

DIE KKR-METHODE

Die Schrödingergleichung für ein Bloch-Elektron

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

ist äquivalent mit der Integralgleichung

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

mit der Green'schen Funktion

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

Das KKR-Variationsprinzip lautet

$$\delta \bar{\Lambda} = 0$$

mit

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

bzw.

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

Vereinfachung dieses Ausdrucks durch ein *muffin-tin-Potential*:

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

Die Versuchsfunktion für die gesuchte Wellenfunktion:

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

führt zusammen mit der Variation $\delta\bar{\Lambda} = 0$

zum linearen, homogenen Gleichungssystem

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

mit $l = 1, 2, \dots, \infty$ und $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

und der Säkularmatrix

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

Die äquivalente, potential-freie Version der Säkularmatrix lautet

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

Einsetzen der *atomic-like* Basisfunktionen

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

ergibt

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

Nun folgen einige nicht schwierige, aber mühselige Manipulationen mit der Green'schen Funktion:

(1) Entwicklung der in $G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ vorkommenden ebenen Wellen nach Kugelflächenfunktionen:

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

(2) Ansatz für die Green'sche Funktion, der die „neue“ Matrix $A_{lm,l'm'}$ enthält:

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

(3) Ein Koeffizientenvergleich von (1) und (2) ergibt

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

Einsetzen der neu-formulierten Green'schen Funktion in die Säkularmatrix $\Lambda_{lm,l'm'}$ ergibt:

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

mit (u.a.) der Definition

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

Hier interessieren nur die Energieeigenwerte der Elektronen, d.h., die Nullstellen von $Det \{ \Lambda \}$:

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

Die KKR-Eigenwertgleichung lautet also:

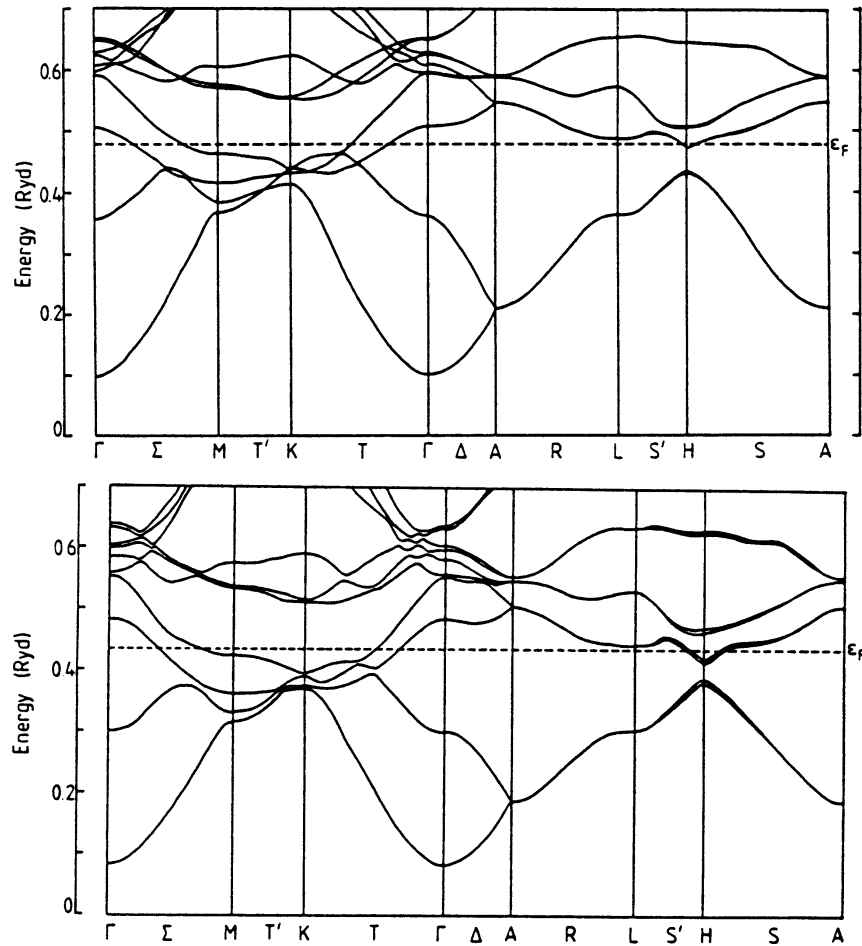
$$Det \left\{ A_{lm,l'm'} + \kappa \frac{n_l(\kappa r_{MT}) L_l - n_l'(\kappa r_{MT})}{j_l(\kappa r_{MT}) L_l - j_l'(\kappa r_{MT})} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \right\} = 0.$$

Erster Term in $\{ \dots \}$: **nur** durch das Kristallgitter bestimmt,

zweiter Term in $\{ \dots \}$: **nur** durch das Kristallpotential bestimmt.

Tabelle 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



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

Das Hauptproblem der APW: ein nicht-lineares EW-Problem

Das Hauptproblem der KKR: ein nicht-lineares EW-Problem

