vom theoretischen Standpunkt her - wünschenswert, wenn man Λ so umformen könnte, daß das Potential in (14.15) *explizite* überhaupt nicht mehr vorkommt!

Dies ist mit einigem mathematischen Aufwand (s. Anhang 14.5) tatsächlich möglich; als Ergebnis erhält man den Ausdruck

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) = & \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \int_{S_{MTK-\epsilon}} \int_{S_{MTK-2\epsilon}} dS dS' \left[\frac{\partial}{\partial r} \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) - \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) \frac{\partial}{\partial r} \right] \\ & \times \left[\phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \frac{\partial}{\partial r'} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial r'} \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \right], \end{aligned} \quad (14.17)$$

wobei $S_{MTK-\epsilon}$ bzw. $S_{MTK-2\epsilon}$ bedeutet, daß über die Oberflächen der Kugeln mit den Radien $r_{MT} - \epsilon$ bzw. $r_{MT} - 2\epsilon$ integriert wird ($\epsilon > 0$ infinitesimal). Durch die Einführung dieser beiden infinitesimal verschiedenen *muffin-tin*-Radien wird das Nullwerden des Argumentes der Green'schen Funktion (und damit deren Divergenz) verhindert.

Berücksichtigt man, daß für die in Glg. (14.17) vorkommenden Funktionen

$$\phi_{lm}(\mathbf{r}; E) = R_l(r; E) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

gilt, erhält man

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) = & \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 r_{MT}^4 \int \int d\Omega_{\mathbf{r}} d\Omega_{\mathbf{r}'} Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}(\vartheta', \varphi') \\ & \times \left[R_l'(r_{MT}; E) - R_l(r_{MT}; E) \frac{\partial}{\partial r} \right] \\ & \times \left[R_{l'}(r_{MT}; E) \frac{\partial}{\partial r'} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') R_{l'}'(r_{MT}; E) \right] \end{aligned} \quad (14.18)$$

mit

$$|\mathbf{r}| = r_{MT} - 2\epsilon, \quad |\mathbf{r}'| = r_{MT} - \epsilon$$

und

$$R_l'(r_{\text{MT}}; E) = \left[\frac{d}{dr} R_l(r; E) \right]_{r=r_{\text{MT}}}.$$

Weiters gelten die Abkürzungen $d\Omega_{\mathbf{r}} = d\vartheta \sin \vartheta d\varphi$ und $d\Omega_{\mathbf{r}'} = d\vartheta' \sin \vartheta' d\varphi'$.

Um die in Glg. (14.18) vorkommenden Integrationen über die Winkelkoordinaten leichter ausführen zu können, liegt es nahe, auch die Green'sche Funktion (14.6) nach sphärischen Besselfunktionen und Kugelflächenfunktionen zu entwickeln:

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} \sum_{\substack{l,m \\ l',m'}} \sum_n i^{l-l'} \frac{j_l(|\mathbf{k}_n||\mathbf{r}|) j_{l'}(|\mathbf{k}_n||\mathbf{r}'|)}{E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_n|^2} \\ &\quad \times Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}^*(\vartheta', \varphi') Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (14.19)$$

wobei $\vartheta_{\mathbf{k}}$ und $\varphi_{\mathbf{k}}$ die zu $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$ gehörenden Winkel sind.

Der folgende Rechenschritt erfolgt aus „rein rechen-technischen Gründen“: man führt die Glg. (14.19) in die Form

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \sum_{\substack{l,m \\ l',m'}} [A_{lm,l'm'}(\mathbf{k}; E) j_l(\kappa r) j_{l'}(\kappa r') \\ &\quad + \kappa \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} j_l(\kappa r) n_l(\kappa r')] Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}^*(\vartheta', \varphi') \end{aligned} \quad (14.20)$$

über. In dieser Gleichung bedeutet $\kappa^2 = E$, und die Funktionen $j_l(x)$ und $n_l(x)$ sind die sphärischen Bessel- und Neumann-Funktionen

$$j_l(x) = \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{1/2} J_{l+1/2}(x) \quad ; \quad n_l(x) = \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{1/2} J_{-l-1/2}(x).$$

Um die Äquivalenz der Ausdrücke (14.19) und (14.20) zu gewährleisten, werden die in Glg. (14.20) eingeführten Koeffizienten $A_{lm,l'm'}$ durch einen Koeffizientenvergleich bzgl. der Terme mit $Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}^*(\vartheta', \varphi')$ berechnet:

$$\begin{aligned} A_{lm,l'm'}(\mathbf{k}; E) &= \\ &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} \frac{i^{l-l'}}{j_l(\kappa r) j_{l'}(\kappa r')} \sum_n \frac{j_l(|\mathbf{k}_n|r) j_{l'}(|\mathbf{k}_n|r')}{E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_n|^2} \\ &\quad \times Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) - \frac{\kappa n_l(\kappa r')}{j_l(\kappa r')} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \end{aligned} \quad (14.21)$$

Beachten Sie bitte, daß diese Koeffizienten unabhängig vom Potential und ausschließlich durch die Gitterstruktur bestimmt sind.

Setzt man nun den Ausdruck (14.20) in die Gleichung (14.18) ein und verwendet bei der Ausführung der Integrale über die räumlichen Winkelkoordinaten die bekannten Orthogonalitätsrelationen der Kugelflächenfunktionen,

so erhält man nach einigen problemlosen, aber langweiligen Rechenschritten für die Koeffizienten der KKR-Säkularmatrix das Ergebnis

$$\Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^2 r_{MT}^4 R_l(r_{MT}; E) R_{l'}(r_{MT}; E) [L_l j_l(\kappa r_{MT}) - j_l'(\kappa r_{MT})] \times \\ \{ [A_{lm,l'm'} j_{l'}'(\kappa r_{MT}) + \kappa \delta_{m,m'} \delta_{l,l'} n_{l'}'(\kappa r_{MT})] - \\ [A_{lm,l'm'} j_{l'}(\kappa r_{MT}) + \kappa \delta_{m,m'} \delta_{l,l'} n_{l'}(\kappa r_{MT})] L_l \}, \quad (14.22)$$

wobei die Definitionen

$$L_l = \frac{1}{R_l(r_{MT}; E)} \cdot \left. \frac{d R_l(r; E)}{d r} \right|_{r=r_{MT}}, \quad (14.23)$$

$$j_l'(\kappa r_{MT}) = \left. \frac{d j_l(\kappa r)}{d r} \right|_{r=r_{MT}}, \quad (14.24)$$

$$n_l'(\kappa r_{MT}) = \left. \frac{d n_l(\kappa r)}{d r} \right|_{r=r_{MT}}. \quad (14.25)$$

gelten.

Für die Ermittlung der Eigenwerte der Säkularmatrix interessieren nicht die Absolutwerte der entsprechenden Determinante, sondern nur deren Nullstellen. Man kann nun zeigen, daß (1) Vorfaktoren, welche alle Matrixkoeffizienten betreffen, bzw. (2) Vorfaktoren, die alle Koeffizienten einer bestimmten Matrixzeile oder -spalte betreffen, die Nullstellen der Determinante nicht beeinflussen². Dies bedeutet, daß die zu Glg. (14.22) gehörende Eigenwertgleichung

$$\text{Det} \{ \Lambda_{lm,l'm'} \} = \\ \text{const} \cdot \text{Det} \{ [A_{lm,l'm'} j_{l'}'(\kappa r_{MT}) + \kappa \delta_{m,m'} \delta_{l,l'} n_{l'}'(\kappa r_{MT})] - \\ [A_{lm,l'm'} j_{l'}(\kappa r_{MT}) + \kappa \delta_{m,m'} \delta_{l,l'} n_{l'}(\kappa r_{MT})] L_l \}$$

lautet, und einige einfache Umformungen führen weiter zu

$$\text{Det} \{ \Lambda_{lm,l'm'} \} = \text{const} \cdot \text{Det} \left\{ A_{lm,l'm'} + \kappa \frac{n_l(\kappa r_{MT}) L_l - n_l'(\kappa r_{MT})}{j_l(\kappa r_{MT}) L_l - j_l'(\kappa r_{MT})} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \right\}.$$

Die *Säkulargleichung für die KKR-Methode* hat demnach die Form

$$\text{Det} \left\{ A_{lm,l'm'} + \kappa \frac{n_l(\kappa r_{MT}) L_l - n_l'(\kappa r_{MT})}{j_l(\kappa r_{MT}) L_l - j_l'(\kappa r_{MT})} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \right\} = 0. \quad (14.26)$$

Dieses Ergebnis zeigt nochmals einen sehr vorteilhaften Aspekt der KKR-Methode: die Koeffizienten der Säkularmatrix bestehen aus 2 Termen, von denen der erste ausschließlich durch die Gitter-Geometrie und der zweite

²Für den Fall (1) ist diese Aussage trivial!.

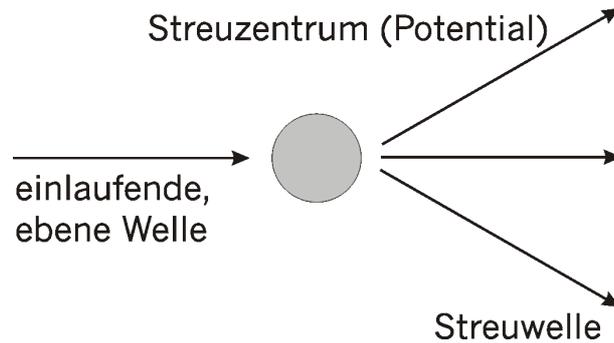
(diagonale) Term über die in Glg. (14.23) definierte Größe L_l ausschließlich durch das Kristallpotential bestimmt wird.

Die KKR-Methode teilt allerdings einen großen Nachteil mit der APW-Methode: sie führt ebenfalls zu einem *nicht-regulären* Eigenwertproblem, weil die Energiewerte E nicht in der einfachen Form $a_{i,i} - E$ in der Hauptdiagonale der Säkularmatrix vorkommen, sondern in nicht-trivialer Weise sowohl in den Koeffizienten $A_{lm,l'm'}$ als auch in den L_l bzw. in den Funktionen $j_l(\kappa r_{MT})$ und $n_l(\kappa r_{MT})$. Die Konsequenzen, die damit verbunden sind, wurden bereits im Kapitel über die APW-Methode diskutiert.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß in letzter Zeit auch *linearisierte KKR-Programme* entwickelt wurden, von welchen vor allem die *linear muffin-tin-orbital method* LMTO (Andersen 1975) und die *augmented spherical wave method* ASW (Williams, Kübler, Gelatt 1979) sehr erfolgreich sind.

14.3.1 KKR-Säkulargleichung aus der Streutheorie

Korringa hat 1947 eine dem Ergebnis (14.26) äquivalente Gleichung aus der *allgemeinen Streutheorie* abgeleitet; dieser Ansatz soll im folgenden kurz erläutert werden:



Weit entfernt vom Streuzentrum lautet die asymptotische Darstellung der Streuwelle (Summe der einfallenden ebenen Welle und der vom Potential verursachten Kugelwelle)

$$\Psi \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f(\vartheta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

mit der *Streuamplitude* f und dem *Streuwinkel* $\vartheta \equiv \angle(\mathbf{k}, \mathbf{r})$.

Wenn das Streupotential Null ist, bleibt Ψ eine ebene Welle mit der *Partialwellenzerlegung*

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_l \sum_m i^l j_l(kr) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}),$$

d.h., die l -te Partialwelle ist charakterisiert durch die sphärische Besselfunktion $j_l(kr)$ mit der asymptotischen Darstellung

$$j_l(kr) \rightarrow \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right).$$

Wenn das Streupotential von Null verschieden ist, ist eine äquivalente Entwicklung möglich, wobei die l -te Partialwelle durch eine Funktion $R_l(kr)$ mit der asymptotischen Darstellung

$$R_l(kr) \rightarrow \frac{c_l}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right)$$

gegeben ist. In dieser Gleichung bedeutet c_l die *Intensität* der l -ten Partialwelle, und η_l ist deren *Phasenverschiebung*.

Wegen

$$\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right) = \cos \eta_l \left[\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) + \tan \eta_l \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \right]$$

ergibt sich weiters

$$R_l(kr) \rightarrow c_l \left[j_l(kr) + \tan \eta_l \frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \right].$$

Man kann nun zeigen, daß gilt:

$$n_l(kr) \rightarrow -\frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right),$$

woraus

$$\begin{aligned} R_l(kr) &\propto c_l [j_l(kr) - \tan \eta_l n_l(kr)], \\ R_l'(kr) &\propto c_l [j_l'(kr) - \tan \eta_l n_l'(kr)] \end{aligned}$$

folgt. Dies gibt zusammen mit der Definition (14.23):

$$L_l = \frac{R_l'(r_{\text{MT}}; E)}{R_l(r_{\text{MT}}; E)} = \frac{j_l'(\kappa r_{\text{MT}}) - \tan \eta_l n_l'(\kappa r_{\text{MT}})}{j_l(\kappa r_{\text{MT}}) - \tan \eta_l n_l(\kappa r_{\text{MT}})}.$$

Löst man diesen Ausdruck nach $\tan \eta_l$ auf, so erhält man

$$\tan \eta_l = \frac{j_l(\kappa r_{\text{MT}})L_l - j_l'(\kappa r_{\text{MT}})}{n_l(\kappa r_{\text{MT}})L_l - n_l'(\kappa r_{\text{MT}})}.$$

Dementsprechend kann man die Säkulargleichung (14.26) auch in der Form

$$\text{Det} \{A_{lm, l'm'} + \kappa \cot \eta_l \delta_{ll'} \delta_{mm'}\} = 0 \quad (14.27)$$

anschreiben.

Tabelle 14.1: Beispiel für die Konvergenz der KKR-Methode bezogen auf die Energieeigenwerte. Diese Beispiele aus der Arbeit über Alkalimetalle sind für Zustände der Symmetrie Δ am Punkt $\mathbf{k} = (2\pi/a)(5/8, 0, 0)$ im Leitungsband. Das Beispiel für Al ist für den Λ_1 -Zustand bei $\mathbf{k} = (2\pi/a)(3/8, 3/8, 3/8)$ und jenes für Cu ist für den Δ_1 -Zustand bei $\mathbf{k} = (2\pi/a)(3/4, 0, 0)$.

l_{max}	Energieeigenwert				
	Li	Na	K	Al	Cu
1	+0.2715	+0.2920	+0.3130	-0.1723	-0.3192
2	+0.2635	+0.2810	+0.2875	-0.1799	-0.2328
3	+0.2635	+0.2805	+0.2870	-0.1801	-0.2350
5	+0.2640	+0.2805	+0.2870	-0.1801	-0.2350

14.4 Praktische Anwendung der KKR-Methode

14.4.1 Konvergenzverhalten

Erfahrungen an Aluminium, Kupfer und an Alkalimetallen haben gezeigt, daß für Zustände im Bereich der Fermienergie bereits für $l_{max} = 3$ die Fehler in den Energien nur mehr im Bereich von einigen Milli-Rydberg liegen, wie in Tabelle 14.1 gezeigt wird.

Aus den praktisch gemachten Erfahrungen für leichte Metalle kann geschlossen werden, daß die Streuphasen für Partialwellen vierter und höherer Ordnung vernachlässigbar werden. Dies entspricht vollständig dem aus der Atomphysik bekannten Verhalten. Dies läßt für schwere Metalle den Analogieschluß zu, daß es auch hier genügt, bis zur Partialwelle einschließlich vierter Ordnung zu gehen, um befriedigende Ergebnisse zu erhalten; dies wird durch die Praxis voll bestätigt.

Vergleicht man dies mit den Ergebnissen aus analogen APW – Rechnungen, bei denen für ähnlich gute Energiewerte Entwicklungen bis zu $l_{max} = 6$ und mehr erforderlich sind, so wird die Überlegenheit der KKR-Methode in diesem Punkt deutlich.

Wie bereits oben diskutiert wurde, bestimmt bei einer APW-Rechnung nicht l_{max} die Dimension der Säkulargleichung, sondern die Zahl der APW's, welche für eine bestimmte Genauigkeit erforderlich erscheint. Man kann also sagen, daß *typische Ordnungen* von KKR-Säkularmatrizen für nicht zu komplizierte Bandstrukturprobleme im Bereich von 16 bis 25 liegen, für die APW-Rechnung hingegen bei 80-150. Ein gewisser Nachteil von KKR gegenüber APW stellt jedoch die numerisch recht aufwändige Berechnung der Strukturkoeffizienten $A_{lm,l'm'}$ [s. (14.21)] dar. Allerdings brauchen diese Koeffizienten für jede Kristallstruktur nur einmal berechnet zu werden und können dann für viele Problemstellungen verwendet werden, weil sie ja unabhängig vom konkreten Kristallpotential sind.

14.4.2 KKR: eine sehr leistungsfähige Methode

Trotz der unübersehbaren Vorteile der KKR-Methode vor allen übrigen Bandstrukturmethoden, nämlich

1. einer *beautiful separation between potential and structural properties* (Papanikolaou, Zeller und Dederichs, s.u.),
2. sowie der Tatsache, dass diese Methode ein *optimally small basis set* (ebendort) benötigt,

hat sie nie die grosse Popularität der APW-Methode erreicht.

Eine Ursache dafür ist sicher der sehr aufwändige mathematische Apparat, der die Basis von KKR-Programmen darstellt. Ausserdem hielt sich lange die (irrige) Meinung, dass die KKR-Methode noch stärker mit der *muffin-tin*-Näherung für das Kristallpotential verbunden sei als z.B. der APW-Ansatz.

Dies ist jedoch alles nicht der Fall. Mindestens seit den Neunzigerjahren des vorigen Jahrhunderts gibt es neue Versionen der KKR-Methode, welche so gut wie alle Features anderer moderner Bandstrukturmethoden enthalten, insbesondere die Verwendung von *full potentials* inklusive aller relativistischen Korrekturen, aber auch die Fähigkeit, die Gesamtenergie des Elektrogases sowie dessen Zustandsdichte zu berechnen usw. usw.

Aus Zeitgründen kann ich im Rahmen dieser Lehrveranstaltung nicht auf die Details dieser Entwicklung vom ursprünglichen zum modernen KKR eingehen. Ich möchte dieses Kapitel damit beschliessen, dass ich ihnen einige von mir ausgewählte Publikationen nenne, die auf all diese Punkte ausführlich eingehen bzw. die Leistungsfähigkeit moderner KKR-Bandstrukturprogramme eindrucksvoll demonstrieren.

Die im Folgenden angegebenen Publikationen können unter **APW+KKR** von der Website dieser Lehrveranstaltung downgeladen werden:

- N. Papanikolaou, R. Zeller, and P.H. Dederichs, *Conceptual improvements of the KKR method*, J.Phys.: Condens. Matter **14**, 2799 (2002)
- M. Gradhand, M. Czerner, D.V. Fedorov, P. Zahn, B. Yu Yavorsky, L. Szunyogh, and I. Mertig, *Spin polarization on Fermi surfaces of metals by the KKR method*, Phys. rev. B **80**, 224413 (2009).

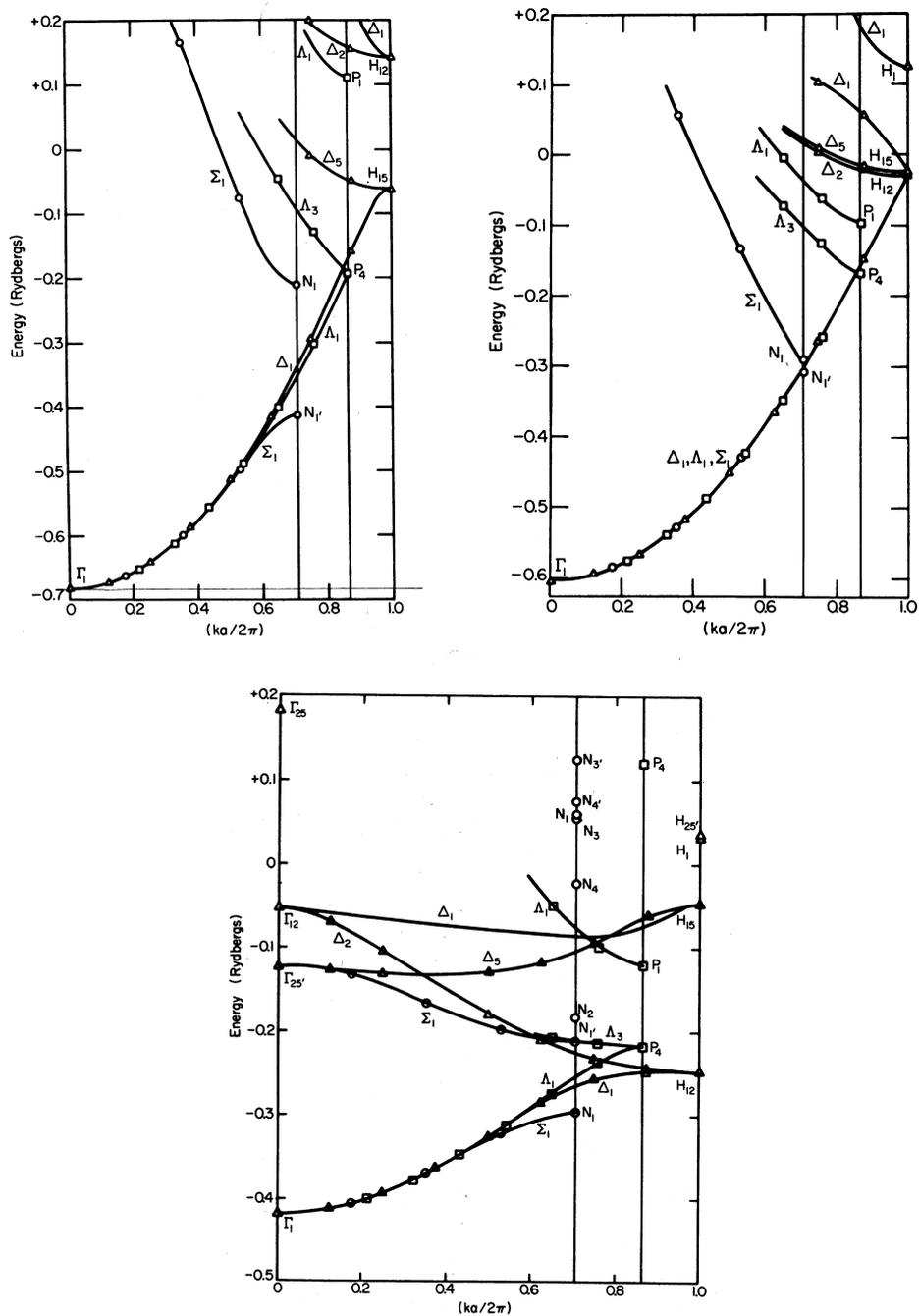


Abbildung 14.1: Bandstrukturen der Alkalimetalle Li (oben links), Na (oben rechts) und Cs (unten) als Ergebnis von KKR – Rechnungen (F.S. Ham, Phys. Rev. **128**, 82 (1962)).

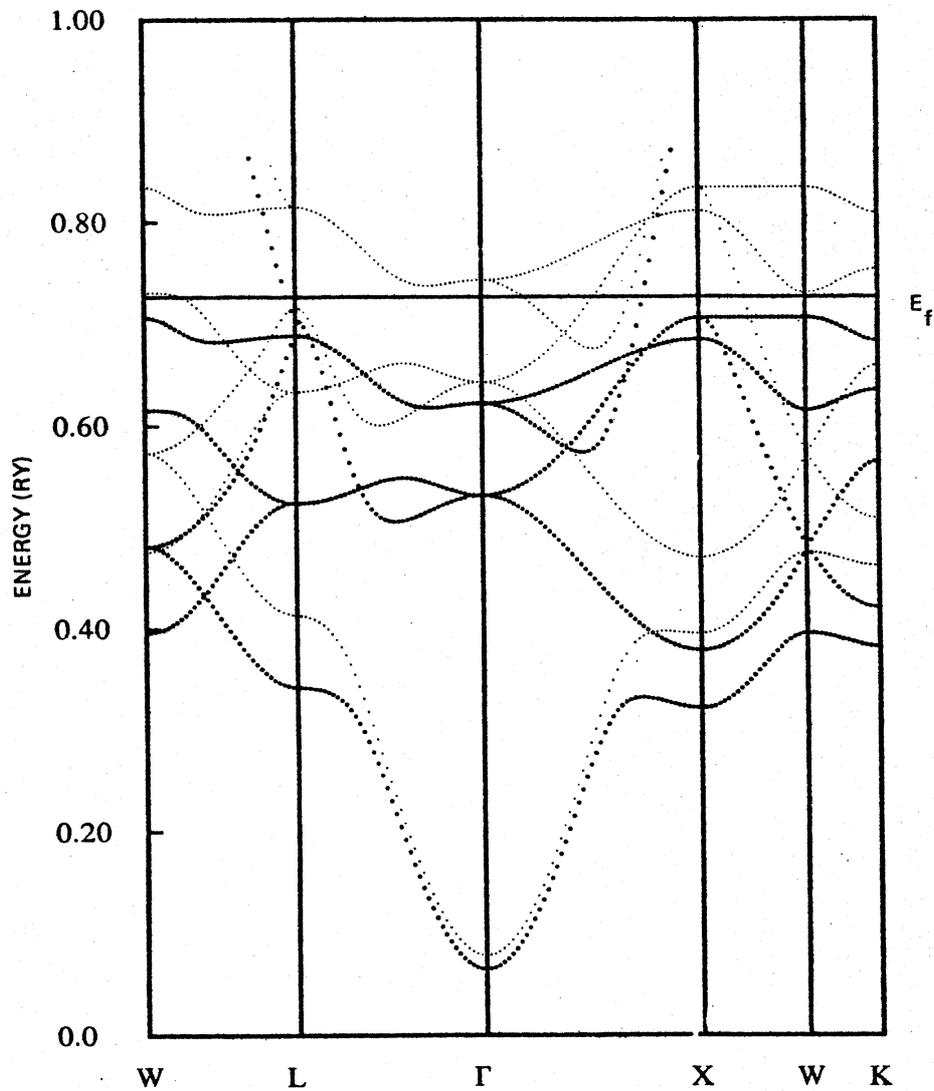


Abbildung 14.2: KKR-Bandstrukturen von ferromagnetischem Kobalt. Zitat aus: V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press 1978. Dieses Buch mit den Bandstrukturen sowie Tabellen von Elektronendichten und -Potentialen von über 30 Metallen ist wohl die wichtigste Informationsquelle für alle, die sich mit metallischen Bandstrukturrechnungen beschäftigen.

14.5 'Potentialfreie Form' der KKR-Matrixelemente

Der Ausgangspunkt der folgenden Rechnung ist KKR-Säkularmatrix mit ihren Komponenten (14.15):

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{MTK-2\epsilon} d^3r \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r) \\ &\times \left\{ \phi_{l'm'}(\mathbf{r}; E) - \int_{MTK-\epsilon} d^3r' G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \right\}. \end{aligned} \quad (14.28)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von (14.15) *formal* nur insoferne, als hier die Integrationsradien infinitesimal kleiner (um ϵ bzw. um 2ϵ) sind als der *muffin-tin*-Radius r_{MT} . Mit diesem Trick wird eine Singularität der Green'schen Funktion im Falle von $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ verhindert. *Nach Ausführung der Integrationen* wird dann der Grenzübergang $\epsilon \rightarrow 0$ durchgeführt.

Die Umformung beginnt nun mit dem zweiten Term (I_1) im obigen Klammerausdruck $\{\dots\}$. Es ergibt sich mit $V(\mathbf{r}') = -\hat{T} + \hat{H}$ und unter Berücksichtigung von $\hat{H}\phi = E\phi$:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_{MTK-\epsilon} d^3r' G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + E \right] \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \\ &\quad - \int_{MTK-\epsilon} d^3r' \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + E \right] G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &\quad + \int_{MTK-\epsilon} d^3r' \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + E \right] G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Die Terme mit ' E ' in der ersten und zweiten Zeile des obigen Ausdrucks heben sich weg. Unter Berücksichtigung von (14.1),

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + E \right] G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

erhält man dann

$$\begin{aligned} I_1 &= \phi_{l'm'}(\mathbf{r}; E) + \frac{\hbar^2}{2m} \int_{MTK-\epsilon} d^3r' [G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \\ &\quad - \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \nabla_{\mathbf{r}'}^2 G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} I_1 &= \phi_{l'm'}(\mathbf{r}; E) + \frac{\hbar^2}{2m} \int_{MTK-\epsilon} d^3r' \vec{\nabla}_{\mathbf{r}'} \left[G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \vec{\nabla}_{\mathbf{r}'} \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \right. \\ &\quad \left. - \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \vec{\nabla}_{\mathbf{r}'} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right]. \end{aligned}$$

Nun erfolgt eine Anwendung des *Gaußschen Satzes*:

$$\int_{(V)} dV (\vec{\nabla}, \mathbf{y}) = \int_{(S)} (d\mathbf{n}, \mathbf{y}).$$

Stellt insbesondere S eine Kugeloberfläche dar, so ergibt sich wegen

$$(d\mathbf{n}, \vec{\nabla}_{\mathbf{r}'}) \equiv dS' \frac{\partial}{\partial r'}$$

für I_1 der Ausdruck

$$\begin{aligned} I_1 = & \phi_{l'm'}(\mathbf{r}; E) + \frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_{MTK-\epsilon}} dS' \left[G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial r'} \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \right. \\ & \left. - \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \frac{\partial}{\partial r'} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right]. \end{aligned} \quad (14.29)$$

Einsetzen dieses Ausdrucks in die Gleichung (14.28) ergibt nach kurzer Rechnung

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) = & \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int_{S_{MTK-\epsilon}} dS' \left[\frac{\partial}{\partial r'} \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) - \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \frac{\partial}{\partial r'} \right] \\ & \times \int_{MTK-2\epsilon} d^3r G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r). \end{aligned} \quad (14.30)$$

Nennt man das verbleibende Volumsintegral I_2^* , d. h., definiert man

$$I_2 \equiv \int_{MTK-2\epsilon} d^3r G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \phi_{lm}(\mathbf{r}; E) V(r), \quad (14.31)$$

so entspricht dieses Integral bis auf eine Vertauschung von \mathbf{r} mit \mathbf{r}' im Prinzip dem bereits behandelten Integral I_1 , allerdings bis auf den folgenden wichtigen Unterschied:

- Das Integral I_2 geht über eine Kugel mit dem Radius $r_{MT} - 2\epsilon$. D. h., im Integranden von I_2 kann es nie vorkommen, daß $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ ist. Demnach fällt der erste Term von (14.29), der auf dieser Gleichheit beruht, im konkreten Fall weg!

Ansonsten ergibt sich analog zu (14.29) für I_2 der Ausdruck

$$I_2 = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_{MTK-2\epsilon}} dS \left[G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r} \phi_{lm}(\mathbf{r}; E) - \phi_{lm}(\mathbf{r}; E) \frac{\partial}{\partial r} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right].$$

Setzt man diesen Ausdruck in (14.30) ein, so ergibt sich für die KKR-Matrixelemente die Gleichung

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 (-1) \int_{S_{MTK-\epsilon}} dS' \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) - \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \right] \\ &\quad \times \int_{S_{MTK-2\epsilon}} dS \left[G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial r} \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) - \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) \frac{\partial}{\partial r} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right]. \end{aligned}$$

Durch eine einfache Umformung dieses Ausdrucks erhält man schließlich das Ergebnis (14.17):

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) &= \\ &\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \int_{S_{MTK-\epsilon}} \int_{S_{MTK-2\epsilon}} dS dS' \left[\frac{\partial}{\partial r} \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) - \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) \frac{\partial}{\partial r} \right] \\ &\quad \times \left[\phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \frac{\partial}{\partial r'} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial r'} \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \right]. \end{aligned}$$

Damit ist das Ziel der Rechnung erreicht: eine Darstellung von $\Lambda_{lm,l'm'}$, welche das Potential $V(r)$ explizite nicht mehr enthält.