

Kapitel 16

The Green's function method (KKR method)

J. Korringa, *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).

16.1 Introduction

This band structure method has been developed by Korringa, Kohn and Rostoker (1947; 1954). Especially for muffin-tin potentials, KKR is a proper alternative to APW, both fast convergent and numerically (*not: analytically!*) simple.

Let's start again with the one-particle Schrödinger equation

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

The corresponding *potential-free* differential equation (DE) reads

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_{n,\mathbf{k}}^0 \right] \psi_{n,\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = 0 \quad (16.1)$$

with the eigenfunctions and eigenenergies

$$\psi_{n,\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \exp[i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}] \quad \text{and} \quad E_{n,\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_n|^2 \quad (16.2)$$

with $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$.

The starting point of KKR is given by the *inhomogenous* DE

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E(\mathbf{k}) \right] G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (16.3)$$

Because of the fact that the plane waves fulfill the completeness relation

$$\sum_n \psi_{n,\mathbf{k}}^{0*}(\mathbf{r}') \psi_{n,\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

the *Green's function* in Eq. (16.3) can be written as

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\Omega_0} \sum_n \frac{\exp[i(\mathbf{k}_n) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_n|^2}. \quad (16.4)$$

This Green's function has, obviously, the properties

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = G_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{r}), \quad (16.5)$$

and it fulfills Bloch's condition

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (16.6)$$

erfüllt.

For a crystal, we have the Schrödinger equation including the potential $V(\mathbf{r})$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E(\mathbf{k}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (16.7)$$

Following the theory of partial homogenous DE's, one can make the *ansatz*

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int_{\Omega_0} d^3 r' G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \quad (16.8)$$

in order to transform the DE (16.7) into the integral equation (16.8).

Note that - due to Eq. (16.6) - the above wavefunction is a Blochfunction.

A further advantage of the *ansatz* (16.8) is the fact that the whole dependence on \mathbf{k} and on the crystal structure is completely included *alone* in the Green's function.

16.2 The variational principle of KKR

We set up a proper *variational ansatz* by defining the function

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

Using $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V$, one gets

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

with Ω_0 as the volume of the unit cell of the crystal.

Inserting Eqs. (16.8) and (16.7) into the second term of $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$, one obtains

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

and - by interchanging \mathbf{r} with \mathbf{r}'

$$\bar{\Lambda} = \int_{\Omega_0} d^3r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \int_{\Omega_0} \int_{\Omega'_0} d^3r d^3r' \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'). \quad (16.9)$$

The solution of the variational principle

$$\delta \bar{\Lambda} = 0 \quad (16.10)$$

immediately leads to the solution of the integral equation (16.8).

16.3 The secular equation for the *muffin-tin* potential

A significant simplification of the KKR theory comes from the approximation of the *real* crystal potential by a *muffin-tin* potential

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r}|) & r \leq r_{\text{MT}} \\ 0 & r > r_{\text{MT}}. \end{cases} \quad (16.11)$$

In that case, all integrals over the unit cell Ω_0 can be reset by integrals over the *muffin-tin sphere* MTK with the radius r_{MT} .

$$\bar{\Lambda} = \int_{\text{MTK}} d^3r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \int_{\text{MTK}} \int_{\text{MTK}'} d^3r d^3r' \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'). \quad (16.12)$$

As a consequence, the *trial function* for the desired wavefunction has only be defined inside and above the MTK. In that region, the potential is *per definitionem* spherically symmetric [see Eq. (16.11)], and one may write

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(\mathbf{k}) \phi_{lm}(\mathbf{r}; E) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(\mathbf{k}) R_l(r; E) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (16.13)$$

Compare this equation with the *ansatz* (14.4) in the chapter on *cell methods*: in this chapter, the expansion of $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ could not be used because of the complicated boundary conditions of the wavefunction on the surface of the unit cell (WSC).

In the present context, this problem does not appear, because the *trial function* for the variational principle (16.10) is only needed inside the MTK.

- This leads to a very simple *trial function* - a great advantage of the KKR method!

By insertion of the function (16.13) into Eq. (16.12), one gets

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

where the expression in the brackets $\{\dots\}$ defines the component of the KKR secular matrix Λ for the row (l, m) and the column (l', m') :

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

A derivation of $\bar{\Lambda}$ with respect to the parameters $c_{lm}^*(\mathbf{k})$ leads to

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

and, consequently, to the *system of homogeneous linear equations*

$$\sum_{l'm'} \Lambda_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) c_{l'm'}(\mathbf{k}) = 0 \quad (16.14)$$

with $l = 1, 2, \dots, \infty$ and $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$. The components of the corresponding *secular matrix* are

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) = & \int_{MTK} d^3r \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r) \phi_{l'm'}(\mathbf{r}; E) - \\ & \int_{MTK} \int_{MTK'} d^3r d^3r' \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(r') \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E). \end{aligned} \quad (16.15)$$

Of course, for numerical evaluations, one has to take into account that the secular matrix Λ has to be reset by a matrix of finite order: limiting the angular momentum by $l \leq l_{max}$, one gets a KKR matrix (16.14) of order

$$(l_{max} + 1)^2. \quad (16.16)$$

For many simple structures (bcc, fcc, hcp, ...), a good convergence of KKR bandstructure results can be achieved by relatively small values of l_{max} . As it is demonstrated in Table 16.1, $l_{max} = 3 - 4$ is sufficient in many cases, leading to an order of 16-25 for the KKR matrix.

Now back to the matrix elements $\Lambda_{lm,l'm'}$: these contain the basis functions $\phi_{lm}(\mathbf{r}; E)$, and -therefore - the radial functions $R_l(r; E)$ that are solutions of the DE (14.3):

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

That means that these radial functions include implicitly the information about the crystal potential $V(r)$.

- From the theoretical point of view, it would be desirable that Λ could be transformed such that the potential would **explicitly** disappear in Eq. (16.15).

Such a transformation is really possible, as it is demonstrated at the end of this chapter (see appendix 16.5). The result is as follows:

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) = & \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \int_{S_{MTK-\epsilon}} \int_{S_{MTK-2\epsilon}} dS dS' \left[\frac{\partial}{\partial r} \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) - \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) \frac{\partial}{\partial r} \right] \\ & \times \left[\phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \frac{\partial}{\partial r'} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial r'} \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \right], \end{aligned} \quad (16.17)$$

where $S_{MTK-\epsilon}$ and $S_{MTK-2\epsilon}$ mean that the integrations go over two muffin-tin spheres with radii $r_{MT} - \epsilon$ and $r_{MT} - 2\epsilon$ ($\epsilon > 0$ infinitely small). By this trick, singularities of the Green's function for $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ are avoided.

Inserting the relation

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

into Eq. (16.17), the KKR matrix elements read

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) = & \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 r_{MT}^4 \int \int d\Omega_{\mathbf{r}} d\Omega_{\mathbf{r}'} Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}(\vartheta', \varphi') \\ & \times \left[R_l'(r_{MT}; E) - R_l(r_{MT}; E) \frac{\partial}{\partial r} \right] \\ & \times \left[R_{l'}(r_{MT}; E) \frac{\partial}{\partial r'} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') R_{l'}'(r_{MT}; E) \right] \end{aligned} \quad (16.18)$$

with

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

and

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

Additionally, we use the abbreviations $d\Omega_{\mathbf{r}} = d\vartheta \sin \vartheta d\varphi$ and $d\Omega_{\mathbf{r}'} = d\vartheta' \sin \vartheta' d\varphi'$.

In order to facilitate the integrations over $d\Omega_{\mathbf{r}}$ and $d\Omega_{\mathbf{r}'}$ in Eq. (16.18), it is useful to expand the Green's function (16.4) with respect of spherical Bessel functions and spherical harmonics:

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} \sum_{\substack{l,m \\ l',m'}} \sum_n i^{l-l'} \frac{j_l(|\mathbf{k}_n| |\mathbf{r}|) j_{l'}(|\mathbf{k}_n| |\mathbf{r}'|)}{E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_n|^2} \\ &\quad \times Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}^*(\vartheta', \varphi') Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (16.19)$$

where $\vartheta_{\mathbf{k}}$ and $\varphi_{\mathbf{k}}$ mean the angle that belongs to the vector $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$.

Note: that next step is done *for technical reasons*: for the following, the Green's function shall be written as

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \sum_{\substack{l,m \\ l',m'}} [A_{lm;l'm'}(\mathbf{k}; E) j_l(\kappa r) j_{l'}(\kappa r')] \\ &\quad + \kappa \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} j_l(\kappa r) n_l(\kappa r')] Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}^*(\vartheta', \varphi') \end{aligned} \quad (16.20)$$

where $\kappa^2 = E$, and the functions $j_l(x)$ and $n_l(x)$ mean the spherical Bessel and Neumann functions

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

The equivalence of the expressions (16.19) and (16.20) is obtained by a determination of the coefficients $A_{lm;l'm'}$ in Eq. (16.20) by a *comparison of coefficients* with respect of the terms $Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}^*(\vartheta', \varphi')$:

$$\begin{aligned} A_{lm;l'm'}(\mathbf{k}; E) &= \\ &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} \frac{i^{l-l'}}{j_l(\kappa r) j_{l'}(\kappa r')} \sum_n \frac{j_l(|\mathbf{k}_n| r) j_{l'}(|\mathbf{k}_n| r')}{E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_n|^2} \\ &\quad \times Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) - \frac{\kappa n_l(\kappa r')}{j_l(\kappa r')} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \end{aligned} \quad (16.21)$$

These (new) parameters are exclusively determined by the structure of the lattice and are completely independent from the crystal potential.

Including the expression (16.20) into Eq. (16.18) and taking account the well-known orthogonality relations between the spherical harmonics, one obtains after some elementary but tedious calculations

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) &= \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 r_{\text{MT}}^4 R_l(r_{\text{MT}}; E) R_{l'}(r_{\text{MT}}; E) [L_l j_l(\kappa r_{\text{MT}}) - j'_l(\kappa r_{\text{MT}})] \times \\ &\quad \{ [A_{lm;l'm'} j'_{l'}(\kappa r_{\text{MT}}) + \kappa \delta_{m,m'} \delta_{l,l'} n'_{l'}(\kappa r_{\text{MT}})] - \\ &\quad [A_{lm;l'm'} j_{l'}(\kappa r_{\text{MT}}) + \kappa \delta_{m,m'} \delta_{l,l'} n_{l'}(\kappa r_{\text{MT}})] L_l \}, \end{aligned} \quad (16.22)$$

with the definitions

$$L_l = \frac{1}{R_l(r_{\text{MT}}; E)} \cdot \left. \frac{d R_l(r; E)}{d r} \right|_{r=r_{\text{MT}}}, \quad (16.23)$$

$$j'_l(\kappa r_{\text{MT}}) = \left. \frac{d j_l(\kappa r)}{d r} \right|_{r=r_{\text{MT}}}, \quad (16.24)$$

$$n'_l(\kappa r_{\text{MT}}) = \left. \frac{d n_l(\kappa r)}{d r} \right|_{r=r_{\text{MT}}}. \quad (16.25)$$

For the calculation of the eigenvalues of the secular matrix (16.22), only the positions of the zero values of the corresponding determinant are of interest, not the values of the determinant themselves! Now, looking at Eq. (16.22), it can be shown that *all prefactors that influence all coefficients of a distinct row or column of the matrix, do not influence the zeros of its determinant.*

That means that the *eigenvalue equation* for Eq. (16.22) reads

$$\begin{aligned} & \text{Det} \{ \Lambda_{lm, l'm'} \} = \\ & \text{const} \cdot \text{Det} \{ [A_{lm, l'm'} j'_l(\kappa r_{\text{MT}}) + \kappa \delta_{m, m'} \delta_{l, l'} n'_l(\kappa r_{\text{MT}})] - \\ & [A_{lm, l'm'} j_l(\kappa r_{\text{MT}}) + \kappa \delta_{m, m'} \delta_{l, l'} n_l(\kappa r_{\text{MT}})] L_l \}, \end{aligned}$$

and further, after some elementary transformations,

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

As a final result, the secular equation for the KKR method is given by

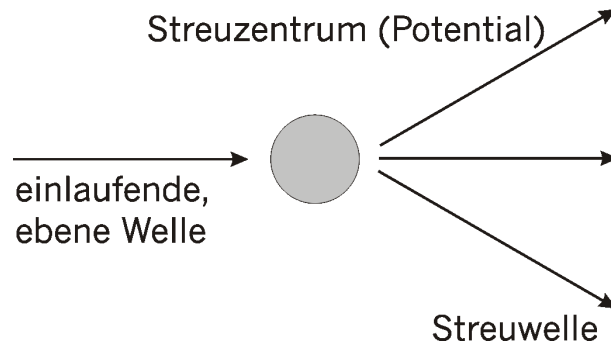
$$\text{Det} \left\{ A_{lm, l'm'} + \kappa \frac{n_l(\kappa r_{\text{MT}}) L_l - n'_l(\kappa r_{\text{MT}})}{j_l(\kappa r_{\text{MT}}) L_l - j'_l(\kappa r_{\text{MT}})} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \right\} = 0. \quad (16.26)$$

- This equation demonstrates again a quite advantageous aspect of KKR: the coefficients of the secular matrix consist of two terms, where the first one is only determined by the geometry of the lattice, and the second one is determined by the crystal potential.
- However, the KKR method shares with APW a great disadvantage: it also leads to a *non-linear* eigenvalue problem, because the energy values E do not only appear linearly in the secular equation, but also - in a non-trivial manner - in the coefficients $A_{lm, l'm'}$ and L_l , and within the functions $j_l(\kappa r_{\text{MT}})$ and $n_l(\kappa r_{\text{MT}})$.
The mathematical and computational consequences for that have been already discussed in Ch. 15 over the APW method.
- Therefore, it is no surprise that - during the last decades - *linearized KKR programs* have been developed, as, e.g., based on such successful methods like the *linear muffin-tin-orbital method* LMTO (Andersen 1975) and the *augmented spherical wave method* ASW (Williams, Kübler, Gelatt 1979).

(to be continued)

16.3.1 KKR-Säkulargleichung aus der Streutheorie

Korringa hat 1947 eine dem Ergebnis (16.26) 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 (16.23):

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

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 (16.26) auch in der Form

$$\text{Det} \{ A_{lm, l'm'} + \kappa \cot \eta_l \delta_{ll'} \delta_{mm'} \} = 0 \quad (16.27)$$

anschreiben.

16.4 Praktische Anwendung der KKR-Methode

16.4.1 Konvergenzverhalten

Erfahrungen an Aluminium, Kupfer und an Alkalimetallen haben gezeigt, daß für Zustände im Bereich der Fermienergie bereits für $l_{\text{max}} = 3$ die Fehler in den Energien nur mehr im Bereich von einigen Milli-Rydberg liegen, wie in Tabelle 16.1 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

Tabelle 16.1: 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

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. (16.21)] 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.

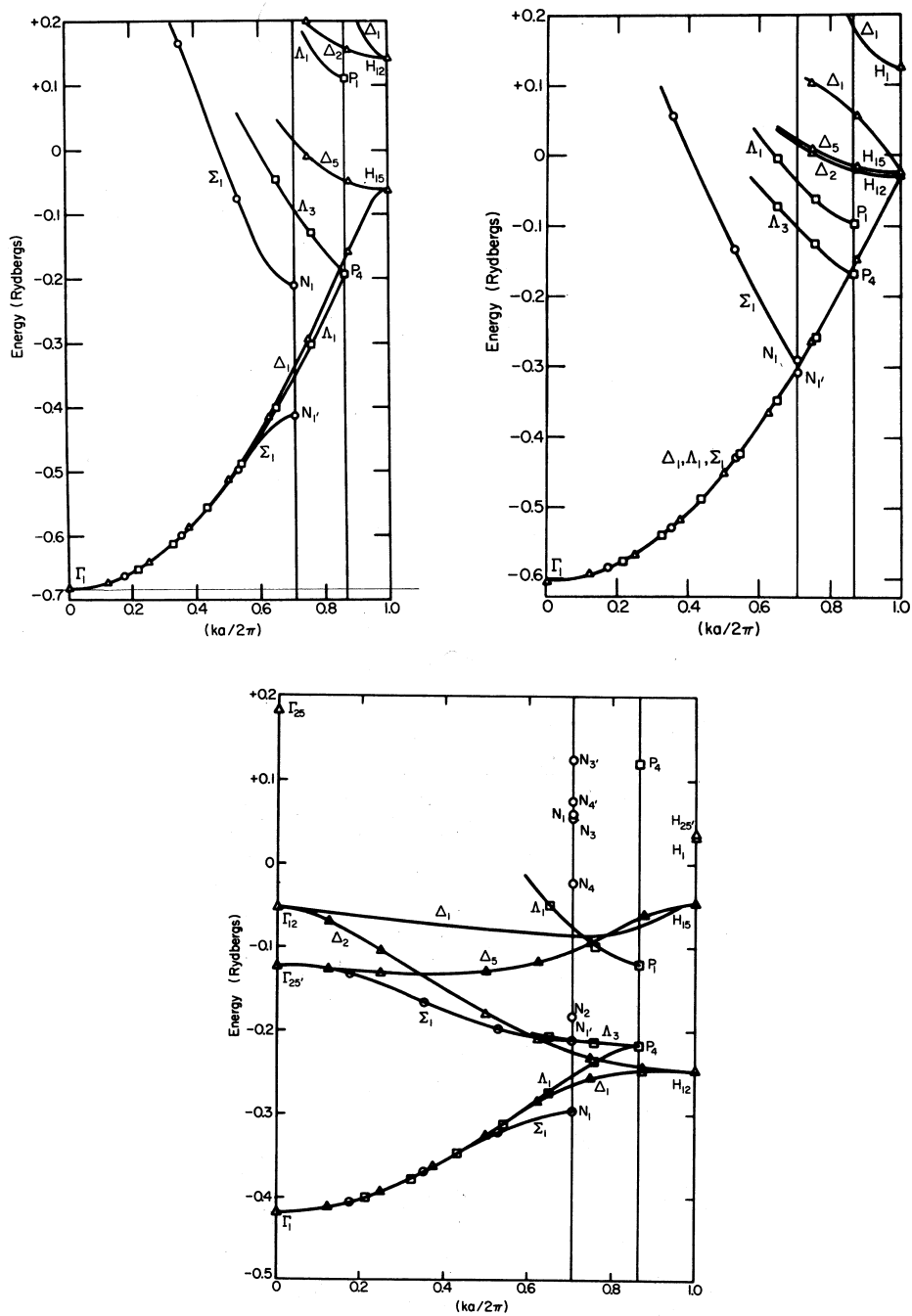


Abbildung 16.1: Bandstrukturen der Alkalimetalle Li (oben links), Na (oben rechts) und Cs (unten) als Ergebnis von KKR – Rechnungen (F.S. Ham, Phys. Rev. **128**, 82 (1962)).

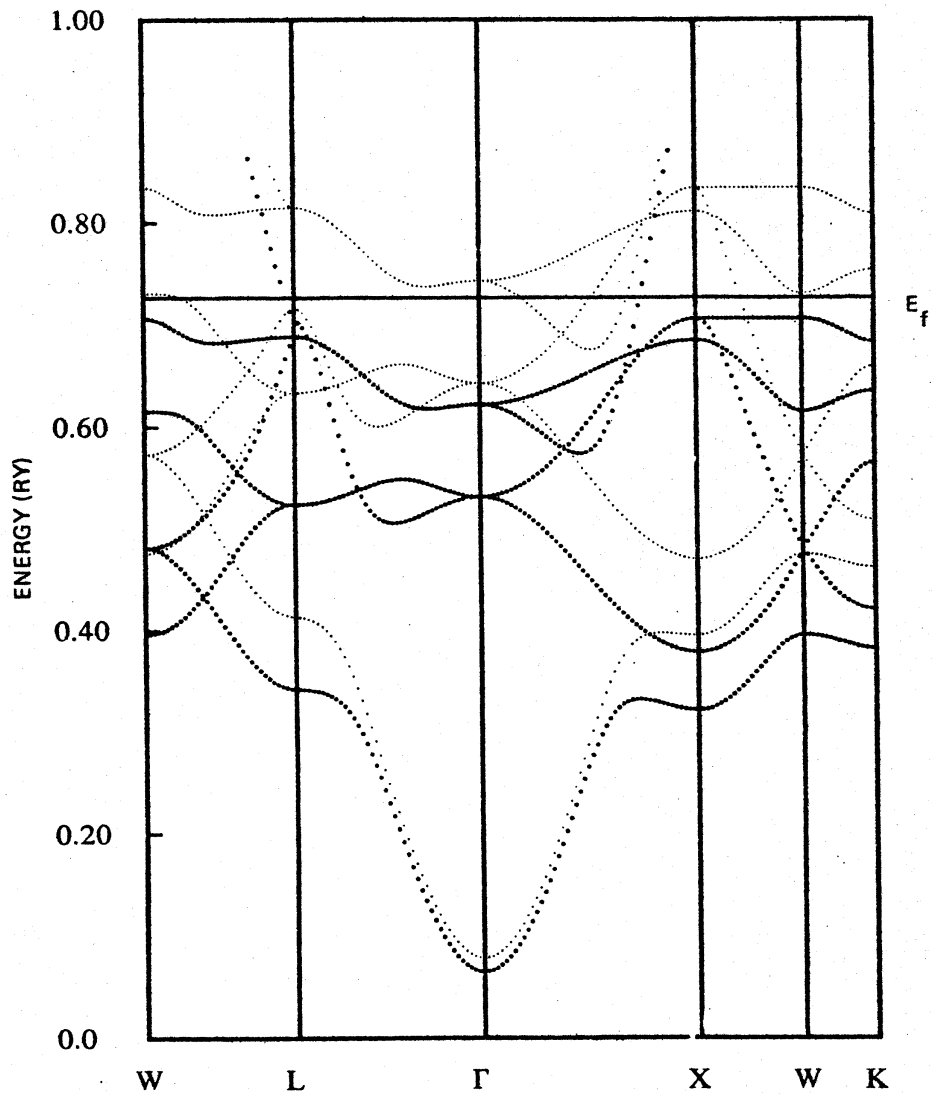


Abbildung 16.2: KKR-Bandstrukturen von ferromagnetischem Kobalt. Zitat aus: V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press 1978. Dieses Buch mit den Bandstrukturen sowie Tabellen von Elektronendichten und -Potentialen von über 30 Metallen ist wohl die wichtigste Informationsquelle für alle, die sich mit metallischen Bandstrukturrechnungen beschäftigen.

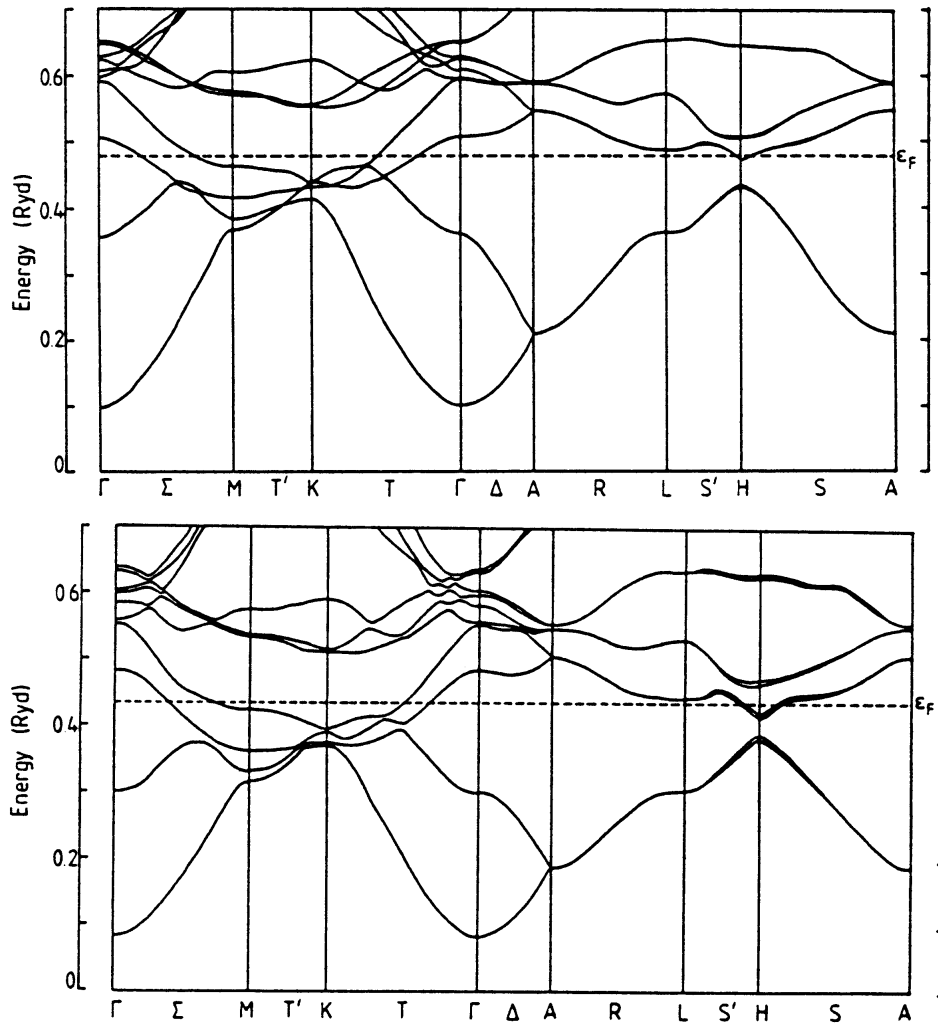


Abbildung 16.3: KKR-Bandstrukturen von hcp Scandium (a) und hcp Yttrium (b) (M. Matsumoto, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 1453 (1991)).

16.5 'Potentialfreie Form' der KKR-Matrixelemente

Der Ausgangspunkt der folgenden Rechnung ist KKR-Säkularmatrix mit ihren Komponenten (16.15):

$$\Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{MTK-2\epsilon} d^3r \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r) \times \left\{ \phi_{l'm'}(\mathbf{r}; E) - \int_{MTK-\epsilon} d^3r' G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \right\}. \quad (16.28)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von (16.15) *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 (16.3),

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

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

$$\begin{aligned} I_1 = & \phi_{l'm'}(\mathbf{r}; E) + \frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_{MTK-\epsilon}} dS' \left[G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial r'} \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \right. \\ & \left. - \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \frac{\partial}{\partial r'} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right]. \end{aligned} \quad (16.29)$$

Einsetzen dieses Ausdrucks in die Gleichung (16.28) ergibt nach kurzer Rechnung

$$\begin{aligned} \Lambda_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) = & \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int_{S_{MTK-\epsilon}} dS' \left[\frac{\partial}{\partial r'} \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) - \phi_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \frac{\partial}{\partial r'} \right] \\ & \times \int_{MTK-2\epsilon} d^3r G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r). \end{aligned} \quad (16.30)$$

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

$$I_2 \equiv \int_{MTK-2\epsilon} d^3r G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \phi_{lm}(\mathbf{r}; E) V(r), \quad (16.31)$$

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 (16.29), der auf dieser Gleichheit beruht, im konkreten Fall weg!

Ansonsten ergibt sich analog zu (16.29) 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 (16.30) 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 (16.17):

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

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