Behandlung von Korrelationseffekten in ab-initio Bandstrukturrechnungen

Diplomarbeit

Ilan Schnell

Bremen, den 29. Juni 1999

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit geht es um die Beschreibung von Elektronen in einem Festkörper, z.B. einem Metall. Wenn von einem Festkörper gesprochen wird, so soll stets von einem periodischen, dreidimensionalen Kristall, der den gesamten Raum ausfüllt, die Rede sein. Periodisch bedeutet, dass die Positionen der Atomkerne ein Gitter aufspannen, welches eine Translations-Invarianz hat, also bei Verschiebung um Vektoren des Raumgitters $\mathbf{R}$ in sich überführt wird. Für die Atomkerne gelten natürlich, wie für die Elektronen, die Grundprinzipien der Quantenmechanik. Daher ist es genaugenommen nicht möglich, von Positionen der Atomkerne zu sprechen. Es lassen sich nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über den Ort des Atomkerns treffen.

Weil die Atomkerne eine um etwa fünf Größenordnungen größere Masse als die Elektronen haben, lässt sich zunächst der elektronische Hamiltonian als Funktion der Atompositionen lösen. Die elektronische Grundzustandsenergie kann anschließend als Funktion der Positionen der Atomkerne genutzt werden, um die Bewegung der Atomkerne zu studieren. Diese Entkoppelung der elektronischen Dynamik von der Dynamik der Atomkerne heißt Born-Oppenheimer-Näherung. Zusätzlich nehmen wir an, dass die Positionen der Atomkerne die Gittervektoren eines Bravais-Gitters sind. Diese Annahme, die genaugenommen nur für sehr tiefe Temperaturen gültig ist, ist wichtig, da wir die Periodizität des Gitters ausnutzen wollen.

In dieser Arbeit sollen die Kerne also stets als an den Gitterplätzen fixierte Punktladungen behandelt werden. Die Kerne stellen in dieser Näherung für die Elektronen ein periodisches Potential dar. Was die Beschreibung von Elektronen in einem Festkörper nun so kompliziert macht, ist die zusätzliche abstoßende Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Korrelationseffekten, weil die Elektronen miteinander wechselwirken, also korreliert sind.

Wir haben also den rein elektronischen Hamiltonian des Systems zu lösen. Dieses Problem ist in voller Allgemeinheit so kompliziert, dass man es wohl nie lösen wird. Einen Ansatz zur Lösung des Grundzustands dieses Hamiltonian bietet die Dichtefunktional-Theorie. Wir können aber auch den elektronischen Hamiltonian des Systems selbst vereinfachen, also einen Modell-Hamiltonian betrachten. Ein solcher ist durch den Hubbard-Hamiltonian gegeben. Im Hubbard-Modell [6] werden vereinfachende Annahmen für den Hamiltonian im Formalismus der zweiten Quantisierung gemacht. Das Modell wurde 1963 von Hubbard, Gutzwiller und Kanamori vorgeschlagen.

Das Hubbard-Modell hängt in seiner einfachsten Form nur von zwei Parametern t und U ab und dürfte damit wohl das einfachste Modell miteinander wechselwirkender Elektronen im Festkörper sein. Der erste Parameter t beschreibt die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron von einem Atom zum nächsten zu "hüpfen", wenn keine Wechselwirkung besteht. Ist t sehr klein, so "merkt" das Elektron kaum etwas von den anderen Atomen und die Energie des Elektrons ist auf einen sehr schmalen Energiebereich eingeschränkt. In diesem Fall hat man es mit einem schmalen Energieband und einer starken Lokalisierung zu tun. Ist hingegen t groß, so kann sich ein Elektron gut durch den Kristall bewegen und seine Energie ist nicht mehr so stark eingeschränkt. In diesem Fall hat man es mit einem breiten Energieband und einer geringen Lokalisierung zu tun. Der zweite Parameter U beschreibt die Stärke der Wechselwirkung, wenn sich zwei Elektronen an einem Gitterplatz befinden. Trotz seiner einfachen Form kann das Hubbard-Modell dazu verwendet werden, um Effekte wie elektronische Eigenschaften von Übergangsmetallen, Bandmagnetismus (Fe, Co, Ni, ...), Metall-Isolator-Übergänge, Hochtemperatur-Supraleitung zu diskutieren. Obwohl das Hubbard-Modell eine so einfache Struktur hat, liegt bis heute trotz intensiver Forschungsarbeit noch keine exakte Lösung des Hubbard-Modells vor.

Die beiden Parameter t und U sind Modell-Parameter, d.h. sie dienen als physikalischer "Input" in das System, das man untersuchen will. Eine wichtige Frage ist daher, wie groß diese Parameter in einem realen System (z.B. einem Stück Metall) eigentlich sind. Dies ist eine andere Frage als: Wie muss ich t und U einstellen, damit ich das Verhalten meines Materials im Hubbard-Modell wiederfinde. In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, diese und ähnliche Hubbard-Modell-Parameter von "first principles" zu berechnen, also ohne auf experimentelle Erkenntnisse zurückzugreifen. Als Grundlage hierfür dienen numerische *ab-initio* Bandstruktur-Rechnungen, mit denen sich der Grundzustand des elektronischen Hamiltonian des Systems im Formalismus der Dichtefunktional-Theorie lösen lässt.

1.1 Dichtefunktional-Theorie

Innerhalb der letzten 10 bis 20 Jahre hat sich innerhalb der Dichtefunktional-Theorie die *Lokale-Dichte-Näherung*[1] (LDA) bei numerischen Berechnungen der Bandstruktur und auch in der theoretischen Chemie bei Grundzustands-Berechnungen von Molekülen durchgesetzt.[2] Der Hauptgrund hierfür liegt darin, dass sich die LDA mit Hilfe der Kohn-Sham-Gleichungen formulieren lässt, die die Form eines selbstkonsistenten Einteilchen-Problems mit lokalem Potential hat. Trotz des Erfolges der LDA werden in der Dichtefunktional-Theorie viele Näherungen gemacht, die nur

[1] engl.: local density approximation

[2] 1998 hat der theoretische Physiker W. Kohn den Nobelpreis für Chemie für seine Arbeit auf dem Gebiet der Dichtefunktional-Theorie erhalten.

schwer zu rechtfertigen sind, und es gibt auch Fälle in denen die LDA unbefriedigende Ergebnisse liefert. Unser nicht-relativistisches Viel-Fermionen-System wird durch den zeitunabhängigen Hamilton-Operator

$$H = T + V + W = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} v_{\rm ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \tag{1.1}$$

beschrieben. Hier ist N_e die Anzahl der Elektronen, $\mathbf{p}_i$ der Impuls des i-ten Elektrons, $\mathbf{r}_i$ der Ort des i-ten Elektrons, m die Elektronenmasse, e die Ladung des Elektrons und $v_{\rm ext}(\mathbf{r})$ das externe Potential welches *ein* Elektron spürt. Der Hamiltonian setzt sich also aus dem Anteil der kinetischen Energie T, der Wechselwirkung mit einem externen Potential V (welches die Wechselwirkung mit den fixierten Atomkernen beinhaltet) und der Coulomb-Abstoßung W der Elektronen untereinander zusammen. In der Dichtefunktional-Theorie ist man an Grundzustands-Lösungen des Hamilton-Operator (1.1) interessiert. Statt den komplizierten Vielteilchen-Grundzustand Ψ von (1.1) betrachten wir jetzt die Grundzustands-Teilchendichte:

$$n(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots \int d^3\mathbf{r}_{N_e} \Psi^*(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{N_e}) \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{N_e}) \tag{1.2}$$

Über (1.1) wird jedem Potential $v_{\rm ext}$ ein Grundzustand Ψ zugeordnet. Und jedem Grundzustand Ψ wird über (1.2) eine Grundzustands-Dichte $n(\mathbf{r})$ zugeordnet:

$$C: \quad v_{\rm ext} \to \Psi \qquad\qquad D: \quad \Psi \to n \tag{1.3}$$

Zunächst haben Hohenberg und Kohn [7] nun gezeigt, dass die Abbildungen C und D eineindeutig sind. Das externe Potential $v_{\rm ext}$ und der Grundzustand Ψ sind eindeutig durch die Grundzustands-Dichte $n(\mathbf{r})$ gegeben. Also ist auch das Energie-Funktional

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = F[n] + \int d^3\mathbf{r}\; v_{\rm ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad , \qquad F[n] = \langle\Psi|T + W|\Psi\rangle \tag{1.4}$$

ein eindeutiges Funktional der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$. $F[n]$ ist universell in dem Sinne, dass es nicht vom externen Potential $v_{\rm ext}$ abhängt. D.h. $F[n]$ ist für Atome, Moleküle oder Kristalle das selbe Dichtefunktional. Aus $F[n]$ wird gewöhnlich die klassische elektrostatische Wechselwirkung zweier Dichteverteilungen separiert:

$$F[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \, \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n] \tag{1.5}$$

Weiter haben Hohenberg und Kohn gezeigt, dass das Funktional (1.4) sein absolutes Minimum, die Grundzustands-Energie, für die korrekte Grundzustands-Dichte annimmt. Wenn also $F[n]$ bekannt wäre, so könnte man (1.4) nach n variieren und für das Minimum hätte man dann die exakte Grundzustands-Energie und die exakte Grundzustands-Dichte von (1.1). Leider ist $F[n]$ nicht bekannt und dessen Bestimmung ist mit der vollen Komplexität des Vielteilchen-Problems verbunden.

Lokale-Dichte-Näherung – Kohn-Sham-Gleichungen

Wir betrachten den Fall, dass unser Hamiltonian keine Coulomb-Wechselwirkung enthält:

$$H_S = T + V_S \tag{1.6}$$

Es existiert also ein eindeutiges Energie-Funktional (1.4)

$$E_S[n] = T[n] + \int d^3\mathbf{r}\ v_S(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad , \tag{1.7}$$

für das die Variationsbedingung $\delta E_S[n] = 0$ die exakte Grundzustands-Dichte von H_S liefert. Die zentrale Annahme, die zu den Kohn-Sham Gleichungen führen ist: Für jedes wechselwirkende System existiert ein lokales Potential $v_S(\mathbf{r})$, so dass die exakte Grundzustands-Energie und die exakte Grundzustands-Dichte des wechselwirkenden Systems der des Hilfssystems H_S entspricht, also:

$$n(\mathbf{r}) = n_S(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{1.8}$$

Der Vielteilchen-Grundzustand von H_S ist einfach eine Slater-Determinante aus Einteilchen-Zuständen $\psi_i(\mathbf{r})$. Wir versuchen nun das Potential $v_S(\mathbf{r})$ zu bestimmen, mit dem (1.8) die Grundzustands-Dichte des wechselwirkenden Systems ist. Zunächst schreiben wir $G[n]$ als

$$G[n] = T_S[n] + E_{\mathrm{xc}}[n] \quad , \tag{1.9}$$

wobei

$$T_S[n] := \langle \Psi_S | T | \Psi_S \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \int d^3\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) \quad , \tag{1.10}$$

die kinetische Energie des nicht-wechselwirkenden Systems ist und $E_{\mathrm{xc}}[n]$ ist die Austausch-Korrelations-Energie. Insgesamt haben wir jetzt zwei Terme aus $F[n]$ isoliert nämlich die kinetische Energie (1.10) und den Hartree-Term in (1.5). Wir nehmen an, dass dies auch die dominanten Terme im wechselwirkenden System sind; alle Korrekturen stecken wir in $E_{\mathrm{xc}}[n]$. Also beschreibt $E_{\mathrm{xc}}[n]$ die Differenz zwischen (i) der kinetischen Energie des wahren Systems H und H_S (ii) der wahren Wechselwirkungs-Energie und dem Hartree-Beitrag in (1.5). Um den $E_{\mathrm{xc}}[n]$-Term in einem lokalen Potential $v_S(\mathbf{r})$ beschreiben zu können führen wir die Lokale-Dichte-Näherung ein:

$$E_{\mathrm{xc}}[n] = \int d^3\mathbf{r}\ n(\mathbf{r})\varepsilon_{\mathrm{xc}}(n(\mathbf{r})) \tag{1.11}$$

Für $\varepsilon_{\mathrm{xc}}(n)$ ist man weiter auf Ansätze oder Näherungen angewiesen. Hier verwendet man häufig eine (lokale) Funktion der Dichte, die die bekannte Energie des freien Elektronengases reproduziert, oder Fits, die nach Quanten-Monte-Carlo-Verfahren berechnet wurden. Tragen wir alle Gleichungen zusammen, so haben wir jetzt für unser Energie-Funktional (1.4):

$$E[n] = \langle \Psi_S | T | \Psi_S \rangle + \int d^3\mathbf{r} \left[\frac{e^2}{2} \int d^3\mathbf{r}' \ \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) \right] n(\mathbf{r}) \tag{1.12}$$

Variiert man nun diesen Ausdruck nach den Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ unter der Bedingung, dass diese normiert sein sollen, so ergeben sich die Kohn-Sham-Gleichungen für die Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{1.13}$$

Unser effektives Einteilchen-Potential hat somit die Form:

$$v_S(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) \tag{1.14}$$

Hier ist der erste Term das klassische Hartree-Potential, der zweite Term ist unser externes Potential und der dritte ist das Austausch-Korrelations-Potential, was wegen der LDA (1.11) lokal ist. Explizit ist das Austausch-Korrelations-Potential gegeben durch:

$$v_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{1.15}$$

Da man für die Austausch-Korrelations-Energie ohnehin auf Ansätze angewiesen ist, werden oft direkt Ansätzte für $v_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))$ gemacht. Wir verwenden den Ansatz von Barth und Hedin (siehe [8]). Es soll hier noch bemerkt werden, dass die Dichtefunktional-Theorie auf eine Spin-Dichtefunktional-Theorie erweitert werden kann. Dann spricht man von der LSDA (local spin density approximation) und für jede Spinrichtung hat man eine LSD (local spin density) $n^{\uparrow}$ und $n^{\downarrow}$. Wir wollen in dieser Arbeit aber den Spin ausser Acht lassen.

Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen

Die Kohn-Sham-Gleichungen für die effektiven Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ können fast analog zu den Hartree-Gleichungen behandelt werden, da es sich ebenfalls um eine Schrödinger-Gleichung für ein (noch selbstkonsistent zu bestimmendes) effektives Potential handelt. In diesem Einteilchen-Bild bewegt sich jedes fiktive Teilchen in einem effektiven mittleren Potential. Daher spricht man auch von einer "mean field theory". Wir haben also

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_S(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{1.16}$$

selbstkonsistent zu lösen, denn das Potential $v_S(\mathbf{r})$ hängt über (1.8) und (1.14) wieder von den Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ ab. Man beachte, dass in (1.8) nur über alle besetzten Zustände summiert wird. Das hier beschriebene Problem lösen wir durch Iteration:

1) Start mit einem geeignet gewählten Teilchendichte $n(\mathbf{r})$.

2) Berechnung des Potentials $v_S(\mathbf{r})$ über (1.14).

3) Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (1.16).

4) Bestimmung der Fermi-Energie über:[3]: $N_e = \int^{E_F} dE\, g(E)$

5) Berechnung von $\tilde{n}(\mathbf{r})$ über (1.8), wobei über alle Zustände mit $E \leq E_F$ summiert wird.

6) Berechnung der Teilchendichte für nächsten Schritt gemäss $(1-\alpha)n(\mathbf{r}) + \alpha\tilde{n}(\mathbf{r})$ und Sprung nach 2).

Die Schleife wird beendet, wenn Konvergenz erreicht ist. In 6) geht die zuvor berechnete Teilchendichte nur mit dem Anteil α in die Teilchendichte für den nächsten Schritt ein, wodurch die Schleife zwar langsamer konvergiert, aber viel stabiler wird. Wir haben meistens den "mixing parameter" $\alpha = .15$ gewählt.

Wenn Hartree-Rechnungen durchgeführt werden, so wird bei der Berechnung des Potentials in 2) das Austausch-Korrelations-Potential $v_{\mathrm{xc}}(n(\mathbf{r}))$ in (1.14) weggelassen. Ansonsten verläuft die Prozedur genauso wie für LDA-Rechnungen.

1.2 Das Band-Problem

Wir wollen die Dichtefunktional-Theorie dazu nutzen, Grundzustands-Eigenschaften des Festkörper-Hamiltonian zu berechnen. Dieser hat natürlich die Form (1.1) mit einem gitter-periodischen externen Potential $v_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r})$. Hieraus folgt (s.u.), dass auch die Teilchendichten gitter-periodisch sind, und das $v_S(\mathbf{r})$ in (1.16) erfüllt somit:

$$T_{\mathbf{R}} v_S(\mathbf{r}) = v_S(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = v_S(\mathbf{r}) \qquad \mathbf{R} = \sum_{i=1}^{3} n_i \mathbf{a}_i$$

Hier sind n_i ganze Zahlen und $\mathbf{a}_i$ ein Satz von Translationsvektoren des Bravais-Gitters. Und wir haben den Translations-Operator, der durch $T_{\mathbf{A}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}+\mathbf{A})$ definiert ist, eingeführt. Für den Einteilchen-Hamiltonoperator gilt daher:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v_S(\mathbf{r}) \qquad [H, T_{\mathbf{R}}] = 0 \tag{1.17}$$

Da H und $T_{\mathbf{R}}$ kommutieren, existiert eine Basis des Hilbertraums aus gemeinsamen Eigenzustände dieser Operatoren. Bezüglich dieser (Bloch-) Basis haben H und $T_{\mathbf{R}}$ Diagonalform. Die gemeinsamen Eigenzustände bezeichnen wir mit $|j\mathbf{k}\rangle$, wobei:

$$H|j\mathbf{k}\rangle = E_j(\mathbf{k})|j\mathbf{k}\rangle \qquad T_{\mathbf{R}}|j\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}|j\mathbf{k}\rangle \tag{1.18}$$

[3] $g(E) := \sum_i \delta(E - \varepsilon_i)$ ist die Zustandsdichte.

Die Zustände $|j\mathbf{k}\rangle$ heißen Bloch-Zustände und die Quantenzahl j heißt Bandindex. Der Index i in (1.16) kann in diesem Sinn als Doppelindex $j\mathbf{k}$ aufgefasst werden. Die Funktion $E_j(\mathbf{k})$ heißt Bandstruktur. In der Ortsdarstellung sprechen wir bei Bloch-Zuständen oft von Bloch-Wellenfunktionen oder Bloch-Funktionen. Bloch-Funktionen erfüllen das Blochsche Theorem, was besagt, dass sich die Eigenfunktionen des Einteilchen-Hamiltonoperators mit gitterperiodischem Potential darstellen lassen als

$$\langle \mathbf{r}|j\mathbf{k}\rangle = \psi_j(\mathbf{k},\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}}u_j(\mathbf{k},\mathbf{r}) \qquad u_j(\mathbf{k},\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{R})$$

mit einem gitterperiodischem Bloch-Faktor $u_j(\mathbf{k},\mathbf{r})$. Durch (1.18) ist $\mathbf{k}$ noch nicht eindeutig bestimmt. Wenn ein Vektor $\mathbf{G}$

$$e^{i\mathbf{GR}} = 1 \qquad \forall\, \mathbf{R} \tag{1.19}$$

erfüllt, kann er zu $\mathbf{k}$ addiert werden, ohne das sich an (1.18) etwas ändert. Gleichung (1.19) definiert das reziproke Gitter. Die Bandstruktur ist daher periodisch im $\mathbf{k}$-Raum:

$$E_j(\mathbf{k}) = E_j(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \qquad \psi_j(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \psi_j(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{r}) \tag{1.20}$$

Daher reicht es, die Bandstruktur in einer Wigner-Seitz-Zelle im $\mathbf{k}$-Raum anzugeben, die sogenannte erste Brillouin Zone (1.BZ). Der Bandindex soll immer so gewählt werden, dass $E_j(\mathbf{k}) \le E_{j+1}(\mathbf{k})$ und das unterste Band soll den Index $j = 0$ bekommen. Das *Band-Problem* besteht darin, die Bloch-Zustände $|j\mathbf{k}\rangle$ und die Bandstruktur $E_j(\mathbf{k})$ für ein vorgegebenes Kristallpotential $V(\mathbf{r})$ zu finden. Wir wollen die Bloch-Funktionen auf die Wigner-Seitz-Zelle normieren. Eine analytische Lösung des Band-Problems ist für ein allgemeines Potential leider nicht möglich. Man ist auf numerische Lösungen angewiesen. Eine Methode das Band-Problem zu lösen ist die LMTO-Methode, die im Kapitel 2 vorgestellt wird. Die LMTO wird also in Schritt 3) der Selbstkonsistenz-Prozedur zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichung eingesetzt.

1.3 Das Hubbard-Modell

Die in Abschnitt 1.2 vorgestellten Blochzustände bilden eine Einteilchen-Basis des Einteilchen-Hilbertraums, die auch Bloch-Basis genannt wird. Durch die Transformation

$$w_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) = \langle \mathbf{r}|\mathbf{R}_i j\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i}\psi_j(\mathbf{k},\mathbf{r}) \tag{1.21}$$

gelangt man zu einer Basis lokalisierter Zustände[4], der sogenannten Wannier-Basis, dabei ist V das Volumen der Einheitszelle im realen Gitter. Im Formalismus der zweiten Quantisierung lautet der Hamilton-Operator (1.1) bezüglich der Einteilchen-Wannier-Basis $|\mathbf{R}_i j\sigma\rangle$ [5]:

$$H = \sum_{ji,j'i',\sigma} t_{ji,j'i'} c^\dagger_{ji\sigma} c_{j'i'\sigma} + \tag{1.22}$$

[4] Genaueres hierzu in Kapitel 4.

[5] j beschreibt den Bandindex, i oder $\mathbf{R}_i$ den Gitterplatz $\mathbf{R}_i$ und $\sigma = \{\uparrow,\downarrow\}$ den Spin des Elektrons.

$$+\frac{1}{2}\sum_{\sigma\sigma'}\sum_{(j_1i_1)\dots(j_4i_4)} u_{(j_1i_1)\dots(j_4i_4)} c^\dagger_{j_1i_1\sigma} c^\dagger_{j_2i_2\sigma'} c_{j_3i_3\sigma'} c_{j_4i_4\sigma}$$

Die (Fermi-) Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $c^\dagger$ und c haben eine anschauliche Bedeutung: $c^{(\dagger)}_{ji\sigma}$ vernichtet (erzeugt) ein Elektron im Einteilchen-Zustand $|ji\sigma\rangle$. Es sollen einige Bemerkungen zu (1.22) gemacht werden:

(i) Da Wannier-Zustände *keine* Eigenzustände zu $H_0 = T + V$ sind, besitzt $t_{ji,j'i'}$ Nichtdiagonalelemente. Hingegen liefert die zweite Quantisierung bezüglich der Bloch-Basis hier eine in den Quantenzahlen $j\mathbf{k}$ diagonale Matrix; nämlich die Bandstruktur $E_j(\mathbf{k})$.

(ii) Der zweite Term in (1.22) beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Da die Coulomb-Wechselwirkung nicht vom Spin der beteiligten Elektronen abhängt, trägt die Wechselwirkungs-Matrix u keine Spin-Indices.

(iii) Die Formel (1.22) beschreibt die selbe Physik wie Formel (1.1), nur in einem anderen Formalismus. Daher ist der Name zweite Quantisierung etwas irreführend. Es handelt sich nur um eine Umschreibung des Operators H im Sinne von (5.3) und (5.21).

Der Bandindex j beschreibt alle Bänder, also auch die Rumpfzustände, die in einem ersten Schritt außer Betracht gelassen werden können, weil sie für viele Phänomene (z.B. Leitfähigkeit) keine Bedeutung haben. Es reicht für viele Fälle aus, sich auf wenige Bänder in der Nähe der Fermikante zu beschränken. Die Matrixelemente in (1.22) bezüglich der Wannier-Basis, sind explizit gegeben durch:[6]

$$t_{ji,j'i'} = \langle \mathbf{R}_i j|\mathbf{p}^2 + v(\mathbf{r})|\mathbf{R}_{i'} j'\rangle \tag{1.23}$$

$$= \int d^3\mathbf{r} w_j^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\left(-\nabla^2 + v(\mathbf{r})\right) w_{j'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{i'})$$

und

$$u_{(j_1i_1)\dots(j_4i_4)} = \langle \mathbf{R}_{i_1} j_1|\langle \mathbf{R}_{i_2} j_2|\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}|\mathbf{R}_{i_3} j_3\rangle|\mathbf{R}_{i_4} j_4\rangle \tag{1.24}$$

$$= \int d^3\mathbf{r}\int d^3\mathbf{r}'\; w^*_{j_1}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{i_1}) w^*_{j_2}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_{i_2})\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} w_{j_3}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_{i_3}) w_{j_4}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_{i_4})$$

Zunächst wollen wir uns die Physik von (1.22) klarmachen, wenn wir $H_1 = 0$ setzen, also die Matrixelemente (1.24) völlig vernachlässigen. Wenn wir davon ausgehen, dass die Wannier-Funktionen gut lokalisiert sind, dann können viele der Matrixelemente $t_{ji,j'i'}$ vernachlässigt werden. Nehmen wir nur die Matrixelemente für

[6] Wegen (5.4,5.20) und $\langle\mathbf{r}|\mathbf{r}|\psi\rangle = \mathbf{r}\langle\mathbf{r}|\psi\rangle$ bzw. $\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}|\psi\rangle = \hbar/i\nabla\langle\mathbf{r}|\psi\rangle$

$j = j'$ und für nächste Nachbarn mit, so stellt dies die sogenannte Tight-Binding-Näherung dar. Die Nächste-Nachbar-Matrixelemente $t_{ji,j'i'}$ beschreiben Übergänge zwischen nächsten Nachbarn. Sind diese Übergangswahrscheinlichkeiten klein, so erwarten wir lokalisierte Zustände mit einer geringen Dispersion. Daher dürfte diese Näherung insbesondere für schmale Energiebänder recht brauchbar sein. Natürlich können die Wechselwirkungs-Matrixelemente (1.24) nicht einfach vernachlässigt werden. Andererseits ist ihre volle Berücksichtigung zu kompliziert. Daher schlugen 1963 Hubbard, Gutzwiller und Kanamori (unabhängig voneinander) [6] vor, für das Wechselwirkung-Matrixelement u nur das Gitterplatzdiagonale Matrixelement zu berücksichtigen. Dies ist das Hubbard-Modell. Im einfachsten Hubbard-Modell, in dem man sich auf nur ein Band beschränkt, dem Einband-Hubbard-Modell, hat der Hamilton-Operator die Form:

$$H = t \sum_{ii'\sigma} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i'\sigma} + U \sum_{i} c^{\dagger}_{i\uparrow} c_{i\uparrow} c^{\dagger}_{i\downarrow} c_{i\downarrow} \quad , \tag{1.25}$$

wobei in der ersten Summe nur über Gitterplätze i, i' summiert wird, die nächste Nachbarn sind. Dieses Hubbard-Modell hängt also nur von zwei Parametern t und U ab und dürfte damit wohl das einfachste Modell miteinander wechselwirkender Elektronen im Festkörper sein. Der erste Parameter t beschreibt die Bandbreite bzw. die Lokalisierung der Elektronen im betrachteten Band, wenn keine Wechselwirkung besteht. Der zweite Parameter U beschreibt die Stärke der Wechselwirkung, wenn sich zwei Elektronen an einem Gitterplatz befinden. Obwohl das Hubbard-Modell eine so einfache Struktur hat, liegt bis heute trotz intensiver Forschungsarbeit noch keine exakte Lösung des Hubbard-Modells vor.

1.4 Übersicht

Das Ziel dieser Arbeit ist es nun, Wechselwirkung-Matrixelemente der Form (1.24) aus den Einteilchen-Wellenfunktionen einer *ab-initio* Rechnung zu bestimmen. Diese *ab-initio* Rechnung, soll wahlweise eine selbstkonsistente LDA- oder Hartree-Rechnung sein, und erfolgt wie oben beschrieben durch Lösung der Kohn-Sham- bzw. Hartree Gleichung, wobei zur Lösung des Band-Problems (auf der Einteilchen-Ebene) die LMTO-Methode verwendet wird. Wenn eine LDA-Rechnung durchgeführt wird, verwenden wir die Einteilchen-Wellenfunktionen zur Berechnung von (1.24), obwohl innerhalb der LDA genaugenommen nur die Grundzustands-Dichte (und Energie) berechnet werden kann. In der Dichtefunktional-Theorie sind die Wellenfunktionen nur Hilfsgrößen, die sich nur schwer physikalisch interpretieren lassen.

Die LMTO-Methode wird in 2 vorgestellt, und es werden Ausdrücke für die Bloch-Funktionen angegeben. In Kapitel 3 sollen noch weitere Symmetrieeigenschaften der Bloch-Funktionen untersucht werden und es wird eine Prozedur zum Aufstellen eines diskreten **k**-Raum Untergitters in der 1.BZ angegeben, weil dies zur Konstruktion der Wannier-Funktionen erforderlich ist. Kapitel 4 widmet sich den Wannier-Funktionen. Diese sind nicht eindeutig, sondern sie besitzten eine sog. Eichfreihet. Je nach Eichung können die Wannier-Funktionen stärker oder schwächer lokalisiert sein. Es

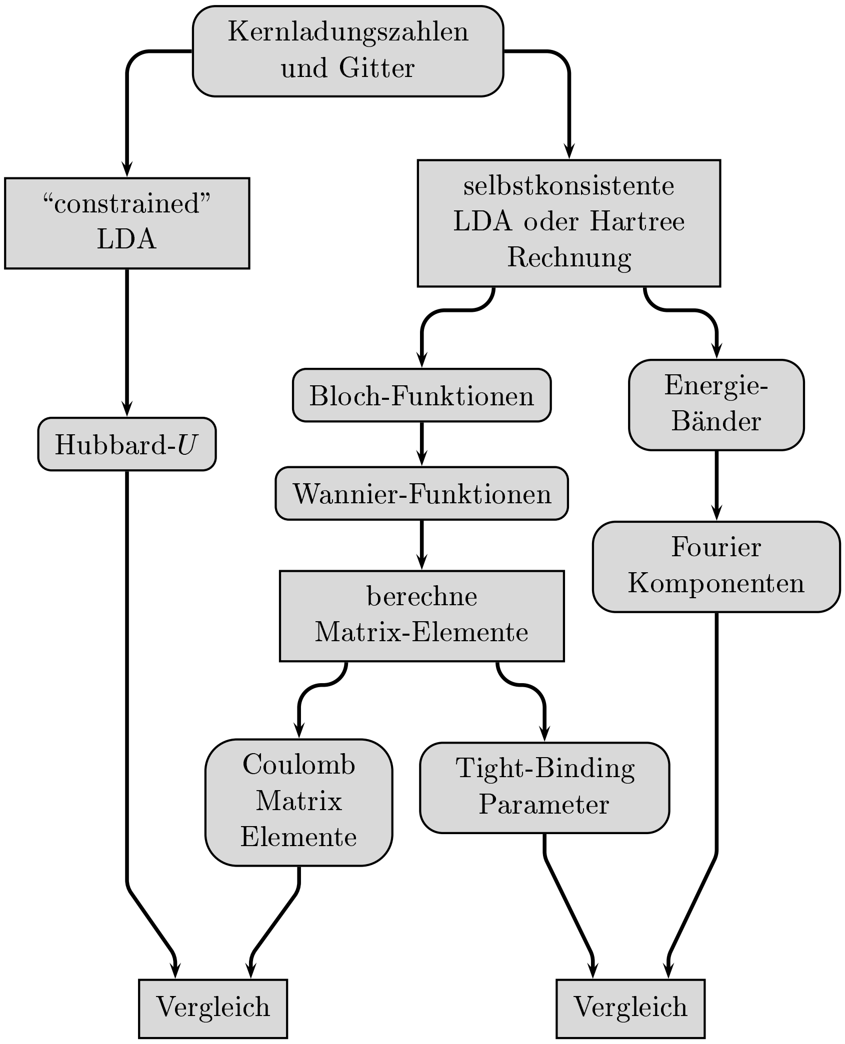


Abbildung 1.1: Die abgerundeten Kästchen stellen Daten, die rechteckigen Kästchen stellen Prozeduren dar.

wird gezeigt, wie sich lokalisierte Wannier-Funktionen berechnen lassen. Das Kapitel 5 widmet sich der Berechnung von Matrix-Elementen wie z.B. (1.23,1.24). In Kapitel 6 wird zunächst ein Test-Material, nämlich Kupfer, vorgestellt, an dem die Berechnungen durchgeführt werden. Die (1.23) werden zum einen mit Wannier-Funktionen als Matrixelemente aber auch direkt aus der Bandstruktur berechnet und die beiden Ergebnisse werden verglichen. Das eigentliche Ziel ist es dann, Wechselwirkung-Matrixelemente der Form (1.24) aus den Wannier-Funktionen zu berechnen. Das Hubbard-U lässt sich zudem mit Hilfe der "constrained"-LDA abschätzen und es soll hier ein Vergleich mit Werten aus der Literatur vorgenommen werden. Die Abbildung 1.1 zeigt die Vorgehensweise in graphischer Form.

Kapitel 2

Die LMTO-Methode

Die LMTO-Methode wurde Anfang der 70er Jahre von O.K. Andersen[10] entwickelt und ist eine von vielen Methoden zur Lösung des Band-Problems. In diesem Kapitel sollen zuerst die notwendigen Grundbegriffe eingeführt werden und anschließend soll die eigentliche LMTO-Methode hergeleitet werden. In der Ortsdarstellung hat das Band-Problem konkret die Form:[1]

$$H\Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right] \Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{k})\Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{2.1}$$

Die Wellenfunktionen $\Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ hat nach dem Blochschen Theorem die Bedingung

$$\Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{kR}}\Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{2.2}$$

zu erfüllen. Es gibt prinzipiell mehrere Möglichkeiten das Band-Problem zu lösen. Eine auf den ersten Blick recht naheliegende Vorgehensweise bieten die

"Partial-Wave-Methods": Für eine vorgegebene Energie E wird die Gleichung (2.1) in *einer* (primitiven Einheits-) Zelle betrachtet, ohne auf die durch (2.2) gegebenen Randbedingungen Rücksicht zu nehmen. Die Wellenfunktionen $\Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ lässt sich somit für diese Zelle zunächst als Linearkombination von Partial-Waves (s.u. (2.14)) ausdrücken, wobei die Koeffizienten $a_L^{j\mathbf{k}}$ dieser Linearkombination noch nicht bestimmt sind. Berücksichtigt man nun die Randbedingungen (2.2), so führen diese auf ein homogenes Gleichungssystem für Koeffizienten $a_L^{j\mathbf{k}}$. Dieses Gleichungssystem ist von der Gestalt:

$$M(E_j(\mathbf{k})) \cdot \mathbf{a}^{j\mathbf{k}} = 0 \tag{2.3}$$

Hier ist M eine Matrix und $\mathbf{a}^{j\mathbf{k}}$ ein Vektor mit Komponenten $a_L^{j\mathbf{k}}$. Es gibt also Lösungen, wenn:

$$\det M(E_j(\mathbf{k})) = 0 \tag{2.4}$$

Bei der numerischen Lösung geht man wie folgt vor. Man gibt zunächst ein $\mathbf{k}$ vor und hat dann die Aufgabe, die Nullstellen der Determinante (2.4) in Abhängigkeit

[1] In Atomare-Rydberg-Einheiten siehe Anhang A.

von E zu finden und nach dem Bandindex j zu numerieren. Dies stellt einen erheblichen Aufwand dar und ist mit numerischen Schwierigkeiten verbunden. Der Vorteil liegt darin, dass man exakte Lösungen bekommt. Die erwähnten Randbedingungen können unterschiedliche Form haben. Zum Beispiel:

- Stetigkeit an der Grenze zur nächsten Zelle (Wigner-Seitz-Methode)
- Stetigkeit am Rand der Muffin-Tin-Kugel (APW-Methode)
- Tail Cancellation (KKR-ASA-Gleichung)

Numerisch einfacher sind die

"Fixed-Basis-Methods": Diese Methoden verwenden eine feste, also von der Energie unabhängige Basis für die Wellenfunktion in Kombination mit dem Rayleigh-Ritz'schen Variationsprinzip. Es wird versucht den Zustand $|\Psi(E)\rangle$ durch einen Ansatz der Form

$$|\Psi(E)\rangle = \sum_i a_i |i\rangle \tag{2.5}$$

anzunähern, wobei die $|i\rangle$ eine von der Energie E unabhängige (also feste) Basis bilden. Für die Linearkombination der $|i\rangle$, die den wahren Zustand am genauesten approximieren, gilt:

$$\delta\langle\Psi|H - E|\Psi\rangle = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \det\{\langle i|H - E|j\rangle\} = 0 \tag{2.6}$$

Diese Gleichung hat die Form einer verallgemeinerten Eigenwertgleichung

$$(H - E\ O)\ \mathbf{a} = 0 \qquad \text{mit} \qquad H_{ij} = \langle i|H|j\rangle \qquad O_{ij} = \langle i|j\rangle \quad , \tag{2.7}$$

und hat somit den Vorteil, dass man für jeden $\mathbf{k}$-Punkt nur eine Matrix diagonalisieren muss. Man beachte, dass mit H zum einen der Hamilton-Operator (in $\langle i|H|j\rangle$), aber auch die Hamilton-Matrix bezeichnet wird. Die Matrix O heißt Überlapp-Matrix. Die Zustände $|i\rangle$ können z.B. gewählt werden als:

- Ebene Wellen (Plane-Wave-Method)
- Bloch-Summe von atomaren Wellenfunktionen (LCAO-Method)

Der Nachteil dieser Methode liegt darin, eine hinreichend kleine und doch noch genaue Basis zu finden. Eine Kombination dieser Methoden sind die

"Linear-Methods": Man wählt eine beliebige aber feste Energie E_ν und berechnet hierzu die Partial-Waves $|\Psi(E_\nu)\rangle$ und deren Ableitung nach der Energie:

$$|\dot{\Psi}(E_\nu)\rangle = \frac{\partial|\Psi(E)\rangle}{\partial E}\bigg|_{E_\nu}$$

Jetzt ist klar, dass die exakte Lösung zur Energie $E = \varepsilon + E_\nu$ nahe E_ν, also mit kleinem ε, als Taylor-Entwicklung geschrieben werden kann:

$$|\Psi(E)\rangle = |\Psi(E_\nu)\rangle + \varepsilon|\dot{\Psi}(E_\nu)\rangle + O(\varepsilon^2) \tag{2.8}$$

Wir verwenden nun diese Entwicklung bis zum in der Energie linearen Term als Ansatz für die Wellenfunktion in einem Variationsprinzip. Es ist klar, dass das Einsetzten von (2.8) in (2.6) in erster Ordnung in ε eine Gleichung der Form (2.7) liefert. Man erhält somit eine exakte Lösung in einer Umgebung von E_ν und hat gleichzeitig den Vorteil, dass man numerisch die verallgemeinerten Eigenwertgleichung (2.7) und nicht (2.4) zu lösen hat. In der LMTO-Methode wird im Prinzip genauso vorgegangen, nur dass nicht mit der Energie E direkt, sondern mit der Logarithmischen Ableitung (s.u.) gearbeitet wird, weil dies eine höhere Genauigkeit liefert. Ein weiteres Beispiel für eine lineare Methode ist die LAPW-Methode.

2.1 Atomic Sphere Approximation

Die LMTO-Methode soll hier nur im Rahmen der *Atomic Sphere Approximation* (ASA) für einen einfachen Kristall mit nur einer Atomsorte pro Einheitszelle behandelt werden. Die ASA ist eine in der Bandtheorie weitverbreitete Näherung, die darin besteht, die Wigner-Seitz-Zelle im realen Raum durch eine Kugel mit äquivalentem Volumen anzunähern (siehe Abbildung 2.1). Der Radius dieser Kugel heißt *Wigner-Seitz-Radius* . Für den Wigner-Seitz-Radius S gilt offenbar:

$$\frac{4\pi}{3}S^3 = \Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \tag{2.9}$$

Genauer ausgedrückt besteht die ASA nicht nur in einer Näherung der Wigner-Seitz-Zelle durch eine Kugel, sondern natürlich darin, die physikalischen Größen in der "Wigner-Seitz-Kugel" nach Kugelflächenfunktionen zu entwickeln (siehe Anhang C.2). Bei dieser Entwicklung führt man meist einen cut-off bei $\ell_{\max} = 2$ oder $\ell_{\max} = 3$ ein. Insbesondere wird das Kristallpotential $V(\mathbf{r})$ als kugelsymmetrisch approximiert (also cut-off $\ell_{\max} = 0$). Ein solches in einer Wigner-Seitz-Kugel kugelsymmetrisches Kristallpotential nennt man *Muffin-Tin-Potential.* Es hat die Form:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \qquad\qquad v(r) = 0 \quad r > S \tag{2.10}$$

Die ASA beinhaltet, dass sich die verschiedenen Muffin-Tins (MTs) zu einem kleinen Teil überlappen. Dies spielt bei geschlossenen Strukturen also z.B. FCC oder BCC keine so große Rolle, allerdings sehr wohl bei offen Strukturen wie z.B. der Diamant-Struktur[2], weil hier die MTs nur einen kleinen Teil des Raumes ausfüllen. Wir wollen uns in dieser Arbeit aber auf die geschlossenen Strukturen beschränken.

Für die Wellenfunktion in der ASA machen wir jetzt den Ansatz

$$\Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\, \Theta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)\, \chi(E_j(\mathbf{k}), |\mathbf{r} - \mathbf{R}|)\ , \quad \Theta(r) := \begin{cases} 1 & r < S \\ 0 & r > S \end{cases} \tag{2.11}$$

[2]Bei dieser Struktur ist auch die Definition des Wigner-Seitz-Radius komplizierter, weil es sich um mehrere Atome pro Einheitszelle handelt.

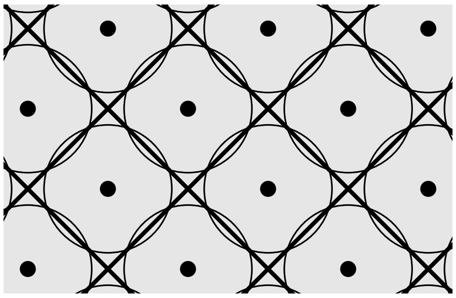


Abbildung 2.1: Atomic Sphere Approximation

der per Konstruktion die Gleichung (2.2) erfüllt. Setzt man nun den Ansatz in die Gleichung (2.1) ein, so wird hieraus (unter Vernachlässigung der Randgebiete, in denen sich die Muffin-Tins überlappen) für eine Zelle bei einem beliebigen Gitterplatz **R** die Gleichung

$$\left[-\nabla^2 + v(r) - E_j(\mathbf{k})\right] \; \chi(E_j(\mathbf{k}), \mathbf{r}) = 0 \quad . \qquad\qquad r < S$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form, wie die aus der Atomphysik bekannte Gleichung für ein Teilchen im Zentralpotential. Es gibt aber einen wesentlichen Unterschied. In der Atomphysik hat man die Randbedingung, dass $\chi(E, \mathbf{r})$ für $r \to \infty$ verschwindet. Dies führt bekanntlich auf Lösungen der Form

$$\chi_{\ell,m}(E, \mathbf{r}) = \psi_\ell(E, r) \; Y_\ell^m(\vartheta, \phi) \quad , \tag{2.12}$$

die gleichzeitig Eigenfunktionen der Operatoren H, L^2 und $\mathbf{L}_z$ sind, weil hier $[H, \mathbf{L}] = 0$ gilt. Einsetzten von (2.12) in die Schrödinger-Gleichung liefert bekanntlich die *radiale Schrödinger-Gleichung*

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + v(r) - E\right] r\psi_\ell(E, r) = 0 \tag{2.13}$$

als Bestimmungsgleichung für $\psi_\ell(E, r)$. Die Randbedingung führt auf ein diskretes Spektrum der Eigenwerte E. So weit zur Atomphysik. In unserem Fall ist die Randbedingung die, dass die Bloch-Summe (2.11) überall stetig und stetig differenzierbar ist. Dies wird durch (2.12) nicht zu erfüllen sein. Wir können stattdessen Lösungen als Summe der *"partial waves"* (2.12) ansetzen:

$$\chi(E_j(\mathbf{k}), \mathbf{r}) = \sum_L a_L^{j\mathbf{k}} \; \psi_\ell(E_j(\mathbf{k}), r) \; Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \tag{2.14}$$

wobei $\psi_\ell(E, r)$ wieder eine Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung (2.13) zur Energie $E_j(\mathbf{k})$ ist. Die Koeffizienten $a_L^{j\mathbf{k}}$ müssen aus der Randbedingung bestimmt werden. Nur wenn es gelingt, Koeffizienten $a_L^{j\mathbf{k}}$ zu finden, die die Randbedingungen erfüllen, ist (2.11) eine Lösung der Gleichung (2.1) für den gesamten Kristall zur Energie $E_j(\mathbf{k})$ und zum Wellenvektor $\mathbf{k}$.

Wir können noch den ℓ-Anteil eines Zustandes $|\Psi\rangle$ definieren als:

$$C_\ell := \frac{\langle\Psi|P_\ell|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{\langle\chi|P_\ell|\chi\rangle}{\langle\chi|\chi\rangle} \qquad \sum_\ell C_\ell = 1$$

Hier ist P_ℓ der Projektionsoperator, der die Partial-Waves mit ℓ aus (2.14) herausprojiziert, und es wird über die Wigner-Seitz-Kugel integriert. Unter der Normierung

$$\int_0^S dr\ r^2 \psi_\ell(E,r)^2 = 1 \qquad \sum_L |a_L|^2 = 1$$

gilt einfach

$$C_\ell = \sum_m |a_{\ell m}|^2 \quad .$$

2.2 KKR-ASA-Gleichung

Insgesamt hat der letzte Abschnitt gezeigt, dass die Wellenfunktion in der ASA als

$$\Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\ \Theta(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|)\ \sum_L a_L^{j\mathbf{k}}\ \psi_\ell(E_j(\mathbf{k}),r)\ Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \tag{2.15}$$

geschrieben werden kann. Nun soll eine einfache, physikalisch anschauliche Methode vorgestellt werden, um mit diesem Ansatz das Band-Problem zu lösen. Hierzu definieren wir zunächst explizit von der Energie abhängige Muffin-Tin-Orbitals (MTO's)

$$\chi_L(E,\mathbf{r}) = i^\ell Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \begin{cases} \psi_\ell(E,r) + p_\ell(E)(\frac{r}{S})^\ell & r < S \\ \\ (\frac{S}{r})^{\ell+1} & r > S \end{cases} \quad . \tag{2.16}$$

Die Funktion $\psi_\ell(E,r)$ ist wieder eine Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung (2.13). Ein solches MTO lässt sich für eine beliebige Energie E konstruieren und soll überall stetig und stetig differenzierbar sein. Um dies zu erreichen, muss man die Stetigkeit und stetige Differenzierbarkeit der MTO's bei S fordern. Aus diesen Bedingungen folgt:

$$p_\ell(E) = \frac{D_\ell(E)+\ell+1}{D_\ell(E)-\ell} \qquad \text{mit} \qquad D_\ell(E) = \frac{S}{\psi_\ell(E,S)}\ \frac{\partial\psi_\ell(E,r)}{\partial r}\Big|_{r=S} \tag{2.17}$$

Die Funktion $p_\ell(E)$ wird *Potential-Funktion* und $D_\ell(E)$ die *Logarithmische Ableitung* genannt. Diese Funktionen können durch Aufintegrieren der radialen Schrödinger-Gleichung für jede Energie berechnet werden. Die Blochsumme von MTO's

$$\Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_L a_L^{j\mathbf{k}} \chi_L(E,\mathbf{r}-\mathbf{R}) \tag{2.18}$$

hat genau die Form (2.15), unter der Bedingung, dass sich die Terme $p_\ell(E)(\frac{r}{S})^\ell$ eines MTO gegen die Tails $(\frac{S}{r})^{\ell+1}$ *aller anderen* MTO's aufhebt. Diese Bedingung wird *Tail-Cancellation* genannt. Die Blochsumme der MTO's ist dann natürlich auch stetig, da jedes MTO für sich ja schon stetig ist. Ist also für eine Energie und einen Wellenvektor die Tail-Cancellation erfüllt, so hat man eine Lösung für den Kristall-Hamiltonian gefunden. Dies soll jetzt mathematisch formuliert werden.

Eine Blochsumme von Tails kann in der MT-Kugel bei $\mathbf{R} = 0$ in folgender Form entwickelt werden:

$$\sum_{\mathbf{R}\neq 0} e^{i\mathbf{kR}} \left(\frac{S}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}\right)^{\ell+1} i^\ell Y_L(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \sum_{L'} \frac{-1}{2(2\ell'+1)} \left(\frac{r}{S}\right)^{\ell'} i^{\ell'} Y_{L'}(\mathbf{r}) \mathcal{S}^{\mathbf{k}}_{L',L} \tag{2.19}$$

Diese Gleichung definiert die *Struktur-Matrizen* [3] $\mathcal{S}^{\mathbf{k}}$. Die Tail-Cancellation lautet:

$$\sum_L a_L^{j\mathbf{k}} \left\{ i^\ell Y_L(\hat{\mathbf{r}}) p_\ell(E) \left(\frac{r}{S}\right)^\ell + \sum_{\mathbf{R}\neq 0} e^{i\mathbf{kR}} i^\ell Y_L(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \left(\frac{S}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}\right)^{\ell+1} \right\} = 0$$

Einsetzten von (2.19) liefert:

$$\sum_L \left\{ P_\ell(E)\delta_{L'L} - \mathcal{S}^{\mathbf{k}}_{L'L} \right\} a_L^{j\mathbf{k}} = 0 \qquad \text{mit} \qquad P_\ell(E) = 2(2\ell+1)p_\ell(E) \tag{2.20}$$

Diese Gleichungen sind genau dann erfüllt, wenn

$$\det \left\{ P_\ell(E)\delta_{L'L} - \mathcal{S}^{\mathbf{k}}_{L'L} \right\} = 0 \quad . \tag{2.21}$$

Dies ist die *KKR-ASA-Gleichung*. Sie stellt eine Verbindung zwischen der Energie und der Wellenzahl $\mathbf{k}$ her und ist somit eine Gleichung für die Bandstruktur. In die Potentialfunktion $P_\ell(E)$ geht nur das Potential $v(r)$ ein und in die Struktur-Matrizen $\mathcal{S}^{\mathbf{k}}_{L',L}$ nur die Kristall-Struktur. Es ist also eine Zerlegung des Band-Problems in zwei einfachere Probleme gelungen. Eine numerische Lösung der KKR-ASA-Gleichung bereitet Schwierigkeiten. Für jedes $\mathbf{k}$ müssen die Nullstellen in E der Determinante einzeln aufgefunden werden. Bevor wir auf die numerischen Probleme und deren Abhilfe eingehen, sollen der Strukturteil und der Potentialteil der KKR-ASA-Gleichung getrennt genauer untersucht werden.

2.3 Strukturteil

2.3.1 Struktur-Matrizen

Die Struktur-Matrizen werden durch Gleichung (2.19) definiert und lassen sich über die Blochsumme

$$\mathcal{S}^{\mathbf{k}}_{L',L} = \sqrt{4\pi}\, g_{L',L} \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{kR}} \left[i^{\ell''} Y_{L''}(\widehat{\mathbf{R}}) \right]^* \left(\frac{R}{S}\right)^{-\ell''-1} \tag{2.22}$$

[3] Man beachte den Unterschied zwischen $\mathcal{S}$ und S.

$$g_{L',L} = 2(-1)^{m+1} \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)(\ell''+m'')!(\ell''-m'')!}{(2\ell''+1)(\ell'+m')!(\ell'-m')!(\ell+m)!(\ell-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.23}$$

berechnen.[4] Hier und in (2.22) ist $\ell'' = \ell + \ell'$ und $m'' = m' - m$. Wie eben schon erwähnt, hängen diese Matrizen nur von der Kristallstruktur ab.[5] Man kann dies gut an der Formel (2.22) erkennen, in der die Summe über alle Gitterpunkte der Kristallstruktur (ausser $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$) geht. Eine weitere Eigenschaft ist, dass die Struktur-Matrizen hermitesch sind. Die Berechnung der Koeffizienten (2.23) bereitet im Gegensatz zur eigentlichen Blochsumme keine weiteren Schwierigkeiten. Diese Summe soll mit $\Sigma_L^{\mathbf{k}}$ bezeichnet werden, also:

$$\mathcal{S}^{\mathbf{k}}_{L',L} = \sqrt{4\pi}\; g_{L',L}\Sigma^{\mathbf{k}}_{L''} \qquad\qquad \Sigma^{\mathbf{k}}_L = \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{kR}} \left[i^\ell Y_L(\widehat{\mathbf{R}}) \right]^* \left(\frac{R}{S} \right)^{-\ell-1}$$

Für $\ell \gtrsim 4$ kann die Summation über das direkte Gitter explizit ausgeführt werden, wobei es ausreicht, eine endliche Anzahl von Schalen mitzunehmen, weil die Beiträge rasch abfallen. Für $\ell \lesssim 4$ erreicht man jedoch keine Konvergenz, da der langreichweitige Anteil zu groß wird. Diesen Anteil kann man jedoch mit Hilfe der Fouriertransformation

$$\int d^3\mathbf{u}\; e^{i\mathbf{uv}} \left[u^{-\ell-1} - F^N_\ell(u) \right] \left[i^\ell Y^m_\ell(\widehat{\mathbf{u}}) \right]^* = \frac{4\pi}{(2\ell-1)!!}\; \frac{v^{\ell-2}}{(1+v^2)^{N+1}}\; Y^m_\ell(\widehat{\mathbf{v}})^*$$

abspalten. Die Funktion $F^N_\ell(x)$ ist im Anhang B angegeben. Hiermit lässt sich $\Sigma_L^{\mathbf{k}}$ wie folgt in zwei konvergierende endlich Summen im direkten und reziproken Gitter zerlegen:

$$\lambda^{-\ell-1}\;\; \Sigma^{\mathbf{k}}_L = \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{kR}} u^{-\ell-1} \left[i^\ell Y_L(\widehat{\mathbf{u}}) \right]^* \qquad\qquad \mathbf{u} = \lambda \frac{\mathbf{R}}{S} \qquad\qquad \widehat{\mathbf{u}} = \widehat{\mathbf{R}}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{kR}} \left[u^{-\ell-1} - F^N_\ell(u) \right] \left[i^\ell Y_L(\widehat{\mathbf{u}}) \right]^* + \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{kR}} F^N_\ell(u) \left[i^\ell Y_L(\widehat{\mathbf{u}}) \right]^*$$

$$= \frac{3}{(2\ell-1)!!\lambda^3} \sum_{\mathbf{G}} \frac{v^{\ell-2}}{(1+v^2)^{N+1}} Y_L(\widehat{\mathbf{v}})^* + \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{kR}} F^N_\ell(u) \left[i^\ell Y_L(\widehat{\mathbf{u}}) \right]^* - \frac{5\;\delta_{\ell,0}}{32\sqrt{\pi}}$$

Mit $\mathbf{v} = \lambda^{-1} S(\mathbf{G}+\mathbf{k})$. Die Größen λ und N sind *Splitting-Parameter*. Bei der Zerlegung in direkter und reziproker Gittersumme spielt der Splitting-Parameter eine zentrale Rolle. Die Funktionen, über die jetzt summiert wird, sind relativ stark lokalisiert. Wenn λ aber zu groß gewählt ist, so wird v zu klein und die Funktion in der $\mathbf{G}$-Summe ist noch nicht stark genug abgefallen und wird divergieren. Wenn λ hingegen zu klein gewählt ist, so wird u zu klein und die Funktion in der $\mathbf{R}$-Summe ist noch nicht stark genug abgefallen und wird divergieren. Die Tabelle soll dies veranschaulichen.

[4] Siehe [9]

[5] Daher werden die Struktur-Matrizen gelegentlich auch kanonische Struktur-Matrizen oder kanonische Struktur-Konstanten genannt.

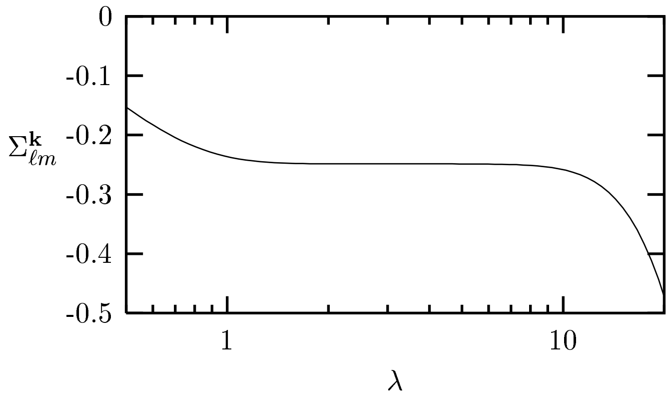


Abbildung 2.2: Summe $\Sigma^{\mathbf{k}}_{0,0}$ für den X-Punkt

Summe	$\lambda \lesssim \lambda_{opt}$	$\lambda \approx \lambda_{opt}$	$\lambda \gtrsim \lambda_{opt}$
R	D	K	K
G	K	K	D

K=konvergiert, D=divergiert

Im Bereich $\lambda \approx \lambda_{opt}$ ist die Summe $\Sigma^{\mathbf{k}}_L$ nicht von λ abhängig. Wir betrachten die Summe $\Sigma^{\mathbf{k}}_L$ für die FCC-Kristall-Struktur (A.3). Die Gitterkonstante a kann natürlich willkürlich gewählt werden, weil sie sich in den Ausdrücken

$$S^{-1}\mathbf{R}\ , \qquad S(\mathbf{G}+\mathbf{k})\ , \qquad \mathbf{kR}$$

wegkürzt. Die Struktur-Konstanten sind ja gerade unabhängig vom Volumen des Kristalls. Plot 2.2 zeigt die numerische Auswertung der Summe in Abhängigkeit des dimensionslosen Splitting-Parameters λ. Es wurde im direkten und reziproken Gitter über jeweils 10 Schalen summiert. An dem Plot lässt sich erkennen, daß $\lambda_{opt} \approx 3$ ist. In diesem Bereich konvergieren beide Summen. Die weitere Auswertung hat gezeigt, dass dies auch für andere L und $\mathbf{k}$ ein guter Wert ist.

Wir sind jetzt also in der Lage, die Struktur-Matrizen (2.22) zu berechnen. Damit ist der Strukturteil der KKR-ASA-Gleichung gelöst. Um physikalische Einsicht zu erlangen, ist es aber hilfreich sich noch weiter mit den Struktur-Matrizen zu beschäftigen, insbesondere mit dem Konzept von kanonischen Bänden, die im folgenden Abschnitt behandelt werden.

2.3.2 Kanonische Bänder

Wir wollen die KKR-ASA-Gleichung (2.20) genauer untersuchen. Hierzu unterdrücken wir vorübergehend den $\mathbf{k}$-Index und schreiben (2.20) in Matrix-Schreibweise

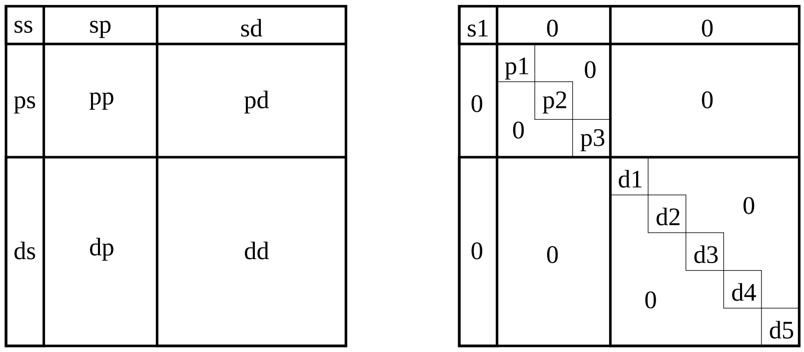
(Zur Notation siehe Anhang A Gleichung A.2.):

$$(\langle\!\langle P_\ell \rangle\!\rangle - \mathcal{S})\mathbf{a} = 0 \tag{2.24}$$

Vernachlässigt man die Hybridisierung, also die Matrixelemente der Struktur-Matrizen für die $\ell \neq \ell'$, so bekommt die Struktur-Matrix Blockgestalt. Für jedes ℓ ergibt sich eine $(2\ell+1) \times (2\ell+1)$ Sub-Matrix, die mit $\mathcal{S}_\ell$ bezeichnet werden soll. Nun zerfällt (2.24) in Eigenwertgleichungen für jedes ℓ:

$$\mathcal{S}_\ell \; \mathbf{a}_\ell = P_\ell \; \mathbf{a}_\ell \tag{2.25}$$

Für jedes ℓ ergeben sich also $2\ell+1$ Lösungen. Die zugehörigen Zustände sind reine ℓ-Zustände, also $C_{\ell'} = \delta_{\ell'\ell}$, weil nur die $\mathbf{a}_\ell = (a_{\ell m}; m = -\ell, -\ell+1, ..., \ell)$ von Null verscheiden sind. Diagonalisiert man nun jede Matrix $\mathcal{S}_\ell$, wird sich wegen (2.25) an den Lösungen P_ℓ in (2.24) nichts ändern. Unter Vernachlässigung der Hybridisierung können die Struktur-Matrizen in Diagonalgestalt gebracht werden, ohne dass sich die Lösungen der KKR-ASA-Gleichung dadurch ändern. Die Abbildung zeigt diese Diagonalgestalt:



Die so gewonnenen Struktur-Matrizen sind diagonal und wir wollen die Diagonalelemente mit $\mathcal{S}^{\mathbf{k}}_{\ell i}$ bezeichnen ($i = 1, ..., 2\ell+1$). Die KKR-ASA-Gleichung vereinfacht sich nun erheblich, da die Determinante einer Diagonalmatrix einfach das Produkt der Diagonalelemente ist. Dieses Produkt verschwindet, wenn ein Faktor verschwindet:

$$\prod_{\ell i} \left\{ P_\ell(E) - \mathcal{S}^{\mathbf{k}}_{\ell i} \right\} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad P_\ell(E) = \mathcal{S}^{\mathbf{k}}_{\ell i}$$

Man hat also eine direkte Verbindung der Energie über die Potentialfunktion mit der Wellenzahl $\mathbf{k}$, die über die Struktur-Matrix eingeht. Der Potentialteil soll erst im nächsten Abschnitt behandelt werden. Trotzdem können wir schon jetzt die Bandstruktur auf der "P-Skala"[6] auftragen. Das sind einfach nur die Elemente $\mathcal{S}^{\mathbf{k}}_{\ell i}$. Für jedes ℓ ist P_ℓ natürlich eine andere Funktion. Diese Bänder auf der P-Skala hängen *nur* von der Kristallstruktur ab und werden daher *kanonische Bänder* genannt. Die

[6] also noch nicht bzgl. der Energie E, sondern bzgl. $P_\ell(E)$

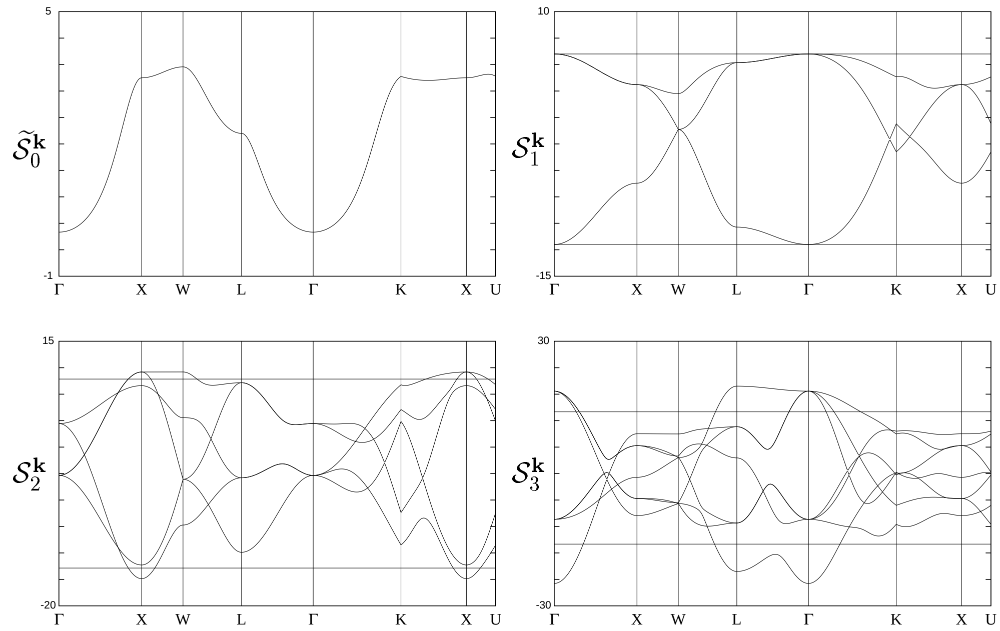


Abbildung 2.3: Kanonische Bänder der FCC Struktur

Abbildung 2.3 zeigt die Bänder entlang Symmetrielinien in der FCC Struktur. Hier wurde für $\ell = 0$ nicht $\mathcal{S}_0$, sondern

$$\widetilde{\mathcal{S}}_0^{\mathbf{k}} = \left(1 - (2/\pi)^2 \mathcal{S}_0^{\mathbf{k}}\right)^{-1}$$

geplottet, weil $\mathcal{S}_0$ im Γ-Punkt divergiert. Für $\ell > 0$ ist auch noch die Abschätzung nach der Wigner-Seitz-Regel angegeben. Für $\ell = 1$ ist die Wigner-Seitz-Regel offenbar exakt.

2.3.3 Hyper-Flächen

Im vorigen Abschnitt wurde die Hybridisierung vernachlässigt, was nur damit zu rechtfertigen ist, dass sich unser Problem vereinfacht hat und wir kanonische Bänder einführen konnten, weil die KKR-ASA-Gleichung in viele Gleichungen für jedes ℓ zerfiel. Es soll nun der Fall der Hybridisierung behandelt werden, also der exakten Behandlung der KKR-ASA-Gleichung. Jetzt zerfällt die KKR-ASA-Gleichung nicht mehr nach Gleichungen für jedes P_ℓ. Daher bleibt nichts anderes übrig, als alle P_ℓ gleichzeitig zu betrachten. Daher ist es sinnvoll, einen *Potential-Vektor*

$$\mathbf{P}(E) := (P_s(E), P_p(E), P_d(E), P_f(E), ...)$$

einzuführen. Die KKR-ASA-Gleichung kann nun als

$$F^{\mathbf{k}}(\mathbf{P}(E)) = 0 \qquad \text{unhybridisiert:} \quad F^{\mathbf{k}}(\mathbf{P}) = \prod_{\ell i} \left\{ P_\ell - \mathcal{S}_{\ell i}^{k} \right\}$$

ℓ	Γ	X	W	L	K	Δ	Q
0	$-\infty$	1.762	1.809	1.366	1.769	-0.598	1.597
1	-12	-6.208	-1.129	-10.36	-3.243	-9.2	-6.276
1	6	3.104	-1.129	5.178	-0.596	4.6	1.9
1	6	3.104	2.257	5.178	3.839	4.6	4.378
2	-2.744	-16.4	-9.311	-12.92	-11.95	-8.521	-7.541
2	-2.744	-14.59	-3.258	-3.058	-7.662	-5.667	-5.939
2	-2.744	9.127	-3.258	-3.058	4.394	3.778	1.736
2	4.116	10.94	4.887	9.516	5.97	3.778	2.565
2	4.116	10.94	10.94	9.516	9.243	6.632	9.18
3	-24.92	-9.53	-6.808	-22.2	-11.5	-8.451	-12.22
3	-10.38	-5.654	-6.808	-11.21	-7.2	-6.573	-11.93
3	-10.38	-5.654	-6.598	-11.21	-0.324	-2.144	-8.757
3	-10.38	-0.851	3.627	3.551	0.121	-2.144	6.324
3	18.69	6.335	3.627	10.62	0.322	4.507	6.638
3	18.69	6.335	3.976	10.62	8.966	7.402	9.75
3	18.69	9.02	8.983	19.83	9.617	7.402	10.2

Abbildung 2.4: Kanonische (FCC-) Bänder für spezielle Punkte in der 1.BZ

geschrieben werden. Die kanonischen Struktur-Matrizen legen also (für jedes $\mathbf{k}$) Flächen $F^{\mathbf{k}}(\mathbf{P}) = 0$ im $\mathbf{P}$-Raum fest. Diese werden kanonische *Hyper-Flächen* genannt. Der Potential-Vektor ist eine Funktion der Energie E und durchläuft eine Linie in diesem $\mathbf{P}$-Raum. Kommt es bei $\mathbf{P}(E)$ zu einem Schnittpunkt dieser Potential-Linie mit einer Hyper-Fläche $F^{\mathbf{k}}(\mathbf{P}) = 0$, so ist E eine Lösung der Schrödinger-Gleichung zur Wellenzahl $\mathbf{k}$. Jedem dieser Schnittpunkte entspricht also ein Zustand.

Ohne Hybridisierung sind die Hyper-Flächen einfach Ebenen. Die kanonischen ℓ-Bänder legen gerade Flächen senkrecht zur ℓ-Achse an den Stellen $P_\ell = \mathcal{S}^k_{\ell i}$ fest.

Mit Hybridisierung sind die Hyper-Flächen keine einfachen Ebenen mehr, sondern die Matrixelemente mit $\ell = \ell'$ in den Struktur-Matrizen sorgen dafür, daß sich Flächen mit unterschiedlichem ℓ nicht schneiden können. Die Hyper-Flächen werden also gewölbt. Es ist nicht mehr möglich von ℓ-Zuständen zu sprechen. Trotzdem können natürlich die ℓ-Anteile eines Zustandes angegeben werden. Jetzt ist aber $0 < C_\ell < 1$ für alle ℓ, daher rührt wohl auch der Name Hybridisierung (Vermischung).

2.4 Potentialteil

Die Potential-Funktion ist mit (2.17,2.21) gegeben:

$$P_\ell(E) = 2(2\ell + 1)\frac{D_\ell(E) + \ell + 1}{D_\ell(E) - \ell} \tag{2.26}$$

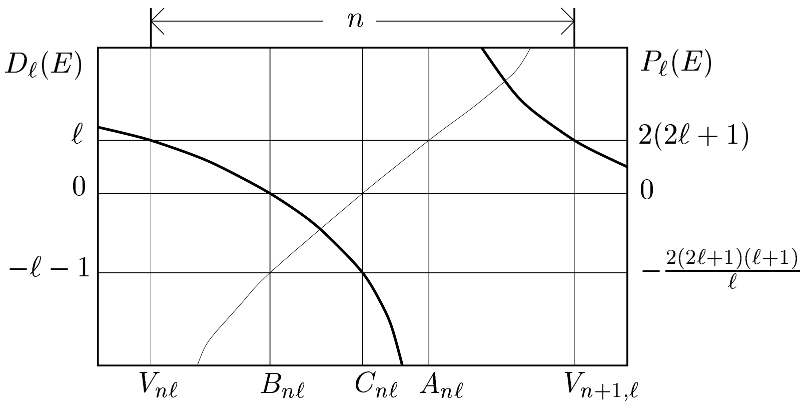


Abbildung 2.5: $P_\ell(E)$ (dicke Linie) $D_\ell(E)$ (dünne Linie)

Untersucht man das Verhalten der Logarithmischen Ableitung genauer, so zeigt sich, dass es sich um eine monoton abnehmende Funktion handelt, die an einigen Stellen Pole hat. Die Abschnitte zwischen den Polen können mit der Hauptquantenzahl n numeriert werden.

Abbildung 2.5 zeigt den qualitativen Verlauf dieser Funktion und der daraus berechneten Potential-Funktion. Hier wurden die folgenden Punkte auf der Energieskala eingeführt:

$E =$	$V_{n\ell}$	$B_{n\ell}$	$C_{n\ell}$	$A_{n\ell}$
$D_\ell(E) =$	ℓ	0	$-\ell-1$	∞
$P_\ell(E) =$	∞	$-\frac{2(2\ell+1)(\ell+1)}{\ell}$	0	$2(2\ell+1)$

Die *Wigner-Seitz-Regel* sagt nun, dass Energiebänder immer etwa dort auftreten, wo $D_\ell(E) < 0$ gilt. Mit (2.26) ergibt sich hiermit für die Position der Bänder auf der "P-Skala":

$$-2\frac{2\ell+1}{\ell}(\ell+1) < P_\ell < 2(2\ell+1)$$

Auf dieser Skala ist die Bandbreite unabhängig von der Hauptquantenzahl n. Natürlich wird für Bänder mit geringerer Energie der Verlauf der Funktion $P_\ell(E)$ steiler sein, so dass hier die tatsächliche Bandbreite (auf der Energie-Skala) kleiner ist. Für tiefliegende Core-Zustände ist diese Steigung so groß, dass die Bandbreite fast Null sein wird. Aus der Wigner-Seitz-Regel ist ersichtlich, dass die Bandbreite auf der "P-Skala" $2(2\ell+1)^2\ell^{-1}$ beträgt. Für $\ell = 0$, also für s-Bänder, ergeben sich allerdings Unterschiede. Hier fallen offensichtlich nach der obigen Tabelle die Punkte V_{ns} und B_{ns} zusammen. Die Bandbreite auf der P-Skala ist hier unendlich groß. An Abbildung 2.3 lässt sich z.B. ablesen, dass das d-Band von $P_d \approx$ -16.5 bis 11.0 reicht. Die Wigner-Seitz-Regel, die nur als Faustregel verstanden werden soll, sagt einen Bereich $P_2 =$ -15 bis 10 voraus.

Die Potential-Funktion hat in dem interessanten Bereich der Bänder, also von B_ℓ bis A_ℓ auf der Energieskala, einen recht einfachen Verlauf und kann daher durch *Potential-Parameter* in eine angenäherte, explizite Form gebracht werden. Die einfachste Näherung besteht darin $P_\ell(E)$ um eine Energie $E_{\nu\ell}$, die in der Bandmitte liegen sollte, also $E_{\nu\ell} \approx C_\ell$, zu linearisieren:

$$P_\ell(E) = P_\ell(E_{\nu\ell}) + (E - E_{\nu\ell})\dot{P}_\ell(E_{\nu\ell}) = P_{\nu\ell} + (E - E_{\nu\ell})\dot{P}_{\nu\ell} \tag{2.27}$$

Mit zwei Potential-Parametern für jedes ℓ:

$$P_{\nu\ell} := P_\ell(E_{\nu\ell}) \qquad\qquad \dot{P}_{\nu\ell} := \dot{P}_\ell(E_{\nu\ell}) = \frac{\partial P_\ell(E)}{\partial E}\Big|_{E_\nu}$$

Die Matrix $\langle\!\langle P_\ell \rangle\!\rangle$ in (2.24) ist somit

$$\langle\!\langle P_\ell \rangle\!\rangle = \langle\!\langle P_{\nu\ell} - E_{\nu\ell}\dot{P}_{\nu\ell} \rangle\!\rangle + E\langle\!\langle \dot{P}_{\nu\ell} \rangle\!\rangle$$

und die Gleichung (2.24) wird nun einfach zu

$$\left[\mathcal{S} - \langle\!\langle P_{\nu\ell} - E_{\nu\ell}\dot{P}_{\nu\ell} \rangle\!\rangle\right]\mathbf{a} = E\langle\!\langle \dot{P}_{\nu\ell} \rangle\!\rangle\mathbf{a}$$

und hat somit die Form einer verallgemeinerten Eigenwertgleichung mit diagonaler Überlapp-Matrix $\langle\!\langle \dot{P}_{\nu\ell} \rangle\!\rangle$. Diese Form der Parametrisierung ist allerdings noch zu ungenau um damit Berechnungen durchzuführen. Insbesondere sind die Zustände nur in 0. Ordnung in der Energie korrekt. Die Formel (2.27) ist linear; also nur in 1. Ordnung in der Energie korrekt. Wir haben aber gesehen, dass die Linearisierung (2.27) zu einer verallgemeinerten Eigenwertgleichung führt. In der LMTO-Methode wird diese Linearisierung noch geschickter vorgenommen, so dass die Zustände in 1. Ordnung in der Energie korrekt sind.

Soweit ist Diskussion der KKR-ASA-Gleichung abgeschlossen. Wir haben gesehen, dass sich das Band-Problem in zwei Teile zerlegen lässt und dass man über eine Linearisierung im Potentialteil die KKR-ASA-Gleichung in eine numerisch sehr effektive Eigenwertgleichung verwandeln kann. Dabei haben wir die Grundbegriffe eingeführt um nun die eigentliche LMTO-Methode kennenzulernen.

2.5 Herleitung der LMTO-Gleichung

Wir wollen jetzt die Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung genauer untersuchen, weil diese in der LMTO-Methode die Basis zur Beschreibung der Wellenfunktion für den gesammten Kristall sind. Hierbei richtet sich natürlich die Aufmerksamkeit auf einen Energiebereich um $E_{\nu\ell}$ (für jedes ℓ). Zunächst schreiben wir die radiale Schrödinger-Gleichung (2.13) für $r < S$ symbolisch als:

$$(H - E)|\psi_\ell(E)\rangle = 0 \tag{2.28}$$

Dabei ist die Normierung von $|\psi_\ell(E)\rangle$ noch nicht weiter festgelegt. Eine normierte radiale Wellenfunktion kann aber leicht angegeben werden:

$$\phi_\ell(E, r) := \frac{\psi_\ell(E, r)}{\sqrt{\langle\psi_\ell^2(E, r)\rangle}} \qquad \langle\psi_\ell^2(E, r)\rangle \equiv \int_0^S dr\ r^2\psi_\ell^2(E, r) \tag{2.29}$$

Für jedes ℓ wollen wir nun eine Energie $E_{\nu\ell}$ einführen. Da die Beschreibung im Folgenden für alle ℓ gleich ist, soll der ℓ-Index ab jetzt oft unterdrückt werden. Lösungen von (2.28) zur Energie E_ν werden mit

$$\phi_\nu(r) := \phi(E_\nu, r) \qquad \phi_\nu := \phi_\nu(S) = \phi(E_\nu, S)$$

bezeichnet. Weiter können wir Ableitungen nach dem Ort

$$\phi'_\nu(r) := \frac{\partial \phi_\nu(r)}{\partial r} \qquad \phi'_\nu := \phi'_\nu(S) = \frac{\partial \phi_\nu(r)}{\partial r}\Big|_S$$

und nach der Energie

$$\dot{\phi}_\nu(r) := \frac{\partial \phi(E, r)}{\partial E}\Big|_{E_\nu} \qquad \dot{\phi}_\nu := \dot{\phi}_\nu(S)$$

einführen. Hiermit wird die Logarithmische Ableitung der Funktionen $\phi_\nu(r)$ und $\phi'_\nu(r)$ einfach

$$D_\nu := D\{\phi_\nu\} = \frac{S\phi'_\nu}{\phi_\nu} \qquad D_{\dot{\nu}} := D\{\dot{\phi}_\nu\} = \frac{S\dot{\phi}'_\nu}{\dot{\phi}_\nu} \quad .$$

Ableitungen der Ausdrücke $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ und $H|\phi\rangle = E|\phi\rangle$ nach der Energie liefern (für $E = E_\nu$):

$$\langle \dot{\phi}_\nu | \phi_\nu \rangle = 0 \qquad \text{sowie} \qquad (H - E_\nu)|\dot{\phi}_\nu\rangle = |\phi_\nu\rangle \tag{2.30}$$

Die Funktionen $\phi_\nu(r)$ und $\dot{\phi}_\nu(r)$ sind also orthogonal. Betrachten wir nun eine Lösung von (2.28) zur Energie E. Es ist natürlich möglich, eine Taylor-Entwicklung mit E_ν als Entwicklungspunkt vorzunehmen. Mit unserer Notation lautet die Taylor-Entwicklung einfach:

$$\phi(E, r) = \phi_\nu(r) + \varepsilon\dot{\phi}_\nu(r) + \frac{\varepsilon^2}{2}\ddot{\phi}_\nu(r) + O(\varepsilon^3) \qquad \varepsilon := E - E_\nu$$

Eine Funktion mit beliebiger Logarithmischer Ableitung D soll nun als solch eine Taylor-Entwicklung bis nur linearen Ordnung in ε angesetzt werden:

$$\Phi(D, r) := \phi_\nu(r) + \omega(D)\dot{\phi}_\nu(r) \tag{2.31}$$

Wir führen zusätzlich die Definitionen

$$\Phi(D) := \Phi(D, S) \qquad \text{und} \qquad \Phi_L(D, \mathbf{r}) := i^\ell Y_L(\hat{\mathbf{r}})\Phi_\ell(D, r)$$

ein. Die noch unbekannte Funktion $\omega(D)$ kann leicht aus der Forderung berechnet werden, dass die Logarithmische Ableitung der Funktion $\Phi(D, r)$ gerade D sein soll:

$$\frac{S\Phi'(D)}{\Phi(D)} = D \qquad \Rightarrow \qquad \omega(D) = -\frac{\phi_\nu}{\dot{\phi}_\nu}\frac{D - D_\nu}{D - D_{\dot{\nu}}} \tag{2.32}$$

Wegen (2.30) ergeben sich für die folgenden Matrix-Elemente einfache Ausdrücke:

$$\langle \Phi_{L'}(D')|H - E_{\nu\ell}|\Phi_L(D)\rangle = \delta_{L'L}\,\omega_\ell(D)$$

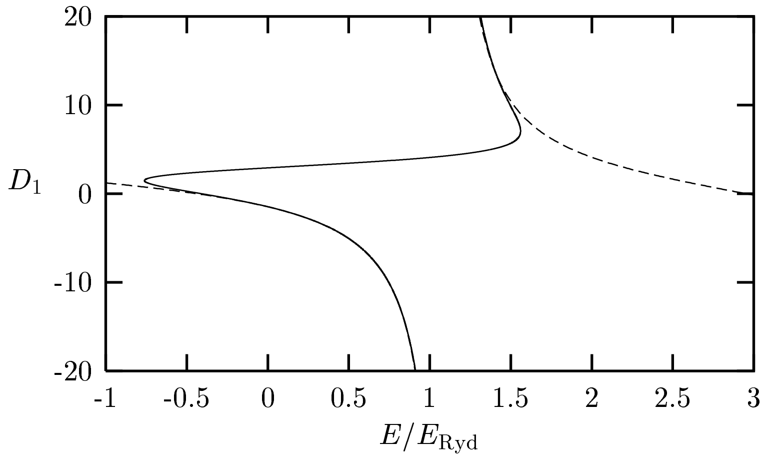


Abbildung 2.6: $D(E)$ exakt (gestichelt) und Formel (2.33)

sowie

$$\langle \Phi_{L'}(D') | \Phi_L(D) \rangle = \delta_{L'L} \left[1 + \omega_\ell(D) \omega_\ell(D') \langle \dot{\phi}^2_{\nu\ell} \rangle \right]$$

Mit dem Rayleigh-Ritz'schen Variationsprinzip kann nun eine Abschätzung der Energie für (2.31) angegeben werden:

$$\begin{aligned} E(D) &= E_{\nu\ell} + \frac{\langle \Phi_L(D) | H - E_{\nu\ell} | \Phi_L(D) \rangle}{\langle \Phi_L(D) | \Phi_L(D) \rangle} + O(\varepsilon^3) \\ &= E_{\nu\ell} + \frac{\omega_\ell(D)}{1 + \langle \dot{\phi}^2_{\nu\ell} \rangle \omega^2_\ell(D)} + O(\varepsilon^3) \end{aligned} \tag{2.33}$$

Die Umkehrfunktion $D(E)$ erfüllt zusammen mit der Funktion $\Phi(D,r)$ also gerade:

$$\Phi(D,r) = \phi(E(D),r) + O(\varepsilon^2) \quad , \tag{2.34}$$

und für den Entwicklungspunkt D_ν lautet (2.31) gerade:

$$\Phi(D_\nu,r) = \phi(E_\nu,r) \quad . \tag{2.35}$$

Es ist also gelungen, eine Parametrisierung von $D(E)$ bzw. $E(D)$ in der Nähe von E_ν zu finden. Plot 2.6 zeigt für ein Beispiel[7] die exakte Berechnung von $D_1(E)$. Hierfür wurde die radiale Schrödinger-Gleichung für alle Energien numerisch integriert und aus $\phi_\ell(E,r)$ die Logarithmische Ableitung berechnet. Der Plot zeigt auch die gute Übereinstimmung mit Formel (2.33), wobei $E_{\nu 1} = 0.4 E_{Ry}$ gewählt wurde.

[7] Das Potential wurde aus einer selbstkonsistenten LDA-Berechnung von Aluminium in der FCC-Struktur bei $S = 2.97 a_0$ gewonnen.

Die Formel (2.33) ist viel genauer als die frühere Formel (2.27). Der Nachteil besteht darin, dass nun vier anstelle von zwei Potential-Parametern zur Beschreibung notwendig sind. Und zwar D_ν, ϕ_ν, $\dot{\phi}_\nu$ und $\langle\dot{\phi}_\nu^2\rangle$, die in der Formel (2.33) bzw. in der Formel für $\omega(D)$ auftauchen. Diese vier Parameter lassen sich aber nur schwer physikalisch interpretieren und es erscheint daher sinnvoll sie auf einen Satz neuer Parameter umzurechnen, die sich leichter physikalisch interpretieren lassen. Diese neuen Parameter werden Standard-Parameter genannt. Die Standard-Parameter sind:

1. Die Korrektur zur Position des ℓ-Bandes, beschrieben durch

$$\omega(-) := \omega(-\ell-1) \quad .$$

2. Die Bandbreite des ℓ-Bandes, beschrieben durch

$$S\Phi^2(-) := S\Phi^2(-\ell-1) = S\Phi^2(-\ell-1, S) \quad .$$

3. Der Störparamter

$$\frac{\Phi(-)}{\Phi(+)} := \frac{\Phi(-\ell-1)}{\Phi(\ell)} = \frac{\Phi(-\ell-1,S)}{\Phi(\ell,S)} \quad .$$

4. Der Gültigkeitsbereich der Formel (2.33), beschrieben durch

$$\langle\dot{\phi}_{\nu\ell}^2\rangle^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{, wobei} \quad |E(D) - E_{\nu\ell}| \le \frac{1}{2}\langle\dot{\phi}_{\nu\ell}^2\rangle^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{gilt.}$$

Um einen Eindruck von der Größe dieser Parameter zu bekommen wurden im Anhang C.5 die Standard-Parameter von Kupfer angegeben.

In [10] hat O.K.Andersen Energie-Unabhängige LMTO's $\chi_L(\mathbf{r})$ vorgestellt, deren Bloch-Summe

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) := \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\ \chi_L(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

die einfache Form

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) := \frac{\Phi_L(-\ell-1,\mathbf{r})}{\sqrt{S/2}\ \Phi_\ell(-)} - \sum_{L'} \frac{\Phi_{L'}(\ell',\mathbf{r})}{2(2\ell'+1)\sqrt{S/2}\ \Phi_{\ell'}(+)}\ \ \mathcal{S}_{L'L}^{\mathbf{k}} \tag{2.36}$$

hat. Durch den Übergang von der Energie zur Logarithmischem Ableitung ist eine Linearisierung im Sinne von (2.34) gelungen. Diese LMTO's sind somit exakte Lösungen zur Energie $E_{\nu\ell}$ und für eine Energie E sind sie korrekt bis zur ersten Ordnung in ε. Sie stellen über die Logarithmische Ableitung D eine Linearisierung genauso wie (2.27) dar. Diese LMTO's sind genauso wie die MTO's, die wir in der KKR-ASA kennengelernt haben, überall stetig und stetig differenzierbar. Wir wollen (2.36) in einem Variationsprinzip verwenden um schließlich die LMTO-Gleichungen herzuleiten. Hierzu benötigen wir Ausdrücke für die Hamilton- und Überlapp-Matrix (2.7), wobei

$$\langle \mathbf{r}|\chi_L^{\mathbf{k}}\rangle = \chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

die Basis aus LMTO's bildet; diese Ausdrücke suchen wir jetzt. Dazu fassen wir zunächst $i^\ell Y_L(\hat{\mathbf{r}})\phi_{\nu\ell}(r)$ für alle L in einem Zeilenvektoren ϕ zusammen. Die Komponenten dieses Vektors definieren wir als:

$$\phi_L(\mathbf{r}) := i^\ell Y_L(\hat{\mathbf{r}})\phi_{\nu\ell}(r) \qquad \text{sowie} \qquad \dot{\phi}_L(\mathbf{r}) := i^\ell Y_L(\hat{\mathbf{r}})\dot{\phi}_{\nu\ell}(r) \tag{2.37}$$

Wegen (2.28,2.30) kann nun geschrieben werden:

$$(H - \langle\!\langle E_{\nu\ell}\rangle\!\rangle)\phi = 0 \quad , \quad (H - \langle\!\langle E_{\nu\ell}\rangle\!\rangle)\dot{\phi} = \phi \tag{2.38}$$

Wobei die Einheitsmatrix $\langle\!\langle 1\rangle\!\rangle$ bei H weggelassen wurde. Da ϕ ein Zeilenvektor ist, ist $\phi^\dagger$ ein Spaltenvektor und $\phi^\dagger\phi$ eine Matrix, deren Elemente wir definieren als:

$$(\phi^\dagger\phi)_{LL'} := \langle\phi_L|\phi_{L'}\rangle = \sum_{\mathbf{r}}\langle\phi_L|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\phi_{L'}\rangle = \int d^3\mathbf{r}\phi_L^*(\mathbf{r})\phi_{L'}(\mathbf{r}) = \delta_{LL'}$$

Im letzten Schritt wurde die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen ausgenutzt und (2.29) verwendet. $\phi^\dagger\phi$ ist also die Einheitsmatrix. Somit kommen wir mit (2.30) auf die Matrixausdrücke:

$$\phi^\dagger\phi = 1 \ , \quad \dot{\phi}^\dagger\phi = 0 \ , \quad \dot{\phi}^\dagger\dot{\phi} = \langle\!\langle\langle\dot{\phi}_{\nu\ell}|\dot{\phi}_{\nu\ell}\rangle\rangle\!\rangle =: \langle\!\langle\dot{\phi}_\nu^2\rangle\!\rangle \tag{2.39}$$

Die Matrixelemente die wir suchen sind aber bezüglich $\chi_L^{\mathbf{k}}$ (2.36), was aber wegen der L'-Summe ein Linearkombination der *verschiedenen* ϕ_L und $\dot{\phi}_L$ ist. Es muss also möglich sein, χ als Zeilenvektor

$$\chi = \phi\ \Pi + \dot{\phi}\ \Omega \tag{2.40}$$

zu schreiben, wobei Π und Ω Matrizen sind. Man findet, dass für diese gilt: [8]

$$\Pi = \left\langle\!\!\left\langle \frac{1}{\sqrt{S/2}\ \Phi(-)} \right\rangle\!\!\right\rangle + \left\langle\!\!\left\langle \frac{\sqrt{S/2}\ \Phi(-)}{\omega(+)-\omega(-)} \right\rangle\!\!\right\rangle \mathcal{S}^{\mathbf{k}} \tag{2.41}$$

$$\Omega = \left\langle\!\!\left\langle \frac{\omega(-)}{\sqrt{S/2}\ \Phi(-)} \right\rangle\!\!\right\rangle + \left\langle\!\!\left\langle \frac{\sqrt{S/2}\ \Phi(-)\omega(+)}{\omega(+)-\omega(-)} \right\rangle\!\!\right\rangle \mathcal{S}^{\mathbf{k}} \tag{2.42}$$

In (2.40) sowie auch im weiteren wird die **k**-Abhängigkeit oft unterdrückt. Wir sind jetzt in der Lage die Überlapp-Matrix

$$\langle\chi_L|\chi_{L'}\rangle = (\chi^\dagger\chi)_{LL'} = O_{LL'} \tag{2.43}$$

[8] Um dies zu sehen benötigt man noch die "Wronsky-Relation" aus [9]:

$$\omega(-) - \omega(+) = (2\ell+1)S\Phi(-)\Phi(+)$$

anzugeben. Es gilt also wegen (2.40,2.39):

$$O = \chi^\dagger\chi = (\Pi^\dagger\phi^\dagger + \Omega^\dagger\dot{\phi}^\dagger)(\phi\Pi + \dot{\phi}\Omega) = \Pi^\dagger\Pi + \Omega^\dagger\langle\!\langle\dot{\phi}_\nu^2\rangle\!\rangle\Omega \tag{2.44}$$

Wir haben nun die notwendigen Ausdrücke hergeleitet um die LMTO's (2.36) in dem Rayleigh-Ritz'schen Variationsprinzip zu verwenden, was uns auf ein verallgemeinertes Eigenwertproblem (2.7) führt. Die Variationsbedingung (2.6) lautet:

$$\det\{\langle\chi_L|H - E|\chi_{L'}\rangle\} = \det\{\chi^\dagger(H - E)\chi\rangle\} = 0 \tag{2.45}$$

Die Matrix ist:

$$\chi^\dagger(H - E)\chi = \chi^\dagger H\chi - E\chi^\dagger\chi = H - EO \tag{2.46}$$

Nach dem letzten Gleichheitszeichen ist H nicht mehr der Hamilton-Operator, sondern die Hamilton-Matrix, die wir wegen (2.38,2.39,2.40) schreiben können als:[9]

$$\begin{aligned} H &= \chi^\dagger H\chi \\ &= \chi^\dagger(H - \langle\!\langle E_\nu\rangle\!\rangle)\chi + \chi^\dagger\langle\!\langle E_\nu\rangle\!\rangle\chi \\ &= \chi^\dagger(H - \langle\!\langle E_\nu\rangle\!\rangle)(\phi\Pi + \dot{\phi}\Omega) + \chi^\dagger\langle\!\langle E_\nu\rangle\!\rangle\chi \\ &= \chi^\dagger\phi\Omega + \chi^\dagger\langle\!\langle E_\nu\rangle\!\rangle\chi \\ &= (\Pi^\dagger\phi^\dagger + \Omega^\dagger\dot{\phi}^\dagger)\phi\Omega + \Pi^\dagger\langle\!\langle E_\nu\rangle\!\rangle\Pi + \Omega^\dagger\dot{\phi}^\dagger\langle\!\langle E_\nu\rangle\!\rangle\dot{\phi}\Omega \\ &= \Pi^\dagger\Omega + \Pi^\dagger\langle\!\langle E_\nu\rangle\!\rangle\Pi + \Omega^\dagger\langle\!\langle\dot{\phi}_\nu^2\rangle\!\rangle\langle\!\langle E_\nu\rangle\!\rangle\Omega \end{aligned} \tag{2.47}$$

Offenbar hat (2.45) Lösungen wenn

$$(H - E^j O)\ \mathbf{a}^j = 0 \quad . \tag{2.48}$$

Dies ist die LMTO-Gleichung. Weil die Struktur-Matrizen hermitesch sind, sind auch die Hamilton und die Überlapp-Matrix hermitesch. Die Struktur-Matrizen hängen natürlich vom jeweiligen **k**-Punkt ab, und somit auch die LMTO-Gleichung:

$$(H^{\mathbf{k}} - E^{j\mathbf{k}}O^{\mathbf{k}})\mathbf{a}^{j\mathbf{k}} = 0 \tag{2.49}$$

Angenommen die LMTO-Gleichung (2.49) sei für ein **k** gelöst. Und wir haben die Eigenvektoren $\mathbf{a}^{j\mathbf{k}}$ gefunden, die natürlich immer orthonormiert werden können:

$$\mathbf{a}^{j'\mathbf{k}\dagger}\ O\ \mathbf{a}^{j\mathbf{k}} = \delta_{j'j} \tag{2.50}$$

[9] Diese Matrizen H und O sind völlig äquivalent zu den Ausdrücken (5.46) und (5.47) auf Seite 79 in [9], wenn man berücksichtigt, dass für die ASA gilt:

$$D\{n\} = -\ell - 1 \qquad\qquad D\{j\} = \ell$$

woraus sofort folgt:

$$\omega\{n\} := \omega(D\{n\}) = \omega(-\ell - 1) =: \omega(-)\ ,\quad \omega\{j\} = \omega(+)\ ,\quad \Phi\{n\} = \Phi(-)\ ,\quad \Phi\{j\} = \Phi(+)$$

(Man beachte, dass die Eigenvektoren Spaltenvektoren sind.) Die Wellenfunktionen in einer MT-Kugel um **0** sind nun:

$$\Psi^{j\mathbf{k}} = \sum_L \Psi_L^{j\mathbf{k}} = \sum_L \mathbf{a}_L^{j\mathbf{k}} \chi_L^{\mathbf{k}} = \chi^{\mathbf{k}} \mathbf{a}^{j\mathbf{k}} = (\phi \Pi^{\mathbf{k}} + \dot{\phi} \Omega^{\mathbf{k}}) \mathbf{a}^{j\mathbf{k}} \tag{2.51}$$

Führen wir die beiden Spaltenvektoren

$$\mathbf{A}^{j\mathbf{k}} = \Pi^{\mathbf{k}} \mathbf{a}^{j\mathbf{k}} \qquad \text{und} \qquad \mathbf{B}^{j\mathbf{k}} = \Omega^{\mathbf{k}} \mathbf{a}^{j\mathbf{k}} \tag{2.52}$$

ein, so lässt sich (2.51) schreiben als

$$\Psi^{j\mathbf{k}} = \phi \mathbf{A}^{j\mathbf{k}} + \dot{\phi} \mathbf{B}^{j\mathbf{k}} \quad , \tag{2.53}$$

oder ausführlich

$$\Psi^{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_L i^\ell \left(\phi_{\nu\ell}(r) \mathbf{A}_L^{j\mathbf{k}} + \dot{\phi}_{\nu\ell}(r) \mathbf{B}_L^{j\mathbf{k}} \right) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad . \tag{2.54}$$

Die Wellenfunktionen (2.51) sind (in einer MT-Kugel) auf 1 normiert, denn:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi^{j'\mathbf{k}} | \Psi^{j\mathbf{k}} \rangle &= (\mathbf{A}^{j'\mathbf{k}\dagger} \phi^\dagger + \mathbf{B}^{j\mathbf{k}\dagger} \dot{\phi}^\dagger)(\phi \mathbf{A}^{j\mathbf{k}} + \dot{\phi} \mathbf{B}^{j\mathbf{k}}) \\
&= \mathbf{A}^{j'\mathbf{k}\dagger} \mathbf{A}^{j\mathbf{k}} + \mathbf{B}^{j'\mathbf{k}\dagger} \langle\!\langle \dot{\phi}_\nu^2 \rangle\!\rangle \mathbf{B}^{j\mathbf{k}} \\
&= \mathbf{a}^{j'\mathbf{k}\dagger} \Pi^{\mathbf{k}\dagger} \Pi^{\mathbf{k}} \mathbf{a}^{j\mathbf{k}} + \mathbf{a}^{j'\mathbf{k}\dagger} \Omega^{\mathbf{k}\dagger} \langle\!\langle \dot{\phi}_\nu^2 \rangle\!\rangle \Omega^{\mathbf{k}} \mathbf{a}^{j\mathbf{k}} \\
&= \mathbf{a}^{j'\mathbf{k}\dagger} O^{\mathbf{k}} \mathbf{a}^{j\mathbf{k}} = \delta_{j'j}
\end{aligned}$$

Wir wollen noch den ℓ-Anteil der Zustände berechnen. Hierzu berechnen wir zunächst den L-Anteil:

$$\begin{aligned}
C_L^{j\mathbf{k}} &= \langle \Psi_L^{j\mathbf{k}} | \Psi_L^{j\mathbf{k}} \rangle \\
&= (\mathbf{A}_L^{j\mathbf{k}*} \langle \phi_L | + \mathbf{B}_L^{j\mathbf{k}*} \langle \dot{\phi}_L |)(|\phi_L\rangle \mathbf{A}_L^{j\mathbf{k}} + |\dot{\phi}_L\rangle \mathbf{B}_L^{j\mathbf{k}}) \\
&= |\mathbf{A}_L^{j\mathbf{k}}|^2 + \langle \dot{\phi}_{\nu\ell}^2 \rangle |\mathbf{B}_L^{j\mathbf{k}}|^2
\end{aligned}$$

Für den ℓ-Anteil folgt somit:

$$C_\ell^{j\mathbf{k}} = \sum_{m=-\ell}^{\ell} C_{\ell m}^{j\mathbf{k}} = \sum_m |\mathbf{A}_{\ell m}^{j\mathbf{k}}|^2 + \langle \dot{\phi}_{\nu\ell}^2 \rangle \sum_m |\mathbf{B}_{\ell m}^{j\mathbf{k}}|^2 \tag{2.55}$$

Die Diskussion der LMTO-Methode ist hiermit abgeschlossen. Es sollte noch bemerkt werden, dass die LMTO-Gleichung in der Umgebung von E_ν mit der KKR-ASA-Gleichung äquivalent[10] ist. Dies liefert eine nachträgliche Rechtfertigung für den Ansatz (2.36).

[10] wie in [9] gezeigt

2.6 Algorithmus

Die LMTO-Methode ist so konstruiert, dass sie numerisch besonders einfach und schnell ist aber immer noch eine hohe Genauigkeit besitzt. Es soll nun explizit gezeigt werden, wie die Programmschritte aussehen, die notwendig sind um aus einem vorgegebenen Potential $V(r)$ die Bandstruktur und die Wellenfunktionen zu berechnen.

Zunächst muss eine Schleife über alle ℓ durchlaufen werden. Diese Schleife enthält folgende Schritte:

1. Geeignete Wahl der $E_{\nu\ell}$. Eine gute Wahl ist die Mitte des entsprechenden Bandes.
2. Integration der radialen Schrödinger-Gleichung (2.13) für $E_{\nu\ell}$. Das Ergebnis liefert $\phi_{\nu\ell}(r)$ woraus sich sofort $\phi_{\nu\ell}$ und $D_{\nu\ell}$ ergeben. Wenn jetzt die radiale Schrödinger-Gleichung nicht nur bei $E_{\nu\ell}$ sondern auch bei $E_{\nu\ell} \pm \Delta E$ integriert wird, wobei ΔE eine kleine Energie ist, so lassen sich zusätzlich $\dot{\phi}_{\nu\ell}(r)$ und $\langle\dot{\phi}^2_{\nu\ell}\rangle$ berechnen. Hiermit hat man sofort $\dot{\phi}_{\nu\ell}$ und $D_{\dot{\nu}\ell}$.
3. Nun können mit (2.32) die Größen $\omega_\ell(-)$ und $\omega_\ell(+)$ berechnet werden. Eine weitere Größe, die in (2.41,2.42) gebraucht wird ist:
$$\Phi_\ell(-) = \phi_{\nu\ell}\frac{D_{\nu\ell} - D_{\dot{\nu}\ell}}{-\ell - 1 - D_{\dot{\nu}\ell}}$$

Die Berechnungen des Potential-Teils sind damit abgeschlossen. Nun folgt eine Prozedur für alle zu berechnenden **k**-Punkte. (Wir setzten voraus, dass die Struktur-Matrizen (2.22), wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben für diese **k**-Punkte berechnet wurden.) Die Prozedur enthält folgende Schritte:

1. Aus den Struktur-Matrizen und den eben gewonnenen Potential-Parametern werden die beiden Matrizen (2.41,2.42) berechnet.
2. Berechne hieraus jetzt (2.47,2.44) und löse die LMTO-Gleichung (2.49) mittels Cholesky-Zerlegung, wie in Anhang C.4 beschrieben. Nun hat man die Eigenwerte E^j und Eigenvektoren $\mathbf{a}^j$.
3. Berechne nun für jedes j die Größen (2.52) mit den schon eben berechneten Matrizen (2.41,2.42). Hiermit hat man alle Ausdrücke die in der Wellenfunktion (2.54) auftreten.

Bemerkung: Das Potential $v(r)$ und alle weiteren Funktionen die von r abhängen, liegen auf einem diskreten, logarithmischen Gitter

$$r_n = r_0 e^{n\delta_x} \qquad \delta_x = \ln\frac{r_{n+1}}{r_n} \tag{2.56}$$

vor. Dabei liegt δ_x typischerweise bei $\delta_x \approx 0.04$. Es ist sinnvoll r_0 und δ_x so zu wählen, dass S auch auf dem Gitter liegt. Wir arbeiten typischerweise mit 250 Stützpunkten. Die Verwendung eines logarithmischen Gitters hat zwei Vorteile: (i) Genauere Beschreibung der Wellenfunktionen in Kernnähe, wo die Oszillationen am größten sind. (ii) Bei numerischen Berechnungen von Differentialgleichungen kann für $r = e^x$ das Differential als $dr = r dx$ geschrieben werden.

Kapitel 3

Symmetrie

Symmetrien spielen in der gesammten Physik eine wichtige Rolle. Eine mathematische Beschreibung von Symmetrien ist im Rahmen der Gruppentheorie möglich. Im Anhang B findet sich eine kurze Wiederholung der in diesem Kapitel verwendeten Begriffe aus der Gruppen- und Darstellungstheorie. Die Symmetrie des Hamiltonians bezüglich der Punktgruppe soll hier dazu genutzt werden die LMTO-Rechnungen nur auf einen kleinen Teil der BZ zu beschränken. Schließlich soll gezeigt werden, wie sich ein **k**-Raum Untergitter in der 1.BZ konstruieren lässt.

3.1 Symmetriegruppe

Vertauscht der Hamiltonian H mit allen Elementen g_i einer Gruppe G so nennen wir:

- den Hamiltonian H *invariant* gegenüber der Gruppe G
- die Gruppe G *Symmetriegruppe*
- die Operationen g_i *Symmetrieoperationen*

Es seinen nun $|1\rangle ... |N\rangle$ die linear unabhängigen Eigenzustände von H zum Eigenwert E. Diese Zustände spannen also den N-dimensionalen Eigenraum zum N-fach entarteten Eigenwert E auf. Die Zustände $g_i|n\rangle$ ($n = 1...N$, $\forall i$) sind ebenfalls Eigenzustände von H zum Eigenwert E, denn:

$$Hg_i|n\rangle = g_iH|n\rangle = g_iE|n\rangle = Eg_i|n\rangle \tag{3.1}$$

Weil die Zustände $g_i|n\rangle$ den Eigenwert E haben liegen sie im Eigenraum zu E, der durch $|n\rangle$ aufgespannt wird. Dies bedeutet, dass die Zustände $g_i|n\rangle$ sich stets als Linearkombination der $|n\rangle$ schreiben lassen:

$$g_i|n\rangle = \sum_m D^i_{mn}|m\rangle \tag{3.2}$$

Diese Gleichung beschreibt die Transformation der Eigenzustände gegenüber einer Symmetrieoperation. In unserem Fall ist der Hamiltonian invariant gegenüber der Raumgruppe des Bravais-Gitters. Wir können auch sagen, die Symmetriegruppe ist die Raumgruppe unseres Bravais-Gitters.

3.2 Raum- und Punktgruppe

Wir betrachten zunächst die Gruppe[1] B der längentreuen Abbildungen im 3-dim Vektorraum $\mathbb{R}^3$. Jedes Element $\{\alpha|\mathbf{t}\}$ dieser Gruppe kann in seiner Wirkung auf einen beliebigen Vektor $x \in \mathbb{R}^3$ durch

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}: \quad \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' = \alpha\mathbf{x} + \mathbf{t} \tag{3.3}$$

beschrieben werden. Dabei ist α ein Element der Rotationsgruppe O_3 und $\mathbf{t}$ ein Element der Translationsgruppe T. Übt man zwei Elemente der Gruppe B nacheinander auf einen Vektor x aus ergibt sich die Zusammensetzungsregel:

$$\{\beta|\mathbf{u}\}\{\alpha|\mathbf{t}\} = \{\beta\alpha|\beta\mathbf{t} + \mathbf{u}\} \tag{3.4}$$

Hiermit lässt sich leicht beweisen, dass die Elemente aus B eine Gruppe bilden, also die drei Bedingungen (B.4-B.6) erfüllen. Man findet ein Neutralelement $\{\varepsilon|\mathbf{0}\}$, welches sich aus dem Neutralelement ε der Rotationsgruppe O_3 und dem Neutralelement $\mathbf{0}$ der Translationsgruppe T zusammensetzt. Zu jedem Element $\{\alpha|\mathbf{t}\}$ existiert ein Inverses:

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}^{-1} = \{\alpha^{-1}| - \alpha^{-1}\mathbf{t}\} \tag{3.5}$$

Die Gruppe ist nicht abelsch. Sowohl reine Rotationen $\{\alpha|\mathbf{0}\}$ als auch reine Translationen $\{\varepsilon|\mathbf{t}\}$ bilden Untergruppen von B.

Definition: Jede Gruppe R aus Elementen $\{\alpha|\mathbf{t}\}$, die eine invariante Untergruppe reiner Translationen besitzt, heißt *Raumgruppe.*

Damit die Elemente $\{\varepsilon|\mathbf{t}\}$ eine invariante Untergruppe von R bilden, muss für alle $\{\beta|\mathbf{u}\} \in R$ gelten:

$$\{\beta|\mathbf{u}\}\{\varepsilon|\mathbf{t}\}\{\beta|\mathbf{u}\}^{-1} = \{\beta|\beta\mathbf{t} + \mathbf{u}\}\{\beta^{-1}| - \beta^{-1}\mathbf{u}\} = \{\varepsilon|\beta\mathbf{t}\} = \{\varepsilon|\mathbf{t}'\}$$

Die rotativen Bestandteile einer Raumgruppe R müssen also die translativen Bestandteile von R ineinander überführen. Es zeigt sich, dass es 230 mögliche Raumgruppen in drei Dimension gibt. Man kann fragen, ob die translativen Bestandteile von R ein Gitter bilden, also in der Form

$$\mathbf{t} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \qquad n_i \in \mathbb{Z} \tag{3.6}$$

geschrieben werden können. Ist dies der Fall, so heißt die Raumgruppe *symmorphe Raumgruppe.* In dieser Arbeit kommen nur symmorphe Raumgruppen vor. Die

[1] Die Bezeichnung B soll an "Bewegung" erinnern.

rotativen Bestandteile einer Raumgruppe bilden die *Punktgruppe* K. Es gibt nur 32 Punktgruppen, d.h. verschiedene Raumgruppen können gleiche Punktgruppen haben.

Nur für symmorphe Raumgruppen R gilt, dass K eine Untergruppe von R ist. Man kann sich eine Punktgruppe als Menge aller eigentlichen und uneigentlichen Rotationen vorstellen, die das Gitter in sich überführen wenn ein Gitterpunkt festgehalten wird.

Der Hamiltonian H ist invariant gegenüber der Raumgruppe R und die Gruppe der reinen Translationen ist eine Untergruppe von R. Also ist H auch invariant gegenüber den reinen Translationen. Diese Eigenschaft von H haben wir schon früher ausgenutzt und sie hat uns auf das Blochsche Theorem geführt. Für symmorphe Raumgruppen R ist auch K eine Untergruppe von R und somit ist H invariant gegenüber K. Diese Eigenschaft von H sollen wir jetzt zusätzlich ausnutzen. Zunächst gilt wegen (3.1): [2]

$$E_j(\alpha\mathbf{k}) = E_j(\mathbf{k}) \qquad \alpha \in K \tag{3.7}$$

Für die Zustände gilt (3.2). Es Besteht ein fundamentaler Zusammenhang zwischen der Ausübung von α auf die Wellenfunktion und auf $\mathbf{k}$ (bzw. das Koordinatensystem von $\mathbf{k}$):[3]

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \exp(i\phi_n(\alpha,\mathbf{k}))\psi_n(\alpha\mathbf{k},\mathbf{r}) \tag{3.8}$$

Die Funktion ϕ_n ist reell, so dass sich die Phase der Blochfunktion ändern kann. Diese Phase ist aber ohnehin willkürlich und spielt erst bei der Konstruktion von Wannier-Funktionen eine Rolle. Wir sind also zunächst nicht an dieser Phase interessiert. Unter Verwendung von (3.8) reicht es aus, die Blochfunktionen in einem kleinen Teil der 1.BZ zu berechnen, und über die Transformationen (3.2) lässt sich die gesammte 1.BZ erreichen, indem eine Rotation der Wellenfunktion (im realen Raum) vorgenommen wird. Dieser kleine Teil der 1.BZ heißt Irreduzible BZ (IBZ). Für kubische Bravais-Gitter ist das Volumen der IBZ nur $\frac{1}{48}$ des Volumens der BZ weil für ein kubisches Gitter die Gruppe K genau 48 Elemente hat. Dies sind die 24 eigentlichen Drehungen, die einen Würfel in sich überführen, und entsprechenden 24 uneigentlichen Drehungen, bei denen noch eine Punktspiegelung an der Raumdiagonalen hinzukommt. Weil jede Punktgruppe K eine endliche Untergruppe der O_3 ist, sollen nun allgemein Rotationen von Wellenfunktionen beschrieben werden.

3.3 Rotationen

Es sollen zunächst nur die eigentlichen Drehungen behandelt werden. Ein Element dieser *Drehgruppe* soll mit α bezeichnet werden. Eine mögliche Darstellung Γ der Drehgruppe ist durch die Gruppe orthogonaler 3x3-Matrizen mit Determinante +1

[2] vgl. [1] Gl. (3.6.6)
[3] vgl. [1] Gl. (3.6.5)

(kurz SO_3) und mit der Matrixmultiplikation als Zusammensetzregel gegeben. Wenn wir die Elemente dieser Matrixgruppe mit $\mathbf{A}$ bezeichnen bedeutet die Darstellung:

$$\Gamma: \quad \alpha \to \mathbf{A}(\alpha) \qquad\qquad \mathbf{A} \in SO_3$$

Diese Darstellung ist treu, d.h. die Abbildung Γ ist eineindeutig und beide Gruppen haben die selbe abstrakte mathematische Struktur. Wir wollen jetzt allerdings andere Darstellungen der Drehgruppe kennenlernen.

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass der Drehimpulsoperator $\mathbf{L}$ der erzeugende Operator der Drehungen ist. Wenn wir nun α als Drehungoperator auf einen beliebigen Zustand auffassen, dann gilt:

$$\alpha = e^{-i\mathbf{L}\cdot\vec{\alpha}} \tag{3.9}$$

Der Vektor $\vec{\alpha}$ beschriebt die Drehung: Es wird um die Achse $\vec{\alpha}$ im positiven Sinn um $|\vec{\alpha}|$ gedreht. Wirkt α auf einen Zustand $|\Psi\rangle$, so ist $\alpha|\Psi\rangle$ der gedrehte Zustand. Wir betrachten nun als Zustand einen Eigenzustand der Operatoren L^2 und L_z mit Eigenwerten $\ell(\ell+1)$ und m, also:

$$L^2|\ell m\rangle = \ell(\ell+1)|\ell m\rangle \qquad \text{und} \qquad L_z|\ell m\rangle = m|\ell m\rangle \tag{3.10}$$

Weil der Operator α mit L^2 vertauscht, ist $\alpha|\ell m\rangle$ wieder Eigenzustand zu L^2 mit demselben Eigenwert $\ell(\ell+1)$:

$$L^2\alpha|\ell m\rangle = \alpha L^2|\ell m\rangle = \ell(\ell+1)\alpha|\ell m\rangle \tag{3.11}$$

Allerdings vertauschen die Operatoren α und L_z nicht miteinander. Die Entwicklung des Zustands $\alpha|\ell m\rangle$ bezüglich einer Basis aus Zuständen $|\ell' m'\rangle$ lautet:

$$\alpha|\ell m\rangle = \sum_{\ell' m'} |\ell' m'\rangle\langle \ell' m'|\alpha|\ell m\rangle \tag{3.12}$$

Wegen (3.11) ist das Matrixelement $\langle \ell' m'|\alpha|\ell m\rangle$ nur für $\ell' = \ell$ von Null verschieden und die Entwicklung lautet daher:

$$\alpha|\ell m\rangle = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} |\ell m'\rangle \underbrace{\langle \ell m'|\alpha|\ell m\rangle}_{=:\, d^\ell_{m'm}(\alpha)} = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} |\ell m'\rangle d^\ell_{m'm}(\alpha) \tag{3.13}$$

Jeder Rotation α wird eine $(2\ell+1)$x$(2\ell+1)$ Matrix $d^\ell(\alpha)$ zugeordnet. Es ist einfach zu zeigen, dass es sich bei dieser Zuordnung um eine Darstellung handelt, also dass die Eigenschaft

$$d^\ell(\alpha)d^\ell(\beta) = d^\ell(\alpha\beta) \tag{3.14}$$

erfüllt ist. Man hat für jedes ℓ eine unitäre, irreduzieble Darstellung.[4] Die Berechnung der Matrizen d^ℓ ist in [15] beschrieben und das Ergebnis ist in Formel (B.2) angegeben.

[4] Zum Beweis siehe [15]

Bemerkung: Die Darstellung, die sich für $\ell = 0$ ergibt, also $\alpha \to d^0$, ist die Einsdarstellung.

Die irreduzieblen Darstellungen $d^l(\alpha)$ können dazu verwendet werden, eine gedrehte Kugelflächenfunktion nach (ungedrehten) Kugelflächenfunktion zu entwickeln. In diesem Abschnitt wurde noch nicht über Koordinatensysteme gesprochen. Dies ist nun allerdings notwendig, weil die Kugelflächenfunktionen nur bezüglich Koordinaten ϑ, φ definiert sind:

$$\langle \hat{\mathbf{r}} | \ell m \rangle \equiv Y_\ell^m(\hat{\mathbf{r}}) \qquad \hat{\mathbf{r}} \equiv \{\vartheta, \varphi\} \tag{3.15}$$

Um Missverständnisse zu vermeiden ist es notwendig, zwischen *aktiven* und *passiven* Drehungen zu unterscheiden. Wenn der Zustand $|\ell m\rangle$ durch den Operator α gedreht wird, also $\alpha|\ell m\rangle$ (wie oben), so ist dies eine aktive Drehung. Die Funktionswerte von $\alpha|\ell m\rangle$ an einem Punkt $\hat{\mathbf{r}}$ auf der Kugeloberfläche lauten:

$$\langle \hat{\mathbf{r}} | \alpha | \ell m \rangle \tag{3.16}$$

Hier ist α der Drehoperator wie in (3.9). Wir erhalten dieselben Funktionswerte, wenn wir den Zustand nicht drehen, also $|\ell m\rangle$ betrachten und dafür das Koordinatensystem um α^{-1} drehen:

$$\langle \alpha^{-1} \hat{\mathbf{r}} | \ell m \rangle \tag{3.17}$$

Man beachte, dass α in dieser Formel ein anderer Operator ist als in (3.16). Bei (3.17) handelt es sich um eine passive Drehung. Folglich sind die Ausdrücke (3.16) und (3.17) gleich und wir können daher schreiben:

$$\langle \hat{\mathbf{r}} | \alpha | \ell m \rangle = \langle \alpha^{-1} \hat{\mathbf{r}} | \ell m \rangle = Y_\ell^m(\alpha^{-1} \hat{\mathbf{r}}) \tag{3.18}$$

Einschieben der Eins in Formel (3.16) liefert:

$$\langle \hat{\mathbf{r}} | \alpha | \ell m \rangle = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} \langle \hat{\mathbf{r}} | \ell m' \rangle \langle \ell m' | \alpha | \ell m \rangle \tag{3.19}$$

bzw.

$$Y_\ell^m(\alpha^{-1} \hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} Y_\ell^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) d^\ell_{m'm}(\alpha) \tag{3.20}$$

Diese Formel eignet sich gut zur numerischen Kontrolle der Matrizen d^ℓ. Wir wollen nun die Wirkung von α auf einen beliebigen Zustand $|\Psi\rangle$ untersuchen. Dieser liegt als Entwicklung vor:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_L R_L(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \tag{3.21}$$

Der Zustand $\alpha|\Psi\rangle$ kann ebenfalls entwickelt werden:

$$\alpha \Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\alpha^{-1} \mathbf{r}) = \sum_L R_L^\alpha(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \tag{3.22}$$

Mit (3.20) findet man nach kurzer Rechnung:

$$R_L^\alpha(r) = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} d^\ell_{mm'}(\alpha) R_{\ell m'}(r) \tag{3.23}$$

Diese Gleichung entspricht (3.2) für SO_3 als Symmetriegruppe. Damit ist die Behandlung der eigentlichen Drehungen von Zuständen abgeschlossen. Zu den uneigentlichen Drehungen gelangt man mit Hilfe des Paritätsoperators. Der Paritätsoperator Π ist definiert durch $\Pi\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(-\mathbf{r})$. Seine Wirkung auf Zustände (3.21) ist einfach:

$$R_L(r) \quad \rightarrow \quad (-1)^\ell R_L(r) \tag{3.24}$$

wegen $r \rightarrow r$, $\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta$, $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$. Formel (3.24) besagt einfach, dass die Anteile der Zustände mit gerader Parität in sich selbst überführt werden und Anteile der Zustände mit ungerader Parität mit -1 multipliziert werden.

3.4 k-Raum Untergitter

Für die Berechnung von Wannier-Funktionen ist es notwendig, die Bloch-Funktionen auf einem (diskreten) **k**-Raum Untergitter in der 1.BZ zu kennen. Dieses Untergitter soll stets ein einfach-kubisches Gitter sein. Die Aufgabe beseht dann darin, für jeden Gitterpunkt dieses Gitters die Blochfunktionen mit der LMTO-Methode zu berechnen. Hierbei kann die eben beschriebene Transformation der Wellenfunktionen unter Symmetrieoperation der Punktgruppe eingesetzt werden, indem die Rechnung nur für Gitterpunkte der IBZ durchgeführt wird. Es soll nun erläutert werden wie sich ein solches **k**-Raum Untergitter konstruieren lässt.

Unser einfach-kubisches Untergitter soll Abstände b zwischen den nächsten Gitterpunkten haben. Ausserdem soll für die N Gitterpunkte in der 1.BZ gelten:

$$\sum_{\mathbf{k}}^{1.\mathrm{BZ}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = N\delta_{\mathbf{R},\mathbf{0}} \qquad \forall \mathbf{R} \tag{3.25}$$

Die Aufgabe besteht also im Wesentlichen darin zu bestimmen welche Gitterpunkte der 1.BZ und der IBZ angehören. Man erzeugt sich zunächst eine Liste von Gitterpunkten in einem Bereich der etwas größer als die 1.BZ (zweckmäßigerweise wählen wir die 1.BZ bei $\mathbf{G} = \mathbf{0}$) gemäss:

$$\mathbf{k} = b\,(n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3) \qquad n_i \in \mathbb{Z}$$

Um (3.25) zu erfüllen ist es notwendig b so zu wählen, dass alle $\mathbf{G}$ auch durch $\mathbf{k}$ beschrieben werden können.

Man muss nun alle Punkte finden, die dem Gitterpunkt $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ näher liegen als allen anderen Gitterpunkten, das ist die Definition der 1.BZ als Wigner-Seitz-Zelle im $\mathbf{k}$-Raum. Also müssen die $\mathbf{k}$, die die Beziehung

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}| < |\mathbf{k}| \qquad \text{für eines der } \mathbf{G}$$

erfüllen aus der Liste entfernt werden. Die so gewonnene Liste von Punkten $\mathbf{k}$ kann allerdings noch Punkte am Rand der 1.BZ enthalten, die sich gerade um einen Gittervektor $\mathbf{G}$ unterscheiden. Diese Punkte sind natürlich zueinander äquivalent weil sie wegen $e^{i\mathbf{GR}} = 1$ in der Summe (3.25) den selben Beitrag liefern. Alle äquivalenten Punkte müssen bis auf einen aus Liste entfernt werden damit Gleichung (3.25) erfüllt ist. Nun hat man die erforderliche Liste von Punkten die der 1.BZ angehören. Ausgehend von dieser Liste soll nun eine Liste der Gitterpunkt in der IBZ konstruiert werden. Hierzu ist es sinnvoll den Begriff des Sterns einzuführen.

Definition: Ein Stern ist die kleinste Menge von Gitterpunkten, die invariant unter allen Operationen der Punktgruppe des Gitters ist.[5]

Aus dieser Definition folgt sofort, dass alle Gitterpunkte eines Sterns den selben Abstand zu $\mathbf{0}$ haben, also in einer Schale[6] liegen. Die Liste mit Punkten die der 1.BZ angehören kann also zunächst in Schalen unterteilt werden. Für alle Gitterpunkten einer Schale kann dann die Unterteilung nach Sternen vorgenommen werden. Für unser einfach-kubisches Gitter ergibt sich folgende Unterteilung:

Stern	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...
Schale	0	1	2	3	4	5	6	7	8	8	9	...
Gitterpunkte	1	6	12	8	6	24	24	12	24	6	24	...

In der Tabelle sind die Schalen nach Radien sortiert, wobei die Schale mit Radius Null die 0. Schale ist. Man sieht, dass die ersten Schalen nur aus einem Stern bestehen. Erst die 8. Schale zerfällt in zwei Sterne. Weit aussen liegende Schalen können natürlich in sehr viele Sterne zerfallen, weil die Anzahl der Gitterpunkte einer Schale nicht begrenzt ist, aber die Anzahl der Gitterpunkte eines Sterns auf 48 begrenzt ist.

Für die FCC-Struktur gilt:

M	3	5	10	15	20	30	40	50
BZ	108	500	4000	13500	32000	108000	256000	500000
IBZ	10	28	152	408	916	2792	6281	11882

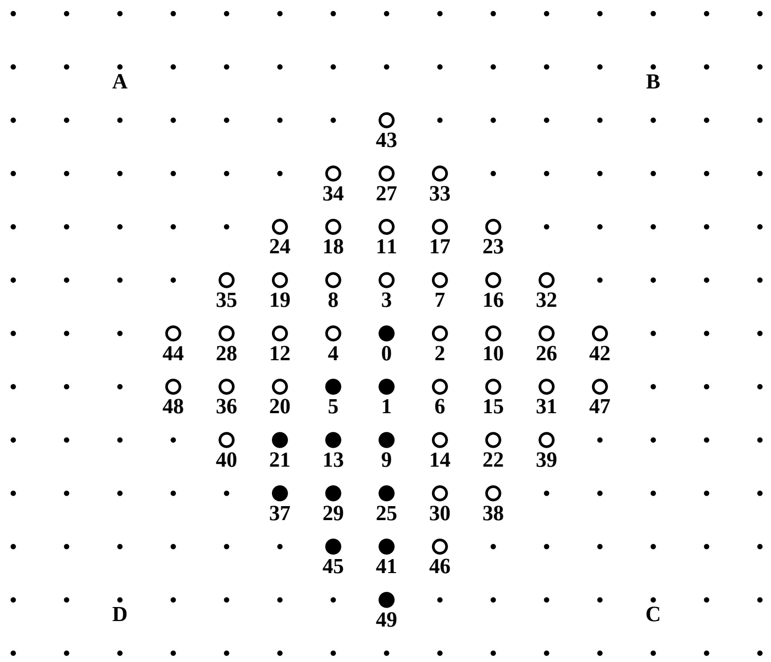
Hier ist M die Anzahl der Untergitterpunkte vom Γ-Punkt (eingeschlossen) zum X-Punkt (ausgeschlossen). Zum Beispiel hat ein Untergitter mit 500 Gitterpunkten in der 1.BZ nur 28 Gitterpunkte in der IBZ. Der Quotient BZ/IBZ nähert sich 48 für große M.

[5] Die Operationen der Punktgruppe auf Gitterpunkte verstehen sich hier in der Weise, dass eine Drehung um den Nullpunkt durchgeführt wird.

[6] Eine Schale ist die Menge aller Gitterpunkte, die dieselben Abstände zum Punkt $\mathbf{0}$ haben.

3.5 Beispiel

Die hier eingeführten Begriffe sollen nun am Beispiel eines zweidimensionalen kubischen Gitters veranschaulicht werden:



An den Positionen 0,A,B,C,D befinden sich reziproke Gittervektoren **G**. Die numerierten Punkte gehören der Liste von Punkten der 1.BZ an. Sie sind so konstruiert, dass es keine äquivalenten Punkte gibt. Verschiebt man nämlich diese Punkte um die Vektoren zwischen 0 und A,B,C,D,... , so lassen sich *alle* Untergitterpunkte eindeutig einer BZ zuordnen. Die ausgefühlten Punkte gehören der IBZ an. Alle Punkte der 1.BZ können durch Anwendung der Punktgruppen-Operationen (für ein kubisches Gitter in 2 Dimensionen sind dies 8) auf diese Punkte erreicht werden. Die Sterne sind:

$$S_0 = \{0\} \ , \quad S_1 = \{1, 2, 3, 4\} \ , \quad S_2 = \{5, 6, 7, 8\} \ , \quad ...$$

In diesem Beispiel hat jede Schale nur einen Stern. Ferner bleibt festzuhalten, dass die Punkte der IBZ stets so gewählt werden können, dass sie ein zusammenhängendes Gebiet lückenlos ausfüllen.

3.6 Operationen auf Wellenfunktionen

In der ASA ist die Wellenfunktion gegeben durch (2.54). Die Basis $\{\phi_{\nu\ell}, \dot{\phi}_{\nu\ell}\}$ ist festgelegt durch das Kristallpotential in der MT-Kugel, was wir im Folgenden als konstant betrachten. Die Abhängigkeit der Wellenfunktionen von der Wellenzahl und dem Bandindex beschränkt sich dann auf die Spaltenvektoren $\mathbf{A}^{j\mathbf{k}}$ und $\mathbf{B}^{j\mathbf{k}}$. Mit diesen Vektoren ist die Wellenfunktion dann vollständig gegeben:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})\mathbf{A} + \dot{\phi}(\mathbf{r})\mathbf{B} = \sum_L (\phi_L(\mathbf{r})\mathbf{A}_L + \dot{\phi}_L(\mathbf{r})\mathbf{B}_L) \quad , \tag{3.26}$$

wobei $\phi_L(\mathbf{r}), \dot{\phi}_L(\mathbf{r})$ durch (2.37) gegeben ist. Den Faktor i^ℓ in (2.37) können wir in die (hier ohnehin nicht näher bestimmten) Koeffizienten stecken, so dass gilt:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_L R_L(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad , \qquad \text{mit} \quad R_L(r) = \mathbf{A}_L \phi_{\nu\ell}(r) + \mathbf{B}_L \dot{\phi}_{\nu\ell}(r) \quad . \tag{3.27}$$

Da wir nur an der $\mathbf{A}, \mathbf{B}$-Abhängigkeit interessiert sind schreiben wir:

$$\Psi(\mathbf{A}; \mathbf{B}) = \phi\mathbf{A} + \dot{\phi}\mathbf{B} \tag{3.28}$$

Ψ ist keine Bilinearform, sondern es gilt:

$$c_1\Psi(\mathbf{A}^1; \mathbf{B}^1) + c_2\Psi(\mathbf{A}^2; \mathbf{B}^2) = \Psi(c_1\mathbf{A}^1 + c_2\mathbf{A}^2; c_1\mathbf{B}^1 + c_2\mathbf{B}^2) \tag{3.29}$$

Wir wollen nun in dieser Schreibweise einige wichtige Formeln rekapitulieren. Es gilt also beispielsweise:

$$T_\mathbf{R}\Psi(\mathbf{A}; \mathbf{B}) = \Psi(e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\mathbf{A}; e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\mathbf{B}) \tag{3.30}$$

Wegen (2.38) ist $(H - \langle\!\langle E_\nu \rangle\!\rangle)\Psi(\mathbf{A}; \mathbf{B}) = \phi\mathbf{B}$ und somit:

$$H\Psi(\mathbf{A}; \mathbf{B}) = \Psi(\mathbf{B} + \langle\!\langle E_\nu \rangle\!\rangle\mathbf{A}; \langle\!\langle E_\nu \rangle\!\rangle\mathbf{B}) \tag{3.31}$$

Wegen (3.23) gilt für Drehungen:

$$\alpha\Psi(\mathbf{A}; \mathbf{B}) = \Psi(\tilde{\mathbf{A}}; \tilde{\mathbf{B}}) \tag{3.32}$$

mit

$$\tilde{\mathbf{A}}_L = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} d^\ell_{mm'}(\alpha)\mathbf{A}_{\ell m'} \qquad \tilde{\mathbf{B}}_L = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} d^\ell_{mm'}(\alpha)\mathbf{B}_{\ell m'} \tag{3.33}$$

Schließlich ist die Wirkung des Paritätsoperators wegen (3.24):

$$\Pi\Psi(\mathbf{A}; \mathbf{B}) = \Psi(\Big\{(-1)^\ell\mathbf{A}_L\Big\}; \Big\{(-1)^\ell\mathbf{B}_L\Big\}) \tag{3.34}$$

Hier fassen die geschweiften Klammern die Elemente (in der Klammer) zu dem entsprechenden Spaltenvektor zusammen.

Kapitel 4

Wannier-Funktionen

Wir gehen in diesem Kapitel davon aus, dass Bloch-Funktionen für alle Untergitterpunkte in der BZ vorliegen. Hieraus lassen sich Wannier-Funktionen konstruieren, die nicht mehr durch Quantenzahlen $n\mathbf{k}$, sondern durch Quantenzahlen $\mathbf{R}n$ gekennzeichnet sind.[1] Wannier-Funktionen sind aber nicht eindeutig bestimmt, weil die Bloch-Funktionen (für die verschiedenen $\mathbf{k}$) nur bis auf eine Phase bestimmt sind. Wir wollen von allen möglichen Wannier-Funktionen diejenige konstruieren, deren räumliche Streuung minimal ist. Wir tun dies, damit wir später bei der Berechnung von Coulomb-Matrixelementen in der Wannier-Basis Näherungen durchführen können, die auf der Lokalisierung der Wannier-Funktionen beruhen.

4.1 Definition

Wir betrachten zunächst einen unendlich ausgedehnten Kristall. Jede (primitive) Einheitszelle habe das Volumen V. Ein Wannier-Zustand $|\mathbf{R}n\rangle$ ist definiert durch:

$$|\mathbf{R}n\rangle := \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle \tag{4.1}$$

Hier geht das Integral über die BZ. Multiplikation mit $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{R})$ und anschließende Summation über $\mathbf{R}$ liefert die Bloch-Zustände ausgedrückt in Wannier-Zuständen:

$$|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} |\mathbf{R}n\rangle \tag{4.2}$$

Es kann leicht gezeigt werdem, dass Wannier-Zustände eine orthonormierte Basis des Hilbertraums bilden:

$$\langle \mathbf{R}_1 j_1 | \mathbf{R}_2 j_2 \rangle = \delta_{\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2} \delta_{j_1,j_2} \qquad \sum_{\mathbf{R},j} |\mathbf{R}j\rangle\langle\mathbf{R}j| = \mathbf{1}$$

[1] in diesem Kapitel soll der Bandindex mit n, m und nicht wie sonst in dieser Arbeit mit j bezeichnet werden.

Diese Basis wird Wannier-Basis genannt und (4.1) beschreibt den Basiswechsel von der Bloch-Basis zur Wannier-Basis. In der Wannier-Basis ist der Hamiltonian nicht mehr diagonal. Wir stellten fest, dass die Wannier-Funktionen nur von der Differenz $\mathbf{r}-\mathbf{R}$ abhängen, denn wegen $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ und $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ ist: [2]

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r}|\mathbf{R}n\rangle &= \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\mathbf{k}e^{-i\mathbf{kR}}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R})}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\end{aligned} \tag{4.3}$$

Wannier-Funktionen zu unterschiedlichen $\mathbf{R}$ sind also nur Translationen der Wannier-Funktion zu $\mathbf{R}=\mathbf{0}$, daher wird oft nur der Zustand $|\mathbf{0}n\rangle$ betrachtet. Es ist wichtig festzustellen, dass dieser Zustand nicht notwendigerweise bei $\mathbf{0}$ lokalisiert ist, wenn er überhaupt lokalisiert ist. Es soll noch eine Definition bezüglich Erwartungswerten von Operatoren A gemacht werden:

$$\langle A\rangle_n := \langle \mathbf{0}n|A|\mathbf{0}n\rangle \tag{4.4}$$

Speziel für Erwartungswerte des Ortsoperators findet man (siehe [16]):

$$\langle \mathbf{r}\rangle_n = \langle \mathbf{0}n|\mathbf{r}|\mathbf{0}n\rangle = i\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\mathbf{k}\ \langle u_{n\mathbf{k}}|\nabla_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle \tag{4.5}$$

und

$$\langle r^2\rangle_n = \langle \mathbf{0}n|r^2|\mathbf{0}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\mathbf{k}\ ||\nabla_{\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}\rangle|^2 \tag{4.6}$$

4.2 Eichfreiheit

Wie schon erwähnt sind Wannier-Funktionen nicht eindeutig definiert, denn die Bloch-Funktionen sind für jedes $\mathbf{k}$ nur bis auf eine Phase bestimmt. Betrachten wir zunächst ein einzelnes isoliertes Band n, also ein Band, in dem an keiner Stelle $\mathbf{k}$ Entartung auftritt: Wir haben die Freiheit, die Bloch-Faktoren (bzw. Bloch-Funktionen) in (4.1) gemäss

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle \quad\rightarrow\quad e^{i\phi_n(\mathbf{k})}|u_{n\mathbf{k}}\rangle \qquad\qquad \phi_n(\mathbf{k})\in\mathbb{R} \tag{4.7}$$

zu transformieren. Diese Transformation liefert andere aber gleichwertige Wannier-Funktionen. Wir kommen nun zu dem Fall, dass sich mehrere Bänder schneiden, dass also an bestimmten $\mathbf{k}$-Punkten Entartungen verschiedener Bänder auftreten. Wir wollen dies eine *Fraktion*[3] nennen: Die zusammenhängenden Bänder bilden eine Fraktion. Jede Numerierung der Bänder einer Fraktion ist willkürlich, und somit können wir an jedem $\mathbf{k}$-Punkt die Bloch-Faktoren bezüglich des Bandindex n permutieren. Noch allgemeiner als (4.7) ist demnach:

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle \quad\rightarrow\quad \sum_m U^{\mathbf{k}}_{mn}|u_{m\mathbf{k}}\rangle \tag{4.8}$$

[2]Bemerkung: Gleichung (4.3) ist die Rechtfertigung für (1.21).
[3]In [16] wird von “composite bands” gesprochen.

Hierbei sind $U^{\mathbf{k}}$ unitäre Matrizen. Der Fall (4.7) kann als Spezialfall von (4.8) mit diagonalen Matrizen betrachtet werden.

Wir nennen

- die Freiheit in der Wahl der Phasen der Bloch-Faktoren *Eichfreiheit*.
- die Transformation (4.8) *Eichtransformation*.
- eine Größe, die durch (4.8) nicht geändert wird *eichinvariant*.
- eine Eichtransformation (4.8), wenn sie nicht von $\mathbf{k}$ abhängt *global*, wenn sie von $\mathbf{k}$ abhängt *lokal*.

Unser Ziel soll es jetzt sein von allen möglichen Wannier-Funktionen diejenigen zu finden die, in Bezug auf ein geeignetes Kriterium, maximal lokalisiert sind. Anders ausgedrückt: Die Eichung zu finden, in der die Lokalisierung der Wannier-Funktionen maximal ist. Nehmen wir einmal an, wir hätten solche "Maximal localized Wannier functions" gefunden. Dann wird es noch immer Eichtransformation geben, die die Lokalisierung der Wannier-Funktionen invariant lassen:

(i) Eine triviale Multiplikation mit einer gemeinsamen Phase für alle $\mathbf{k}$.

(ii) Permutation (bzgl. Bandindex) der Wannier-Funktionen untereinander.

(iii) Verschiebung der Wannier-Funktionen um Gittervektoren (siehe (4.13)).

Abgesehen von diesen trivialen Freiheiten, erwarten wir einen eindeutigen Satz von Wannier-Funktionen, oder anders formuliert: Wir erwarten eine eindeutige Eichung.

Bemerkung: Die Transformationen (i) und (ii) sind global, (iii) ist lokal.

4.3 Streufunktional

Als Maß für die Lokalisierung von Wannier-Zuständen definieren wir für jede Fraktion ein Funktional, welches die Streuung der Zustände im Ortsraum beschreibt:

$$\Omega := \sum_n \langle (\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle_n)^2 \rangle_n = \sum_n \left[\langle r^2 \rangle_n - \langle \mathbf{r} \rangle_n^2 \right] \tag{4.9}$$

Unser Kriterium an lokalisierte Wannier-Funktionen soll es sein, (4.9) zu minimieren. Wir suchen also die Eichung, in der (4.9) seinen kleinsten Wert hat. Ein Verfahren Ω (als Funktional der Eichtransformation) zu minimieren wurde 1997 von Marzari und Vanderbilt in [16] entwickelt und soll jetzt vorgestellt werden.

4.3.1 Ausdruck des Streufunktionals

Unser Funktional lässt sich in zwei Funktionale zerlegen:

$$\begin{aligned}\Omega &= \sum_n \langle r^2\rangle_n - \sum_n |\langle \mathbf{0}n|\mathbf{r}|\mathbf{0}n\rangle|^2 \\ &= \underbrace{\sum_n \langle r^2\rangle_n - \sum_{n,\mathbf{R}m} |\langle \mathbf{R}m|\mathbf{r}|\mathbf{0}n\rangle|^2}_{\Omega_I} + \underbrace{\sum_{n,\mathbf{R}m\neq\mathbf{0}n} |\langle \mathbf{R}m|\mathbf{r}|\mathbf{0}n\rangle|^2}_{\widetilde{\Omega}}\end{aligned}$$

Beide Funktionale Ω_I und $\widetilde{\Omega}$ sind positiv definit und zudem ist Ω_I eichinvariant, wie wir später noch sehen werden. Es sollen nun Ausdrücke für die Funktionale gefunden werden, die von Bloch-Faktoren auf einem diskreten **k**-Raum Untergitter wie in Abschnitt 3.4 beschrieben abhängen. Zunächst substituieren wir:[4]

$$\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\mathbf{k} \quad \to \quad \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} \tag{4.10}$$

Hier ist N die Anzahl der Untergitterpunkte in der BZ (bzw. die Anzahl der Atome des Systems). Um Ω zu berechnen benötigen wir Ausdrücke für (4.5,4.6). Im Anhang C.3 sind die nötigen Ausdrücke hierfür angegeben. Wir finden für (4.5,4.6):

$$\langle \mathbf{r}\rangle_n = \frac{i}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \mathbf{b}[\langle u_{n\mathbf{k}}|u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle - 1] \tag{4.11}$$

und

$$\langle r^2\rangle_n = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b [2 - 2\mathrm{Re}\,\langle u_{n\mathbf{k}}|u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle] \tag{4.12}$$

Hier sind **b** die Vektoren, die im Untergitter die nächsten Nachbarn miteinander verbinden. Die Ausdrücke (4.11,4.12) reduzieren sich im Kontiuums-Limes ($N \to \infty, \mathbf{b} \to \mathbf{0}$) zu (4.5,4.6). Wir wollen aber noch eine weitere wichtige Eigenschaft von unserem Streufunktional verlangen. Wir betrachten die Eichtransformation:

$$\begin{aligned}|u_{n\mathbf{k}}\rangle &\to e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle \\ \langle \mathbf{r}|\mathbf{R}'n\rangle &\to \langle \mathbf{r}-\mathbf{R}|\mathbf{R}'n\rangle\end{aligned}$$

Dies entspricht also gerade einer Verschiebung aller Wannier-Funktionen um **R**. Der Ausdruck (4.5) sagt uns, wo der Zustand $|\mathbf{0}n\rangle$ lokalisiert ist. Daher wäre es wünschenswert, wenn bei dieser Eichtransformation der Vektor $\langle \mathbf{r}\rangle_n$ mit **R** addiert würde. Zudem verlangen wir, dass Ω unter dieser Eichtransformation eichinvariant

[4] $(2\pi)^3/V$ ist nämlich das Volumen der 1.BZ.

ist.[5] Also:

$$\begin{aligned} |u_{n\mathbf{k}}\rangle &\to e^{-i\mathbf{kR}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle \\ \langle \mathbf{r}\rangle_n &\to \langle \mathbf{r}\rangle_n + \mathbf{R} \\ \Omega &\to \Omega \\ \langle r^2\rangle_n &\to \langle r^2\rangle_n + 2\langle \mathbf{r}\rangle_n \mathbf{R} + R^2 \end{aligned} \tag{4.13}$$

Die Ausdrücke (4.11,4.12) erfüllten diese Eigenschaften nicht. So lange aber Veränderungen der Summanden in (4.11) bzw. (4.12) nur von Ordnung b bzw. b^2 sind werden sich (4.11,4.12) im Kontiuums-Limes noch immer zu (4.5,4.6) reduzieren. Wir definieren:

$$M_{mn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}} = \langle u_{m\mathbf{k}}|u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle \tag{4.14}$$

Anstelle von (4.11,4.12) schreiben wir nun:

$$\langle \mathbf{r}\rangle_n = -\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \mathbf{b} \text{ Im} \ln M_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}} \tag{4.15}$$

$$\langle r^2\rangle_n = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \left\{[1 - |M_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}}|^2] + [\text{Im} \ln M_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}}]^2\right\} \tag{4.16}$$

Diese Ausdrücke erfüllen (4.13) während sie sich im Kontiuums-Limes noch immer zu (4.5,4.6) reduzieren. Mit (4.15,4.16) findet man für Ω_I den Ausdruck:

$$\begin{aligned} \Omega_I &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \left(J - \sum_{mn} |M_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}}|^2\right) \\ &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \text{Tr}\,[P^{\mathbf{k}} Q^{\mathbf{k}+\mathbf{b}}] \end{aligned} \tag{4.17}$$

Hier ist J die Anzahl der betrachteten Bänder und $P^{\mathbf{k}} := \sum_n |u_{n\mathbf{k}}\rangle\langle u_{n\mathbf{k}}|$, $Q^{\mathbf{k}} := 1 - P^{\mathbf{k}}$. In (4.17) steht die Spur Tr bezüglich der elektronischen Zustände; daran wird offensichtlich, dass Ω_I eichinvariant ist. Wir können noch $\widetilde{\Omega}$ zerlegen

$$\widetilde{\Omega} = \underbrace{\sum_{m\neq n,\mathbf{R}} |\langle \mathbf{R}m|\mathbf{r}|\mathbf{0}n\rangle|^2}_{\Omega_{OD}} + \underbrace{\sum_{n,\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} |\langle \mathbf{R}m|\mathbf{r}|\mathbf{0}n\rangle|^2}_{\Omega_D} \tag{4.18}$$

in Band-diagonale und Band-offdiagonale Elemente. Wir finden:

$$\Omega_{OD} = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \sum_{m\neq n} |M_{mn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}}|^2 \tag{4.19}$$

und

$$\Omega_D = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \sum_n \left(-\text{Im} \ln M_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}} - \mathbf{b}\langle \mathbf{r}\rangle_n\right)^2 \tag{4.20}$$

Offensichtlich sind all diese Ausdrücke positiv definit.

[5] Im allgemeinen ist Ω natürlich nicht eichinvariant, aber wenn wir Zustände nur verschieben, sollte sich an ihrer Streuung nichts ändern.

4.3.2 Gradient des Streufunktionals

Wir können hierzu Ω als eine Funktion von $U^{\mathbf{k}}$ auffassen. Der Gradient $G^{\mathbf{k}}$ von Ω gibt dann die Richtung des steilsten Abstiegs an. Tastet man sich in diese Richtung vor bekommt man ein etwas kleineres Ω. Der Gradient kann also zur Minimierung von Ω genutzt werden. Diesen wollen wir nun berechnen. Dazu betrachten wir die Änderung in erster Ordnung in Ω, die von einer infinitesimalen Eichtransformation (4.8) herrührt:

$$U^{\mathbf{k}}_{mn} = \delta_{mn} + dW^{\mathbf{k}}_{mn} \tag{4.21}$$

Damit U unitär ist müssen wir fordern, dass dW anti-hermitesch ($dW^\dagger = -dW$) ist. Einsetzen von (4.21) in (4.8) liefert:

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle \quad \rightarrow \quad |u_{n\mathbf{k}}\rangle + \sum_m dW^{\mathbf{k}}_{mn} |u_{m\mathbf{k}}\rangle \tag{4.22}$$

Wir suchen einen einfachen Ausdruck für:

$$G^{\mathbf{k}}_{nm} = \frac{d\Omega}{dW^{\mathbf{k}}_{mn}} = \left(\frac{d\Omega}{dW^{\mathbf{k}}}\right)_{nm} \qquad\qquad G^{\mathbf{k}} = \frac{d\Omega}{dW^{\mathbf{k}}} \tag{4.23}$$

Man beachte die Vertauschung der Indices. Diese Vertauschung der Indices lässt folgende Matrix-Gleichungen zu:

$$\frac{d\ \mathrm{Tr}\,(W \cdot B)}{dW} = \frac{\mathrm{Tr}\,(dW \cdot B)}{dW} = B \tag{4.24}$$

$$\frac{\mathrm{Re}\,\mathrm{Tr}\,(dW \cdot B)}{dW} = \frac{B - B^\dagger}{2} =: \mathcal{A}(B) \tag{4.25}$$

$$\frac{\mathrm{Im}\,\mathrm{Tr}\,(dW \cdot B)}{dW} = \frac{B + B^\dagger}{2i} =: \mathcal{S}(B) \tag{4.26}$$

Es ist nun möglich $d\Omega$ in die Form der Zähler (4.25,4.26) zu bringen, und somit auf sehr elegante Weise den Gradienten zu berechnen. Hierzu schreiben wir $\Omega = \Omega_{I,OD} + \Omega_D$. Wobei:

$$\Omega_{I,OD} = \Omega_I + \Omega_{OD} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \sum_n \left(1 - |M^{\mathbf{k},\mathbf{b}}_{nn}|^2\right) \tag{4.27}$$

Um $d\Omega$ zu berechnen brauchen wir einen Ausdruck für $dM^{\mathbf{k},\mathbf{b}}_{nn}$. Aus (4.22) folgt:

$$\left(\langle u_{n\mathbf{k}}| - \sum_m dW^{\mathbf{k}\,*}_{nm} \langle u_{m\mathbf{k}}|\right)\left(|u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle + \sum_m dW^{\mathbf{k}+\mathbf{b}}_{mn} |u_{m,\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle\right)$$

$$= M^{\mathbf{k},\mathbf{b}}_{nn} \underbrace{- \sum_m dW^{\mathbf{k}\,*}_{nm} M^{\mathbf{k},\mathbf{b}}_{mn} + \sum_m dW^{\mathbf{k}+\mathbf{b}}_{mn} M^{\mathbf{k},\mathbf{b}}_{nm}}_{dM^{\mathbf{k},\mathbf{b}}_{nn}}$$

Dies kann noch umgeformt werden zu:

$$dM_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}} = -(dW^{\mathbf{k}}M^{\mathbf{k},\mathbf{b}})_{nn} - (dW^{\mathbf{k}+\mathbf{b}}M^{\mathbf{k}+\mathbf{b},\mathbf{b}})_{nn}$$

Einsetzen in (4.27) liefert:

$$\begin{aligned} d\Omega_{I,OD} &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \sum_n d\left(M_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}} M_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}\ *}\right) \\ &= \frac{4}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \mathrm{Re}\,\mathrm{Tr}\,(dW^{\mathbf{k}} \cdot R^{\mathbf{k},\mathbf{b}}) \end{aligned} \tag{4.28}$$

wobei

$$R_{mn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}} = M_{mn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}} M_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}\ *} \tag{4.29}$$

Auf ähnliche Weise kann $d\Omega_D$ in die Form des Zählers (4.26) gebracht werden. Man erhält:

$$d\Omega_D = -\frac{4}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \mathrm{Im}\,\mathrm{Tr}\,(dW^{\mathbf{k}} \cdot T^{\mathbf{k},\mathbf{b}}) \tag{4.30}$$

wobei

$$T_{mn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}} = \frac{M_{mn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}}}{M_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}}}\left(\mathrm{Im}\ \ln M_{nn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}} + \mathbf{b}\cdot\langle\mathbf{r}\rangle_n\right) \tag{4.31}$$

Einsetzen von (4.28,4.30) in (4.25,4.26) liefert schließlich den Ausdruck für den Gradienten des Streufunktionals:

$$G^{\mathbf{k}} = 4\sum_{\mathbf{b}} w_b \left[\mathcal{A}(R^{\mathbf{k},\mathbf{b}}) - \mathcal{S}(T^{\mathbf{k},\mathbf{b}})\right] \tag{4.32}$$

4.3.3 Minimierung des Streufunktionals

Wir halten uns nochmal vor Augen, daß Ω eine Funktion der $U^{\mathbf{k}}$ ist. Wir wollen am “Punkt” $U^{\mathbf{k}} = \mathbf{1}$ ($\forall\mathbf{k}$) beginnen und kleine Schritte in der Richtung des steilsten Abstiegs machen. Für jeden dieser kleinen Schritte wählen wir:

$$\Delta W^{\mathbf{k}} = \epsilon G^{\mathbf{k}} \tag{4.33}$$

Hierbei ist $\epsilon > 0$ die Schrittweite. Für die Änderung in Streufunktional findet man mit (4.23):

$$d\Omega = \sum_{\mathbf{k}}\sum_{mn} G_{nm}^{\mathbf{k}} dW_{mn}^{\mathbf{k}} = \epsilon\sum_{\mathbf{k}} \mathrm{Tr}\,(G^{\mathbf{k}}G^{\mathbf{k}}) = -\epsilon\sum_{\mathbf{k}}\sum_{mn} |G_{mn}^{\mathbf{k}}|^2 < 0 \tag{4.34}$$

Hier wurde $G^\dagger = -G$ benutzt. Mit (4.34) ist sichergestellt, dass Ω in jedem Schritt kleiner wird.[6] Die Prozedur die zu durchlaufen ist sieht nun konkret wir folgt aus:

[6] In (4.34) wurde anstelle von ΔW mit dW gerechnet. Für kleine ϵ wird $d\Omega \lesssim 0$ gelten.

Zunächst wählen wir einen Satz von Bloch-Faktoren, der als Referenz dient und während der gesammten Prozedur unverändert bleibt. Erst nach Ablauf der Schleife werden diese Bloch-Faktoren einer Eichtransformation unterzogen, und aus den neuen Bloch-Faktoren werden hiermit Wannier-Funktionen berechnet. Die Initialisierung der Prozedur ist einfach:

$$U_{mn}^{(0)\mathbf{k}} = \delta_{mn}$$

$$M_{mn}^{(0)\mathbf{k},\mathbf{b}} = \langle u_{m\mathbf{k}}^{(0)} | u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}^{(0)} \rangle \tag{4.35}$$

Dabei stehen in (4.35) die (Referenz-) Bloch-Faktoren $u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}^{(0)}$. Der Index (0) soll den 0. Schritt bedeuten. Die Schleife (für $N = 1, 2, ...$) enthält die folgenden zwei Operationen:

$$U^{(N)\mathbf{k}} = U^{(N-1)\mathbf{k}} \ \exp[\Delta W^{\mathbf{k}}(M^{(N-1)\mathbf{k},\mathbf{b}})] \tag{4.36}$$

$$M^{(N)\mathbf{k},\mathbf{b}} = U^{(N)\mathbf{k}\ \dagger} \ M^{(0)\mathbf{k},\mathbf{b}} \ U^{(N)\mathbf{k}+\mathbf{b}} \tag{4.37}$$

In (4.36) werden kleine Updates von $U^{\mathbf{k}}$ vorgenommen. Die neuen $M^{\mathbf{k}}$ werden dann mit $U^{\mathbf{k}}$ aus den Referenz-Matrizen $M^{(0)\mathbf{k},\mathbf{b}}$ berechnet. Die Prozedur wird abgebrochen, wenn ein Minimum von Ω erreicht wird, also wenn $G^{\mathbf{k}} = 0$ $(\forall \mathbf{k})$ und somit die Updates keine Änderung mehr bewirken. Ist das Minimum erreicht, so können die Bloch-Faktoren (die mit (4.1) auf die lokalisierten Wannier-Funktionen führen) berechnet werden:

$$u_{n\mathbf{k}} = \sum_m U_{mn}^{(N)\mathbf{k}} u_{m\mathbf{k}}^{(0)} \tag{4.38}$$

Hier ist N der letzte Schritt. Die mit 4.38 berechneten Wannier-Funktionen (4.1) minimieren (4.9).

Bemerkungen:

1.) Die Berechnung von (4.36) erfordert im Wesentlichen die Berechnung der Matrix (4.32). Der Exponentialfunktion einer anti-hermiteschen Matrix ist:

$$\begin{aligned} \exp(iH) &= \exp(iCDC^{-1}) \qquad H = H^\dagger \quad D \text{ diagonal} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}(CiDC^{-1})^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} C(iD)^n C^{-1} \\ &= C \exp(iD) C^{-1} \end{aligned}$$

Das Problem lässt sich also durch Diagonalisierung auf die (triviale) Berechnung der Exponentialfunktion einer Diagonalmatrix iD zurückführen.

2.) Die Formel (4.37) folgt aus:

$$\begin{aligned} |u_{n\mathbf{k}}\rangle &\rightarrow U^{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle \\ \langle u_{m\mathbf{k}}|u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle &\rightarrow \langle u_{m\mathbf{k}}|U^{\mathbf{k}\dagger}\, U^{\mathbf{k}+\mathbf{b}}|u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle \\ M^{\mathbf{k},\mathbf{b}} &\rightarrow U^{\mathbf{k}\,\dagger}\, M^{\mathbf{k},\mathbf{b}}\, U^{\mathbf{k}+\mathbf{b}} \end{aligned}$$

Die Schleife erfordert somit keine (aufwendige) Neuberechnung der Matrizen $M^{(N)\mathbf{k},\mathbf{b}}$ aus Bloch-Wellenfunktionen.

4.4 Berechnung der Wannier-Funktionen

Die Initialisierung der Prozedur aus Abschnitt 4.3.3 erfolgt oft mit präparierten Bloch-Funktionen. Die LMTO-Methode liefert nämlich quasi-zufällige Phasen der Eigenzustände. Diese Präparation hat das Ziel, grob lokalisierte Wannier-Funktionen zu liefern. Zum einen sind dann weniger Schritte in der eigentlichen Lokalisierungs-Prozedur notwendig, zum anderen wird verhindert, dass die Lokalisierungs-Prozedur in einem lokalen Minimum von Ω stecken bleibt. Wie in Abschnitt 4.5 gezeigt wird kann dies nämlich bei schlechten Anfangsbedingungen der Fall sein. Die Präparation erfolgt für jedes Band mit Hilfe der Eichtransformation (siehe (4.7)):

$$\phi(\mathbf{k}) = -\mathrm{Im}\,\ln\Psi_k(\mathbf{r}_0) \tag{4.39}$$

für ein festes $\mathbf{r}_0$, wobei $r_0 < S$ gelten soll. Offenbar gilt:

$$\begin{aligned} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &\rightarrow \exp(-i\mathrm{Im}\,\ln\Psi_k(\mathbf{r}_0))\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \mathrm{Im}\,\ln\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &\rightarrow \mathrm{Im}\,\ln\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \mathrm{Im}\,\ln\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0) \\ \mathrm{Im}\,\ln\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0) &\rightarrow 0 \end{aligned} \tag{4.40}$$

Am Punkt $\mathbf{r}_0$ haben also alle transformierten Funktionen die selbe Phase. Wenn nun diese präparierten Bloch-Funktionen bei der Berechnung von $|\mathbf{0}n\rangle$ alle addiert werden, so wird $\langle\mathbf{r}_0|\mathbf{0}n\rangle$ einen großen Wert annehmen, weil hier die verschiedenen $\Psi_{n\mathbf{k}}$ in Phase sind.

Bemerkung: Die Transformation (4.39) ist eindeutig, in dem Sinne, dass alle verschiedenen Eichungen auf *eine* Eichung abgebildet werden.[7]

Die ASA teilt den realen Raum in MT-Kugeln auf. Wegen (2.2) genügt es, die Bloch-Funktionen in einer MT-Kugel zu kennen. Bei Wannier-Funktionen ist die Situation anders: Es gibt bis auf Verschiebungen (für jedes n) nur *eine* Wannier-Funktion; diese ist aber in den verschiedenen MT-Kugeln unterschiedlich, und zwar nicht nur bis auf eine Phase. Wir sind also dazu gezwungen, Zustände in allen MT-Kugeln anzugeben. Hierzu verwenden wir die Notation:

$$\Phi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_i \Phi_{\alpha,\mathbf{R}_i}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \qquad \Phi_{n,\mathbf{R}_i}(\mathbf{r}) = 0 \;\text{ für }\; |\mathbf{r}| > S \tag{4.41}$$

[7] Bis auf Eichfreiheit bzgl. der Bandindices.

Hier ist $\Phi_{\alpha\mathbf{R}_i}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ die Wellenfunktion (mit Quantenzahlen α) in der MT-Kugel um $\mathbf{R}_i$; nur wenn $\mathbf{r}$ in dieser MT-Kugel ist, also $|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i| < S$, liefert diese Wellenfunktion einen Beitrag zu $\Phi_\alpha(\mathbf{r})$. Es kann sich bei (4.41) um Bloch-Wellenfunktionen ($\alpha = \{j\mathbf{k}\}$) oder Wannier-Funktionen ($\alpha = \{\mathbf{R}j\}$) handeln. Für Bloch-Wellenfunktionen findet man wegen (2.2):

$$\Psi_{n\mathbf{k},\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kR}}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{4.42}$$

Es ist einfach zu zeigen, dass (4.41) mit (4.42) Gleichung (2.2) erfüllt. Wir betrachten nun eine Wannier-Funktion:

$$w_{\mathbf{R}n}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r}|\mathbf{R}j\rangle := \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{kR}}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{4.43}$$

Also:

$$w_{\mathbf{R}n,\mathbf{R}'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{kR}}\Psi_{n\mathbf{k},\mathbf{R}'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{4.44}$$

Offensichtlich gilt:

$$w_{\mathbf{R}n,\mathbf{R}'}(\mathbf{r}) = w_{\mathbf{R}+\mathbf{R}''n,\mathbf{R}'+\mathbf{R}''}(\mathbf{r}) = w_{\mathbf{0}n,\mathbf{R}'-\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = w_{n,\mathbf{R}'-\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \tag{4.45}$$

Alle Ausdrücke können auf die Wannier-Funktion zu $\mathbf{0}$ zurückgeführt werden, die wir mir w (ohne Gitterplatzindex) bezeichnen wollen. Es genügt also

$$w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) := w_{\mathbf{0}n,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kR}}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \qquad r < S \tag{4.46}$$

zu berechnen (und zu speichern). Ein nicht allzu überraschendes Ergebnis, wenn man bedenkt, dass sich die verschiedenen Wannier-Funktion nur durch Translationen unterschieden.

Die $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ aus (4.46) liegen in der Form (2.54) vor und wir berechnen sie wie folgt:

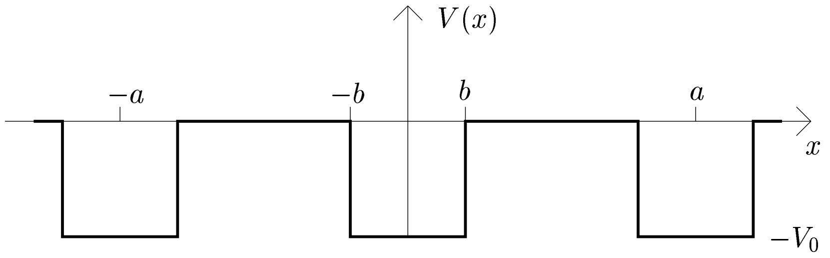
1. Berechnung der $\Psi_{n\mathbf{k}}$ für die IBZ im $\mathbf{k}$-Untergitter mit der LMTO-Methode.
2. Berechnung der $\Psi_{n\mathbf{k}}$ auf der gesamten BZ mit Hilfe von (3.8) und (3.32).
3. Eichtransformation (4.40) der $\Psi_{n\mathbf{k}}$.
4. Berechnung der Referenz-Matrizen (4.35):
$$M^{(0)\mathbf{k},\mathbf{b}}_{mn} = \langle \Psi_{m\mathbf{k}}|e^{-i\mathbf{br}}|\Psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle \tag{4.47}$$
Hier kann zunächst $e^{-i\mathbf{br}}\Psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}$ explizit mit Hilfe von (C.16) berechnet werden. Anschließend bleibt noch die Integration über die MT-Kugel. Hierzu kann Formel (5.11) verwendet werden.
5. Ausführung der Prozedur (4.36,4.37) bis Selbstkonsistenz erreicht ist.
6. Eichtransformation (mit dem letzten $U^{(N)\mathbf{k}}$) der $\Psi_{n\mathbf{k}}$.

Mit dem auf diese Weise erhaltenen $\Psi_{n\mathbf{k}}$ wird (4.46) $\forall\mathbf{R}$ berechnet. Wegen (3.29) liegt dann jedes $w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ in der Form (3.27) vor.

4.5 Illustration in einer Dimension

Konkrete Ergebnisse der behandelten Methode für den dreidimensionalen Fall werden in Kapitel 6 beschrieben. Wir wollen nun zunächst für den (einfachen) eindimensionalen Fall eines Hamiltonian mit Kastenpotential lokalisierte Wannier-Zustände berechnen. Hieran kann die Methode recht einfach illustriert werden. Es ergeben sich aber auch Unterschiede zum dreidimensionalen Fall. In einer Dimension ist das Minimum von Ω gerade Ω_I weil $\widetilde{\Omega}$ verschwindet. In höheren Dimensionen verschwindet $\widetilde{\Omega}$ für das Minimum nicht.[8]

Das Kastenpotential hat folgende Form:



Für die Bloch-Eigenfunktionen $\psi_k(x)$ von $H = -\partial_x^2 + V(x)$ setzt man zunächst in den Bereichen mit $V(x) = \text{const}$ ebene Wellen an. Über die Blochbedingung $\psi_k(x+a) = e^{ika}\psi_k(x)$ und Stetigkeitsbedingungen gelangt man auf ein homogenes Gleichungssystem mit vier Unbekannten. Dieses hat Lösungen wenn die Determinante verschwindet. Hieraus ergeben sich die Eigenenenergien in Abhängigkeit von k.[9]

Es wurde $V_0 = 9E_{\text{Ryd}}, a = 4.2a_0, b = 2a_0$ gewählt. Abbildung 4.1 zeigt die sich ergebende Bandstruktur. Wir betrachten nun das isolierte Band $n = 2$, welches von etwa -6 bis $-4E_{\text{Ryd}}$ reicht.

Die BZ wurde in 40 Untergitterpunkte aufgeteilt, die Wannier-Funktionen haben also die Periodizität der Systemlänge $168a_0$. Für diese 40 Punkte in der BZ wurden Bloch-Faktoren (für Bandindex $n = 2$) für 100 Punkte in einer Elementarzelle berechnet und gespeichert. Auf die zugehörigen Bloch-Funktionen $\psi_k(x)$ werden nun die folgenden Eichtransformationen angewendet:

(I) Eine Eichtransformation (4.39): $\phi(k) = -\text{Im} \ln \psi_k(x_0)$

(II) Eine "Random-Eichtransformation": $\phi(k) = 2\pi\xi[\text{Rnd}]$
Hier ist [Rnd] für jedes k eine reelle Zufallszahl zwischen 0 und 1, und ξ ist ein reeller veränderlicher Parameter. ($\xi = 0$: identische Transformation, $\xi = 1$: reine Random-Transformation)

(III) Eine Eichtransformation vom Typ (4.38), wobei zuvor eine Minimierungs-Schleife durchlaufen wurde.

[8] siehe [16]

[9] Eine ausführlich Berechnung der Eigenfunktionen dieses Hamiltonian findet sich in [18].

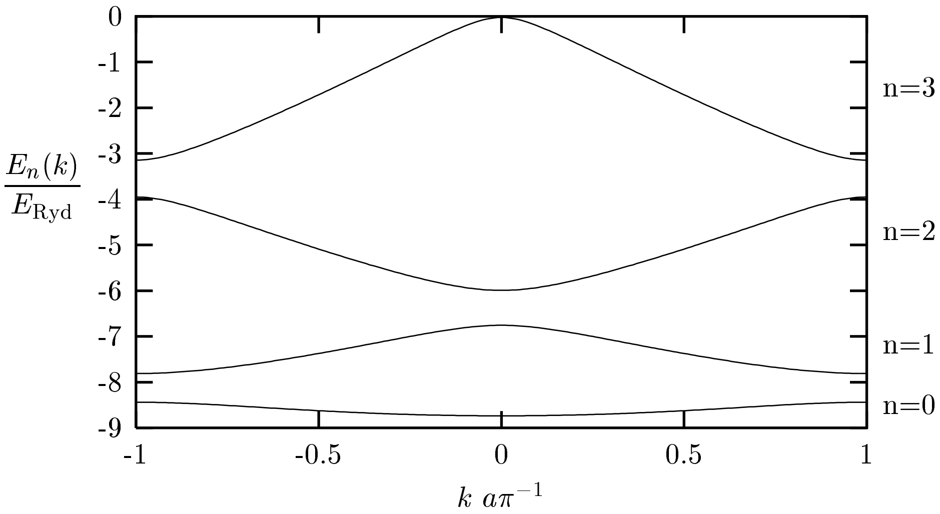


Abbildung 4.1: Bandstruktur

Bemerkungen zu **(III)**:

a.) Die Initialisierung der Schleife lautet einfach:[10]

$$\phi^{(0)}(k) = 0 \qquad M^{(0)k,b} = \langle \psi_k | e^{-ibx} | \psi_{k+b} \rangle$$

b.) Für ein isoliertes Band vereinfacht sich der Gradient (4.32) erheblich[11], so dass wir für (4.36) jetzt schreiben:

$$\phi^{(N)}(k) = \phi^{(N-1)}(k) + \frac{\epsilon}{2} \sum_b \mathrm{Im}\ \ln M^{(N-1)k,b}$$

Und (4.37) vereinfacht sich zu:

$$M^{(N)k,b} = M^{(0)k,b} \exp\left(-i\phi^{(N)}(k) + i\phi^{(N)}(k+b)\right)$$

c.) Während der Minimierung können Ω_I und $\widetilde{\Omega} = \Omega_D$ mit (4.15,4.17,4.20) aus $M^{(N)k,b}$ berechnet werden. Ω_I darf sich während der Prozedur nicht ändern. Für das Minimum gilt in einer Dimension immer $\Omega_D = 0$.

Die drei Schritte **(I)-(III)** besitzen je einen Parameter: **(I)**x_0; **(II)**ξ; **(III)**ϵ. Wir haben für verschiedene Wahl dieser drei Parameter Berechnungen durchgeführt, wobei vor und nach Schritt **(III)** die Wannier-Funktionen sowie $\Omega_D^{(0)}$ und $\Omega_D^{(N)}$ berechnet wurden. Die verschiedenen Fälle können tabelliert werden:

[10] Das Integral kann numerisch als einfache Summe ausgewertet werden.
[11] siehe Gl. (53) in [16].

Fall	$\frac{x_0}{a}$	ξ	ϵ	$\frac{\Omega_D^{(0)}}{\Omega_I} \approx$	$\frac{\Omega_D^{(N)}}{\Omega_I} \approx$	Bemerkungen
1	-	1	.5	1000	10^{-3}	Wir gehen von völlig delok. WF aus und gelangen zu praktisch lok. WF.
2a	.17	0	.5	10	10^{-5}	$x_0 = .17a$
2b	0	0	.5	10^{-8}	10^{-13}	$x_0 = 0$
3	0	0	-.5	10^{-8}	1000	Wir konstruieren "maximal **de**lokalized WF".
4	0	.1	.5	10	10^{-6}	Wir gehen von leicht delok. WF aus, indem wir $\xi = .25$ setzen.
5a	-	1	0.99	1000	10^{-7}	$\epsilon < \epsilon_c$
5b	-	1	1.00	1000	10	$\epsilon = \epsilon_c$
5c	-	1	1.01	1000	1000	$\epsilon > \epsilon_c$
6	-	1	1.5	1000	1000	Wir haben ϵ_c weit überschritten. Die Minimierung versagt völlig.

Es wurden in allen Fällen 800 Minimierungs-Schritte durchlaufen. Weil es sich bei allen Schritten um Eichtransformation handelt und Ω_I eichinvariant ist, haben wir stets den selben Wert Ω_I und können hierauf bezogen Ω_D angeben. In Fällen mit $\xi = 1$ spielt die Wahl von x_0 natürlich keine Rolle, dies wird durch das Minuszeichen ausgedrückt. Wir haben immer festgestellt, dass die maximal lokalisierten Wannier-Funktionen reell sind bzw. durch globale Eichtransformation reell gewählt werden können. In den Plots wurde dies getan. Die Minimierung scheint bei $\epsilon_c = 1$ instabil zu werden, für $\epsilon < .99$ haben wir immer das Minimum gefunden.

Wir wollen einige der Fälle genauer betrachten:

Fall 1: Die Eichtransformation **(II)** bewirkt eine völlige Delokalisierung der WF. Diese werden dann in **(III)** wieder lokalisiert. Abbildung 4.3 zeigt Ω_D während der Minimierung. Solange ϵ im unkritischen Bereich liegt finden wir immer eine exponentielle Abnahme von Ω_D mit der Schrittzahl N. Abbildung 4.5 zeigt die Wannier-Funktionen vor und nach der Minimierung. Es ist natürlich auch möglich, die Wannier-Funktionen nach jedem Minimierungs-Schritt aus den Referenz-Bloch-Funktionen gemäss

$$w^{(N_i)}(x) = \frac{1}{N} \sum_k \exp\left(i\phi^{(N_i)}(k)\right) \psi_k(x)$$

zu berechnen. Dies wurde getan und die Dichte ist in Abbildung 4.2 gegen x und N aufgetragen.

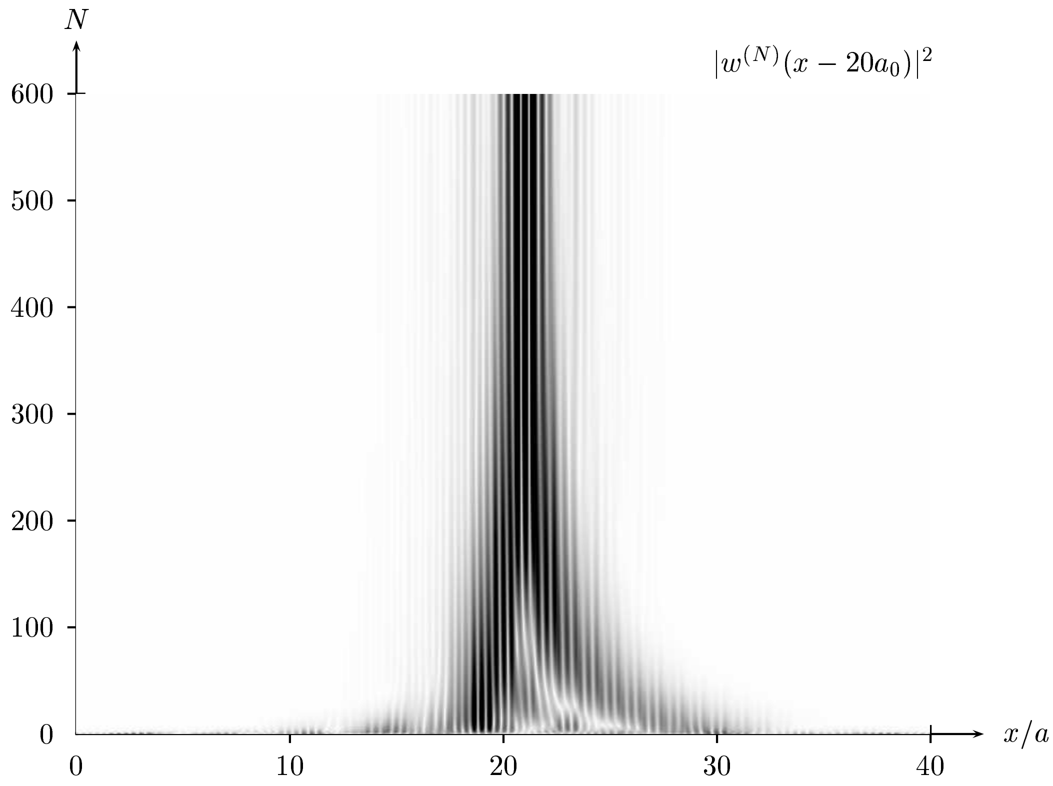


Abbildung 4.2: Dichte-Verteilung in Fall 1

Fall 2: Die Eichtransformation **(I)** wird für verschiedene Werte x_0 getestet, und **(II)** hat keine Bedeutung. Abbildung 4.6 zeigt den Fall 2a, in dem noch eine Optimierung erreicht werden kann. In Fall 2b liefert Eichtransformation **(I)** bereits (durch Zufall) optimal lokalisierte Wannier-Funktionen.

Fall 3: Die bereits optimalen Wannier-Funktionen (siehe Fall 2b) werden delokalisiert, indem die Abstiegsrichtung umgekehrt wird. Wir erhöhen in jedem Schritt Ω, bis eine maximale Delokalisierung erreicht ist. Dies sieht man sehr schön in Abbildung 4.3.

Fall 5: Wir haben Minimierungs-Versuche in der Nähe und bei ϵ_c durchgeführt. Die Abbildung 4.4 zeigt wieder Ω_D für die verschiedenen Fälle. Für $\epsilon = \epsilon_c$ läuft die Schleife auf ein konstantes Ω_D zu. Dies ist kein lokales Minimum: Wenn man sich in dem konstanten Bereich befindet und ϵ während der Prozedur auf einen unkritischen Wert setzt, dann wird Ω_D weiter minimiert. Der Gradient ist hier also nicht Null, aber die Routine "verläuft" sich.

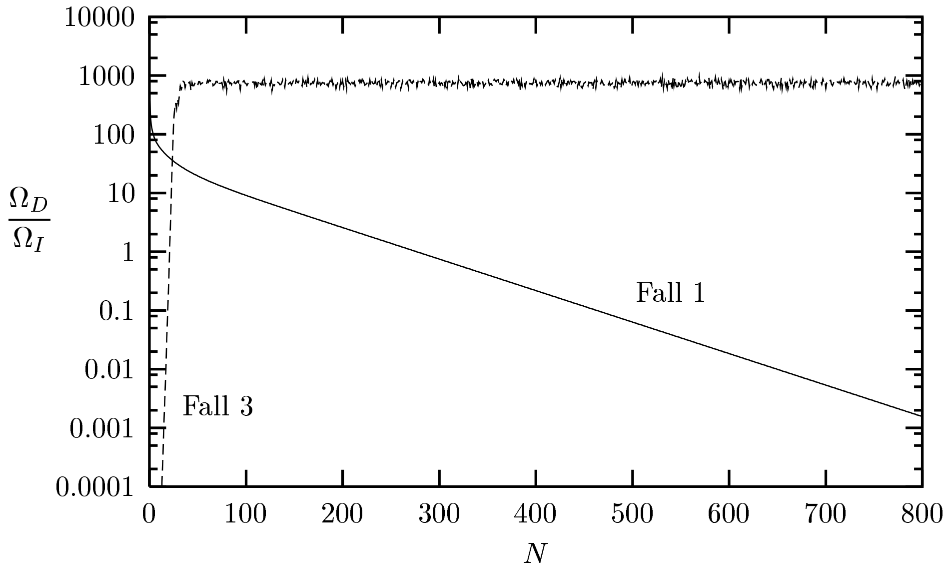


Abbildung 4.3: Streufunktional in Fall 1,3

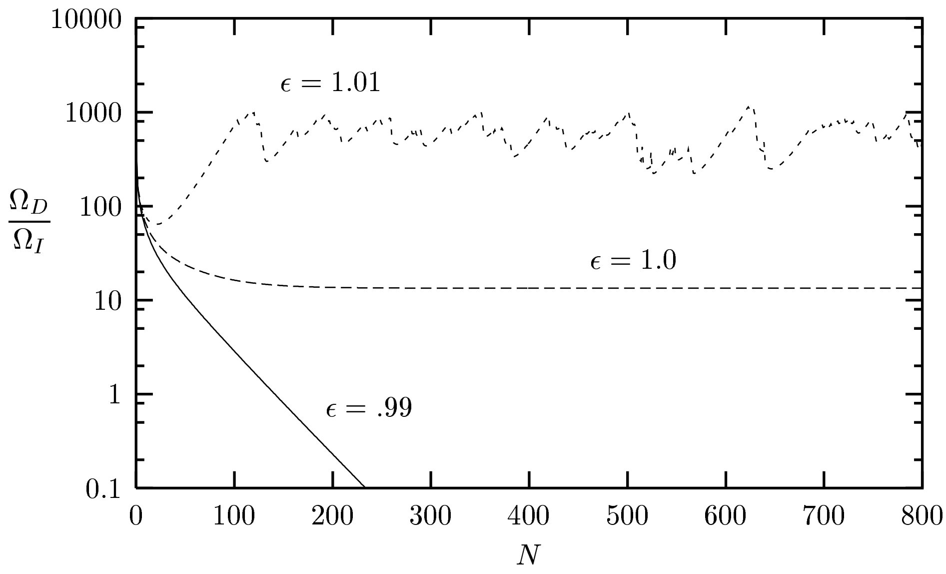


Abbildung 4.4: Streufunktional in Fall 5a-c

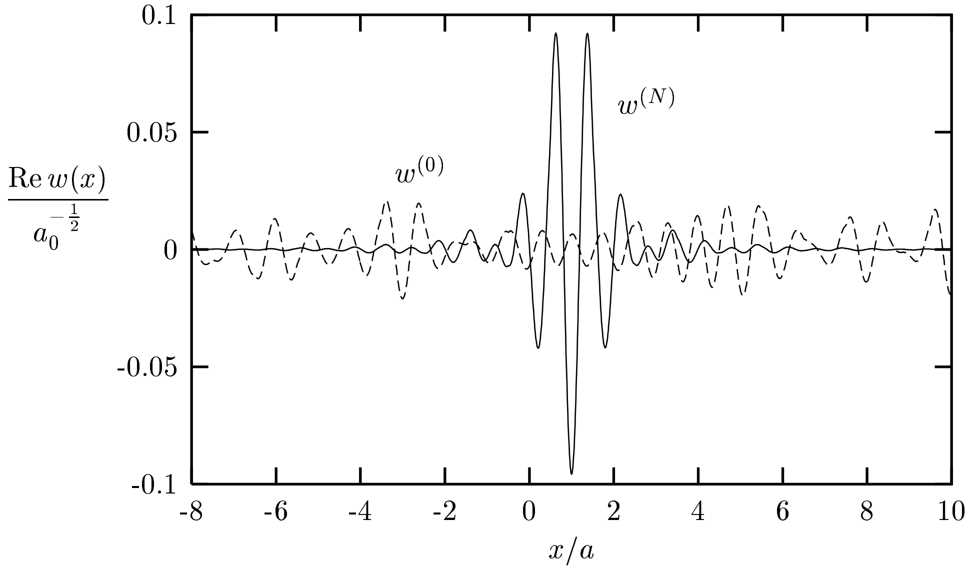


Abbildung 4.5: Wannier-Funktionen in Fall 1

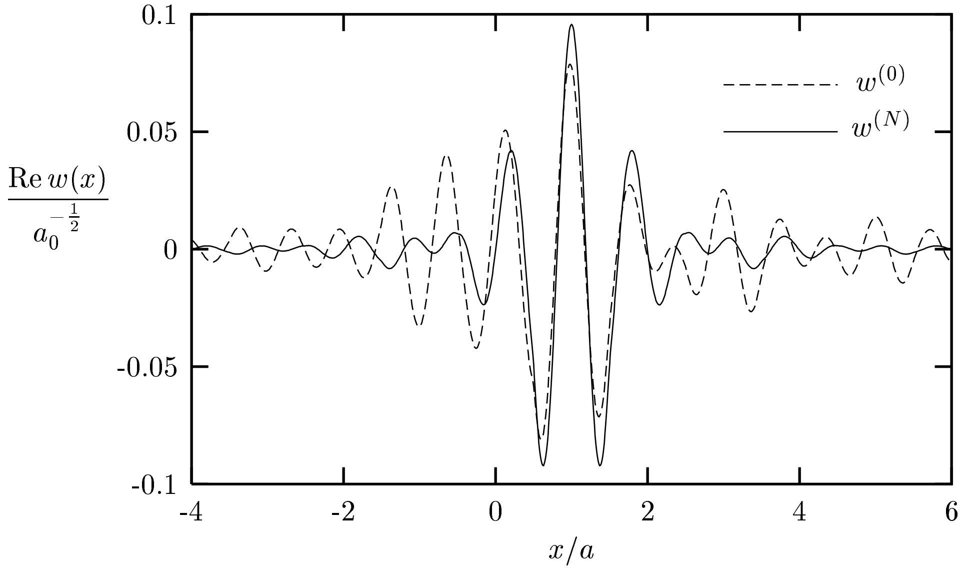


Abbildung 4.6: Wannier-Funktionen in Fall 2a

Kapitel 5

Berechnung von Matrixelementen

5.1 Matrixelemente für Einteilchen-Operatoren

Wie betrachten zunächst ganz allgemein einen Einteilchen-Operator

$$X = \sum_{i=1}^{N} X_i^{(1)} \tag{5.1}$$

wie z.B. $T + V$ in (1.1). Ist nun $\{|ni\rangle\}$ ein vollständiger Satz von Einteilchen-Zuständen im 1-Teilchen-Hilbertraum zu $X_i^{(1)}$, dann kann in $X_i^{(1)}$ zweimal die Eins eingeschoben werden:

$$X_i^{(1)} = \sum_{n,m} |ni\rangle \underbrace{\langle ni|X_i^{(1)}|mi\rangle}_{X_{nm}^{(1)}} \langle mi| = \sum_{n,m} X_{nm}^{(1)} |ni\rangle\langle mi| \tag{5.2}$$

Die $X_{nm}^{(1)}$ hängen nicht mehr von i ab, weil in Ortsdarstellung über $\mathbf{r}_i$ integriert wird. Damit ist (5.1):

$$X = \sum_{n,m} X_{nm}^{(1)} \sum_{i=1}^{N} |ni\rangle\langle mi| = \sum_{n,m} X_{nm}^{(1)} c_n^\dagger c_m \tag{5.3}$$

Der letzte Ausdruck ist der Operator X in "zweiter Quantisierung". Er hat die selbe Wirkung auf Vielteilchen-Zustände wie der mittlere Ausdruck in (5.3). Für die Matrixelemente $X_{nm}^{(1)}$ gilt:

$$X_{nm}^{(1)} = \langle ni|X_i^{(1)}|mi\rangle = \int d^3\mathbf{r}\,\psi_n^*(\mathbf{r}) X^{(1)} \psi_m(\mathbf{r}) \tag{5.4}$$

Zustände liegen in der Form (4.41) vor:[1]

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_{n\mathbf{R}_i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \qquad\qquad \psi_{n\mathbf{R}_i}(\mathbf{r}) = 0 \;\text{ für }\; |\mathbf{r}| > S \tag{5.5}$$

[1]ab hier ist i der Gitterplatz-Index.

Einsetzen von (5.5) in (5.4) liefert:

$$X_{nm}^{(1)} = \sum_{i,j} \int d^3\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{R}_i}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) X(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \tag{5.6}$$

Das Integral verwindet, für $i \neq j$, wenn man von Randüberlappungen zweier benachbarter MT-Kugeln absieht. Wir können also schreiben:

$$X_{nm}^{(1)} = \sum_{i} \int\limits_{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|<S} d^3\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{R}_i}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) X(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{R}_i}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \tag{5.7}$$

Wenn wir noch annehmen, dass der Operator $X(\mathbf{r})$ die Translationssymmetrie besitzt (also seine Wirkung in allen MT-Kugeln die selbe ist), können wir in (5.7) $X(\mathbf{r})$ durch $X(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ ersetzten, und anschließend eine Substitution $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}+\mathbf{R}_i$ durchführen. Man erhält somit:

$$X_{nm}^{(1)} = \sum_{i} X(nm;\mathbf{R}_i) \qquad X(nm;\mathbf{R}) = \int\limits_{r<S} d^3\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) X(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \tag{5.8}$$

Wir brauchen also für jeden Gitterplatz nur eine Integration über die MT-Kugel vorzunehmen. Jedes $X(nm;\mathbf{R})$ hat die Form eines Integrales über zwei Wellenfunktionen bis zum Wigner-Seitz-Radius:

$$I = \int d^3\mathbf{r}\ \psi_1^*(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) \tag{5.9}$$

Hier ist $\psi_1(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ und $\psi_2(\mathbf{r}) = X(\mathbf{r})\psi_{m\mathbf{R}}(\mathbf{r})$. Jede Funktion $\psi_{1,2}(\mathbf{r})$ liegt als[2]

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{L} R_{iL}(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \qquad i = 1,2 \tag{5.10}$$

vor. Nach Einführung sphärischer Koordinaten und unter Ausnutzung der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen bekommt man:

$$I = \sum_{L} \int dr\ r^2\ R_{1L}^*(r)\ R_{2L}(r) \tag{5.11}$$

Wenn die radialen Funktionen von der Form (3.27) sind gilt:

$$R_{iL}(r) = A_{iL}\phi_\ell(r) + B_{iL}\dot{\phi}_\ell(r) \quad , \tag{5.12}$$

Ab nun wird der Index ν an den Funktionen $\phi_{\nu\ell}$ und $\dot{\phi}_{\nu\ell}$ weggelassen. Diese Form kann dazu genutzt werden, um I sehr effektiv numerisch zu berechnen, indem man es auf die Basisfunktionen der linearen Basis $\{\phi_{\nu\ell}, \dot{\phi}_{\nu\ell}\}$ zurückführt. Diese Grundintegrale müssen für ein System dann nur einmal berechnet werden. Zudem haben

[2] ab jetzt ist i der Index an der Funktion ψ_i in (5.9)

die Basisfunktionen den Vorteil, dass sie reell sind. Einsetzten von (5.12) in (5.11) liefert:

$$\begin{aligned} I \;=\; \sum_L \Big[& \underbrace{A^*_{1L}A_{2L}}_{a_{L;00}} \underbrace{\int drr^2\phi_\ell(r)\phi_\ell(r)}_{b_{\ell;00}} + \underbrace{A^*_{1L}B_{2L}}_{a_{L;01}} \underbrace{\int drr^2\phi_\ell(r)\dot{\phi}_\ell(r)}_{b_{\ell;01}} + \\ & + \underbrace{B^*_{1L}A_{2L}}_{a_{L;10}} \underbrace{\int drr^2\dot{\phi}_\ell(r)\phi_\ell(r)}_{b_{\ell;10}} + \underbrace{B^*_{1L}B_{2L}}_{a_{L;11}} \underbrace{\int drr^2\dot{\phi}_\ell(r)\dot{\phi}_\ell(r)}_{b_{\ell;11}} \Big] \end{aligned} \tag{5.13}$$

Natürlich gilt $b_{\ell;01} = b_{\ell;10}$, es soll aber trotzdem mit dieser Indizierung der Grundintegrale gearbeitet werden, weil ein allgemeiner Formalismus entwickelt werden soll, der sich auch auf mehr als zwei Funktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ im Integranden von (5.9) anwenden lassen soll. Jetzt kann (5.13) geschrieben werden als:

$$I = \sum_L \sum_{p_1=0}^{1} \sum_{p_2=0}^{1} a_{L;p_1p_2} b_{\ell;p_1p_2} = \sum_L \sum_{p_i} a_{L;p_1p_2} b_{\ell;p_1p_2} \tag{5.14}$$

Die auf den ersten Blick vielleicht etwas komplizierte Indexschreibweise erweist sich als sehr nützlich, wenn man allgemeine Ausdrücke für a und b finden will. Es gilt nämlich

$$a_{L;p_1p_2} = [\delta_{p_1,0}A^*_{1L} + \delta_{p_1,1}B^*_{1L}]\ [\delta_{p_2,0}A_{2L} + \delta_{p_2,1}B_{2L}] \tag{5.15}$$

$$b_{\ell;p_1p_2} = \int dr\ r^2\ [\delta_{p_1,0}\phi_\ell(r) + \delta_{p_1,1}\dot{\phi}_\ell(r)]\ [\delta_{p_2,0}\phi_\ell(r) + \delta_{p_2,1}\dot{\phi}_\ell(r)] \tag{5.16}$$

Bemerkung: Die radialen Funktionen liegen an diskreten Stellen (2.56) vor. Zwischen zwei benachbarten Stützpunkten $a = r_n$ und $b = r_{n+1}$ nähern wir die Funktion als linear an. Also:

$$f(r) \approx Br + A \qquad \text{wobei:}\ B = \frac{f(b) - f(a)}{b - a}\ , \quad A = f(a) - aB \tag{5.17}$$

Damit erhalten wir (es gilt: $\ln b - \ln a = \ln r_{n+1} - \ln r_n = \delta_x$):

$$\begin{aligned} \int_a^b dr\ r^m\ f(r) \approx A & \begin{cases} \frac{1}{m+1}\left(b^{m+1} - a^{m+1}\right) & m \neq -1 \\ \delta_x & m = -1 \end{cases} \\ + B & \begin{cases} \frac{1}{m+2}\left(b^{m+2} - a^{m+2}\right) & m \neq -2 \\ \delta_x & m = -2 \end{cases} \end{aligned} \tag{5.18}$$

Wir können nun (5.16) als Summe von Ausdrücken (5.18) schreiben. Dabei macht es sich bezahlt, dass wir S als Stützpunkt gewählt haben.

5.2 Matrixelemente für Zweiteilchen-Operatoren

Wie betrachten zunächst wieder ganz allgemein einen Zweiteilchen-Operator

$$X = \sum_{i,j=1}^{N} X_{ij}^{(2)} \tag{5.19}$$

wie z.B. W in (1.1). Ist nun wider $\{|ni\rangle\}$ ein vollständiger Satz von Einteilchen-Zuständen (im 1-Teilchen-Hilbertraum zu $X_i^{(1)}$), dann kann jetzt viermal die Eins eingeschoben werden und analog zu (5.2) ergibt sich:

$$X_{ij}^{(2)} = \sum_{n,m,k,\ell} \underbrace{\langle ni|\langle mj|X_{ij}^{(2)}|kj\rangle|\ell i\rangle}_{X_{nm,k\ell}^{(2)}} |ni\rangle|mj\rangle\langle kj|\langle \ell i| \tag{5.20}$$

Wieder ist $X_{nm,k\ell}^{(2)}$ unabhängig von i und j weil in Ortsdarstellung über $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{r}_j$ integriert wird. Und Einsetzen in (5.19) liefert:

$$X = \sum_{n,m,k,\ell} X_{nm,k\ell}^{(2)} \sum_{i,j=1}^{N} |ni\rangle|mj\rangle\langle kj|\langle \ell i| = \sum_{n,m,k,\ell} X_{nm,k\ell}^{(2)} c_n^\dagger c_m^\dagger c_k c_\ell \tag{5.21}$$

Dieser Wechselwirkungs-Operator wird gerne in Feynman-Diagrammen interpretiert: Die Zustände k, ℓ werden über die Wechselwirkung in die Zustände n, m gestreut.

In unserem Fall ist der Zweiteilchen-Operator natürlich die Coulomb-Wechselwirkung W und für die Matrixelemente gilt:

$$u_{n_1 n_2, n_3 n_4} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}'\ \psi_{n_1}^*(\mathbf{r})\psi_{n_2}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_{n_3}(\mathbf{r}')\psi_{n_4}(\mathbf{r}) \tag{5.22}$$

Die Wellenfunktion liegt wieder in der Form (5.5) vor. Es ergibt sich somit analog zu (5.8):

$$u_{n_1 n_2, n_3 n_4} = \sum_{i,j} u(n_1 n_2, n_3 n_4; \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \tag{5.23}$$

mit

$$u(n_1 n_2, n_3 n_4; \mathbf{R}, \mathbf{R}') = \tag{5.24}$$

$$= \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'\ \psi_{n_1\mathbf{R}}^*(\mathbf{r})\psi_{n_2\mathbf{R}'}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'+\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} \psi_{n_3\mathbf{R}'}(\mathbf{r}')\psi_{n_4\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

Weil der Integrand in (5.24) für $r > S$ oder $r' > S$ verschwindet handelt es sich nur noch um ein Doppelintegral in einer MT-Kugel. Die Ausdrücke $u(n_1 n_2, n_3 n_4; \mathbf{R}, \mathbf{R})$, also mit $\mathbf{R}' = \mathbf{R}$, sind von der Form

$$I = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'\ \psi_1^*(\mathbf{r})\psi_2^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_3(\mathbf{r}')\psi_4(\mathbf{r}) \quad . \tag{5.25}$$

Mit der Entwicklung (5.10) erhält man:

$$
\begin{aligned}
I &= \sum_{L_1,L_2,L_3,L_4} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \; R^*_{1L_1}(r) R^*_{2L_2}(r') R_{3L_3}(r') R_{4L_4}(r) \times \\
&\qquad \times Y^*_{L1}(\hat{\mathbf{r}}) Y^*_{L2}(\hat{\mathbf{r}}') Y_{L3}(\hat{\mathbf{r}}') Y_{L4}(\hat{\mathbf{r}}') \; \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}
\end{aligned}
\tag{5.26}
$$

Der letzte Term hängt von allen 6 Koordinaten ab. Er kann aber nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden:[3]

$$
\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}') Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \qquad r_{\gtrless} := \begin{cases} r & : r \gtrless r' \\ r' & : r' \gtrless r \end{cases}
\tag{5.27}
$$

Hiermit ist eine Abspaltung der Winkelkoordinaten in (5.26) möglich. Einsetzen von (5.27) in (5.26) liefert:

$$
\begin{aligned}
I &= 4\pi \sum_{L_i} \sum_{\ell} \frac{1}{2\ell+1} \int dr r^2 R^*_{1L_1}(r) R_{4L_4}(r) \times \\
&\qquad \times \int dr' r'^2 R^*_{2L_2}(r') R_{3L_3}(r') \frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} C_{L_4L_1L} \; C_{L_2L_3L}
\end{aligned}
\tag{5.28}
$$

Hier wurden die Gaunt Koeffizienten (siehe Anhang B) verwendet. Wir definieren:

$$
\begin{aligned}
C_{\ell;L_1L_2L_3L_4} &:= \sum_{m=-\ell}^{\ell} C_{L_4L_1L} \; C_{L_2L_3L} \\
&= \delta_{m_1-m_4,m_3-m_2} \frac{2\ell+1}{4\pi} \; c^\ell(L_1L_4) \; c^\ell(L_3L_2)
\end{aligned}
\tag{5.29}
$$

und

$$
I_{\ell;L_1L_2L_3L_4} := \int dr r^2 R^*_{1L_1}(r) R_{4L_4}(r) \int dr' r'^2 R^*_{2L_2}(r') R_{3L_3}(r') \frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}}
\tag{5.30}
$$

Hiermit kann unser gesuchtes Integral einfach geschrieben werden als:

$$
I = 4\pi \sum_{\ell,L_i} \frac{1}{2\ell+1} \; C_{\ell;L_1L_2L_3L_4} \; I_{\ell;L_1L_2L_3L_4}
\tag{5.31}
$$

Nun besteht die Aufgabe nur noch darin, den Term $I_{\ell;L_1L_2L_3L_4}$ zu berechnen. Hierfür soll der Formalismus aus dem vorigen Abschnitt benutzt werden. Man findet analog zu vorhin:

$$
I_{\ell;L_1L_2L_3L_4} = \sum_{p_i} a_{L_1L_2L_3L_4;p_1p_2p_3p_4} \; b_{\ell;\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4;p_1p_2p_3p_4}
\tag{5.32}
$$

[3] siehe [20] Gl.(3.70)

mit

$$a_{L_1L_2L_3L_4;p_1p_2p_3p_4} = \prod_{i=1}^{2}[\delta_{p_i,0}A^*_{iL_i} + \delta_{p_i,1}B^*_{iL_i}] \times \prod_{i=3}^{4}[\delta_{p_i,0}A_{iL_i} + \delta_{p_i,1}B_{iL_i}] \quad (5.33)$$

und den Grundintegralen

$$\begin{aligned} &b_{\ell;\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4;p_1p_2p_3p_4} = \\ &= \int dr\ r^2[\delta_{p_1,0}\phi_{\ell_1}(r) + \delta_{p_1,1}\dot\phi_{\ell_1}(r)][\delta_{p_4,0}\phi_{\ell_4}(r) + \delta_{p_4,1}\dot\phi_{\ell_4}(r)] \times \\ &\times \int dr'\ r'^2[\delta_{p_2,0}\phi_{\ell_2}(r') + \delta_{p_2,1}\dot\phi_{\ell_2}(r')][\delta_{p_3,0}\phi_{\ell_3}(r') + \delta_{p_3,1}\dot\phi_{\ell_3}(r')]\frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} \end{aligned} \quad (5.34)$$

Zum Beispiel ist:

$$b_{\ell;\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4;1011} = \int dr\ r^2\dot\phi_{\ell_1}(r)\dot\phi_{\ell_4}(r) \int dr'\ r'^2\phi_{\ell_2}(r')\dot\phi_{\ell_3}(r')\frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} \quad (5.35)$$

Jedes dieser Integrale ist also von der Form:

$$\int_0^S dr\ r^2 f_1(r)f_4(r) \int_0^S dr'\ r'^2 f_2(r')f_3(r')\frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} \qquad f_i(r) \in \mathbb{R} \quad (5.36)$$

Hier sind die f_i völlig verschiedene Funktionen. Das Integral wird sich aber nicht ändern, wenn f_1 mit f_4, oder f_2 mit f_3 vertauscht werden. Ausserdem wird sich nichts ändern, wenn gleichzeit f_1 mit f_2, und f_3 mit f_4 vertauscht werden (da r und r' "Dummy-Variable" sind). Wenn wir (5.34) mit dem gemeinsamen Index $n_i = \{\ell_i, p_i\}$ schreiben, dann gilt:

$$\begin{aligned} &b_{\ell;n_1n_2n_3n_4} = b_{\ell;n_4n_2n_3n_1} = b_{\ell;n_1n_3n_2n_4} = b_{\ell;n_4n_3n_2n_1} = \\ &= b_{\ell;n_2n_1n_4n_3} = b_{\ell;n_2n_4n_1n_3} = b_{\ell;n_3n_1n_4n_2} = b_{\ell;n_3n_4n_1n_2} \end{aligned} \quad (5.37)$$

Der letzte Term in (5.36) enthält Fallunterscheidungen (5.27). Wir können das r' Integral in zwei Integrale (von 0 bis r und von r bis S) aufteilen und erhalten für (5.36):

$$\begin{aligned} &\int_0^S dr\ r^{-\ell+1} f_1(r)f_4(r) \int_0^r dr'\ r'^{\ell+2} f_2(r')f_3(r') + \\ &+ \int_0^S dr\ r^{\ell+2} f_1(r)f_4(r) \int_r^S dr'\ r'^{-\ell+1} f_2(r')f_3(r') \end{aligned}$$

Wir können diesen Ausdruck mit (5.18) berechnen. Dabei wird aber durch die unterschiedliche Behandlung der r und r' Integration die Symmetrie bezüglich der

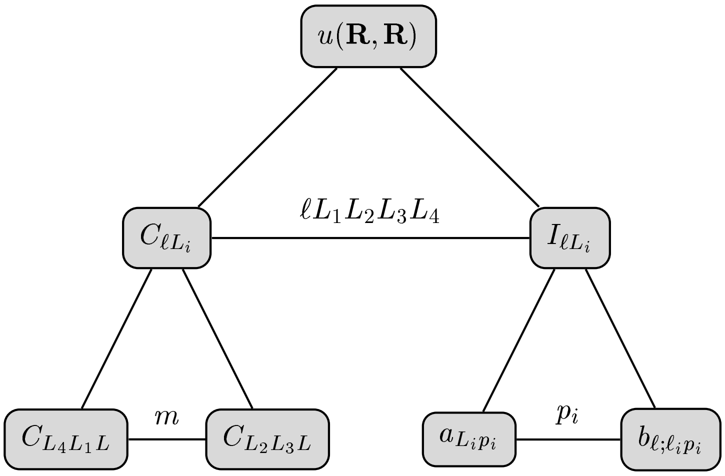


Abbildung 5.1: Zerlegung des Integrals

gleichzeitigen Vertauschung von f_1 mit f_2 und f_3 mit f_4 gebrochen. In der Praxis berechnen wir beide Varianten und mitteln anschliessend, damit die Symmetrie wieder hergestellt ist.

Wir wollen nun einige numerische Betrachtungen anstellen. Hierfür soll der wichtigste Fall in dem s, p, d und f-Orbitale in der Entwicklung der Wellenfunktion mitgenommen werden dienen. Die Glieder der ℓ-Summe in (5.27) veschwinden dann für $\ell > 6$. Es reicht also, diese Summe bis $\ell = 6$ gehen zu lassen. Unter Beachtung der Symmetrie (5.37) gibt es dann $7 \cdot 36^2 = 9072$ Grundintegrale, die nur einmal berechnet werden müssen. Die Summen in (5.28) gehen über $7 \cdot 16^4 = 458752$ Glieder! Nun ist es allerdings so, dass von den 458752 Koeffizienten (5.29) die meisten verschwinden; nur 6778 sind von Null verschieden. Nur für diese 6778 Kombinationen der Indizes $\ell; L_1 L_2 L_3 L_4$ müssen die Koeffizienten (5.32) berechnet werden. Dabei geht die Summe in (5.32) stets über $2^4 = 16$ Glieder. Und jedes dieser Glieder besteht aus einem Produkt von 5 Zahlen. Dies sind die 4 Zahlen aus (5.33) und die schon vorher berechneten Zahlen (5.34). Um einen Koeffizienten (5.32) zu berechnen sind also 64 Multiplikationen nötig. Daraus folgt, dass $6778 \cdot 64 = 433792$ Multiplikationen notwendig sind um ein Integral I zu berechnen. Das hört sich nach einem großen Aufwand an, ist aber garnicht so schlimm, wenn man bedenkt, dass ohne diesen Formalismus 6778 Integrationen notwendig wären; und eine Integrationen benötigt weit aus mehr als nur 64 Multiplikationen.

Abbildung 5.1 zeigt noch einmal im Überblick die Zerlegung des Coulomb-Integrals, dabei sind die horizontalen Linien als Summation über die angegebenen Indices zu verstehen.

Bis jetzt haben wir nur die diagonalen Anteile $u(n_1n_2, n_3n_4; \mathbf{R}, \mathbf{R})$ in (5.23) betrachtet. Für die nicht-diagonalen Anteile ändert sich die Entwicklung (5.27) zu[4]

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'+\mathbf{A}|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}') Y_L(\mathbf{r}+\mathbf{A}) \ , \quad \mathbf{A} = \mathbf{R}-\mathbf{R}' \neq 0 \tag{5.38}$$

mit der Konsequenz, dass in (5.28) keine Gaunt Koeffizienten mehr auftauchen. Anteile $u(n_1n_2, n_3n_4; \mathbf{R}, \mathbf{R}')$ mit $|\mathbf{R}-\mathbf{R}'| \gg S$ wollen wir aber trotzdem abschätzen. Dann gilt in (5.24) nämlich:

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \ll |\mathbf{R}-\mathbf{R}'| \qquad \Rightarrow \qquad |\mathbf{r}-\mathbf{r}'+\mathbf{R}-\mathbf{R}'| \approx |\mathbf{R}-\mathbf{R}'| \tag{5.39}$$

Damit ist der Wechselwirkungterm näherungsweise keine Funktion von $\mathbf{r}$ und $\mathbf{r}'$, und das Integral (5.24) vereinfacht sich erheblich:

$$u(n_1n_2, n_3n_4; \mathbf{R}, \mathbf{R}') \approx \tag{5.40}$$

$$\approx \frac{e^2}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} \int d^3\mathbf{r} \psi^*_{n_1\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \psi_{n_4\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \int d^3\mathbf{r}' \psi^*_{n_2\mathbf{R}'}(\mathbf{r}') \psi_{n_3\mathbf{R}'}(\mathbf{r}')$$

Dies ist nur noch ein Produkt aus zwei einfachen Integralen der Form (5.9).

[4] mit der entsprechenden Definition für $r_{\gtrless}$

Kapitel 6

Diskussion und Ergebnisse

Es wurden Berechnungen nach den hier beschriebenen Verfahren durchgeführt. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Algorithmen wurden in `C++` programmiert. Für die LDA-Schleife existiert ein `fortran`-Program, das ursprünglich von Niels E. Christensen programmiert wurde. Alle Programme laufen auf einem Linux-PC.

6.1 Test-Material

Als Material wurde hierbei aus verschiedenen Gründen Kupfer gewählt. Zum einen ist die Kristall-Struktur die einfache (und geschlossene) FCC-Struktur, und somit sind LMTO-Rechnungen für Kupfer recht einfach. Zum anderen gehört Kupfer noch zu den $3d$-Übergangsmetallen und hier spielen lokalisierte Zustände in schmalen Bändern eine wichtige Rolle. Ziel soll es ja sein, für diese schmalen Bänder eine Abschätzung für das Hubbard-U zu geben.

Die Kristall-Struktur ist also FCC, mit der Gitterkonstante $a = 3.614\text{Å}$ und die Kernladungszahl von Kupfer ist $Z = 29$.[1] Dies sind alle Daten, die für eine ab-initio Rechnung nötig sind. Die Rechnung beginnt mit einer "frozen-core" - Berechnung der atomaren Ladungsdichten: In einer effektiven Einteilchen-Näherung wird das *Atom* in einer selbstkonsistenten LDA-Rechnung berechnet. Es ist klar, dass sich an den tieferliegenden Schalen beim Übergang zum Festkörper nichts ändern wird, weil die Elektronen mit solch geringer kinetischer Energie praktisch keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Nachbaratomen haben. Daher werden die für das Atom gefundenen Elektronendichten dieser Core-Elektronen in der selbstkonsistenten LDA-Rechnung für den Festkörper unverändert ("eingefroren") gelassen. Daher der Name "frozen-core". Die (atomare) Elektronenkonfiguration von Kupfer ist:

$$[\mathrm{Ar}]\ 3d^{10}4s^1 = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$$

Wir betrachten die Elektronenkonfiguration des Argon als Core, also haben wir 18 Core-Elektronen und 11 Band-Elektronen. Die 11 Band-Elektronen befinden sich

[1] siehe [3]

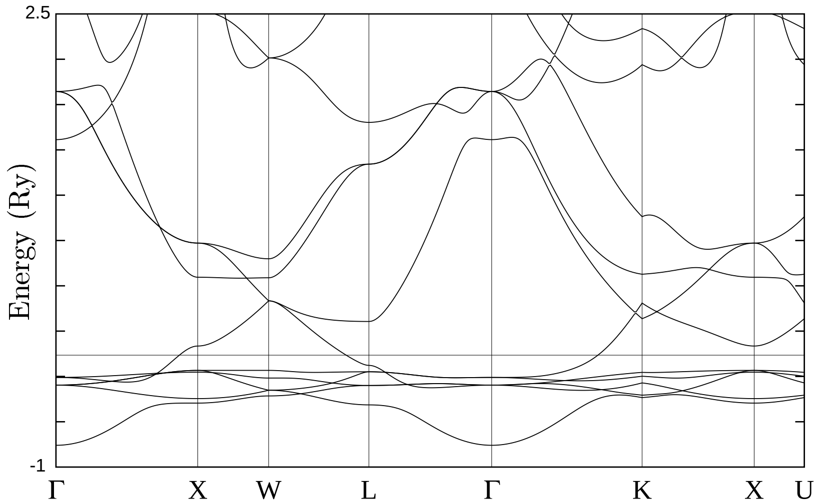


Abbildung 6.1: Bandstruktur von Kupfer

natürlich nicht in reinen $3d$ oder $4s$ Orbitalen, sondern z.B. in $3d$-artigen Bändern, wie die Analyse des Band-Problems schon gezeigt hat. Erst in die Berechnung dieser Bänder gehen die Kristall-Struktur und die Gitterkonstante ein. Das Ergebnis der Bandstruktur-Rechnung mit Hilfe der LMTO-Methode ist in Abbildung 6.1 zu sehen.[2] Leider ist in dieser Abbildung der ℓ-Anteil der Zustände nicht abzulesen.[3] Es zeigt sich, dass das unterste Band um den Γ-Punkt einen hohen $(4)s$-Anteil hat. Die 5 nahe beieinander liegenden Bänder unterhalb der Fermi-Energie (durchgezogene Linie) haben $(3)d$-Charakter. Weil Kupfer keinen Bandmagnetismus aufweist, wurde der Spin in der Bandstruktur-Rechnung nicht berücksichtigt. Jedes Band kann also mit 2 Elektronen besetzt werden, was qualitativ die Lage der Fermi-Energie erklärt. Im Anhang C.5 sind die Standard-Parameter von Kupfer angegeben, die wir aus unserer Rechnung erhalten haben.[4]

[2] vgl. [1] Fig. 4.8.1.

[3] Es wurden farbige Bandstruktur-Plots erzeugt, in denen die Grundfarben den ℓ-Anteil der Zustände anzeigen. Diese stellt der Verfasser dieser Arbeit gerne zur Verfügung.

[4] Diese weichen kaum von den in [9] angegebenen ab.

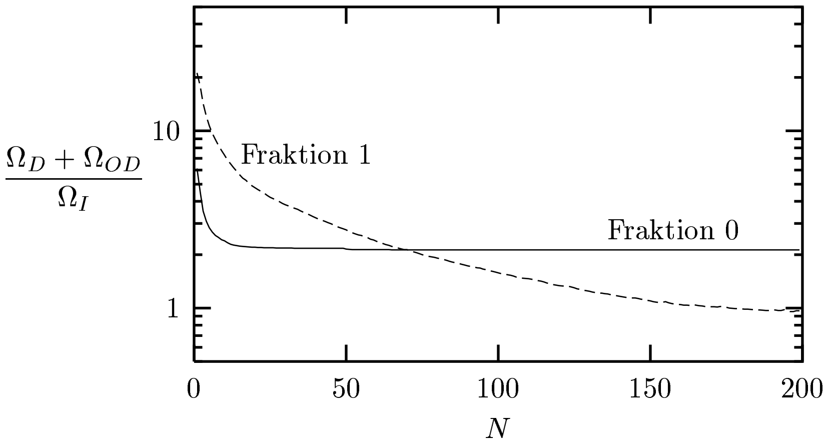


Abbildung 6.2: Streufunktional für Fraktion 0,1

6.2 Lokalisierung der Wannier-Funktionen

Wir haben die Wannier-Funktionen, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, berechnet, dabei wurde ein **k**-Raum Untergitter mit 500 Punkten in der BZ verwendet. In (2.54) wurden s, p, d, f-Orbitale mitgenommen. Wir haben also 16 Bänder. Da in Kupfer alle Bänder miteinander verbunden sind, müsste man im Grunde alle Bänder in eine Fraktion (und somit in das Streufunktional (4.9) aufnehmen), was aber sehr aufwendig wäre, weil die Referenz-Matrizen (4.35) dann sehr groß würden. Daher wollen wir, obwohl die Bänder verbunden sind, Fraktionen bilden:

Fraktion	0	1	2	3	4	...	11
Bänder	0	1-5	6	7	8	...	15

Die Fraktion 0 enthält das unterste (s-artige) Band. Die Fraktion 1 enthält die 5 $3d$-Bänder. Alle weiteren Fraktionen bestehen nur aus einem Band. Unsere Aufmerksamkeit liegt natürlich bei der Fraktion 1. Für jede Fraktion wird: (i) der Ausdruck (4.35) gemäss (4.47) berechnet, (ii) die Minimierungs-Schleife durchlaufen und (iii) eine Eichtransformation (4.38) vorgenommen. Ansonsten verläuft die Berechnung wie in Abschnitt 4.4 beschrieben. Dies liefert uns die Wannier-Funktionen in der Form (4.46). Für die Minimierung-Läufe der verschiedenen Fraktionen können wir uns analog zu Abbildung 4.3 den Verlauf von Ω betrachten.[5]

Für die übrigen Fraktionen hatten wir ähnlichen Verläufe wie für die 0. Fraktion. Nur in Fraktion 1 ist natürlich $\Omega_{OD} \neq 0$. Die Fraktion 1 benötigt wesentlich mehr

[5] ϵ wurde natürlich auf einen kleinen (unkritischen) Wert gesetzt und es wurden 200 Iterationen durchgeführt.

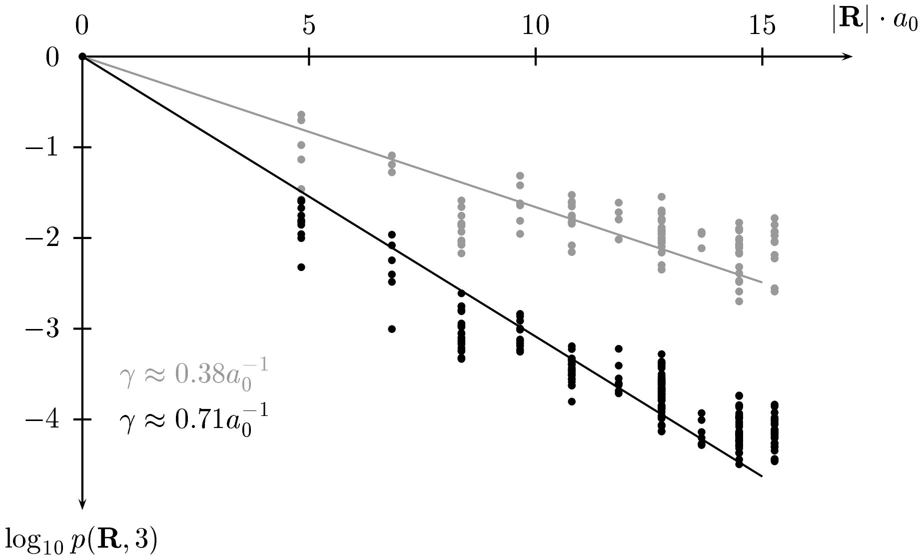


Abbildung 6.3: Lokalisierung der Wannier-Funktionen

Läufe um zum Minimum zu kommen. Dies ist aber auch nicht verwunderlich, weil es sich hier um eine Fraktion mit mehreren Bändern handelt, die einen größeren Raum von Eichtransformation hat. An Abbildung 6.2 erkennen wir auch, dass in drei Dimensionen für das Minimum $\Omega_{OD} + \Omega_D > 0$ gilt.

Wir betrachten nun die Lokalisierung der Wannier-Funktionen zum Gitterplatz $\mathbf{0}$. Hierzu sehen wir uns die Beiträge aus allen MT-Kugeln an. Ist $|\mathbf{0}j\rangle$ bei $\mathbf{0}$ lokalisiert wird natürlich der Beitrag aus der MT-Kugel bei $\mathbf{0}$ am größten sein. Zu diesem Zweck betrachten wir (vgl.(4.46))

$$p(\mathbf{R}, j) := \int d^3\mathbf{r} \; w^*_{j,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \; w_{j,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad , \tag{6.1}$$

den Anteil der Wannier-Funktionen zum Gitterplatz $\mathbf{0}$ aus der MT-Kugel bei $\mathbf{R}$. Man bekommt einen sehr guten Eindruck der Lokalisierung, wenn man (für alle $\mathbf{R}$) $p(\mathbf{R}, j)$ gegen $|\mathbf{R}|$ aufträgt. Dies wurde in Abbildung 6.3 für $j = 3$ vor und nach der Minimierungs-Schleife getan. Die Normierung wurde so gewählt, dass gerade $p(\mathbf{0}, j) = 1$ ist. Man erkennt, dass die nach (4.40) präparierten Wannier-Funktionen (grau) noch nicht optimal lokalisiert sind. Der Abfall ist hier exponentiell $\exp(-\gamma r)$ mit $\gamma \approx 0.38 a_0^{-1}$. Der Abfallkoeffizient konnte durch die Minimierungs-Prozedur auf $\gamma \approx 0.71 a_0^{-1}$ erhöht werden (schwarze Linie). Schaut man sich die entsprechenden Abbildungen für Bänder anderer Fraktionen an, so sieht man, dass die Minimierungs-Prozedur hier kaum etwas bringt. Die zusätzliche (Eich-) Freiheit Bänder untereinander zu permutieren (also (4.8)) scheint wichtig zu sein.

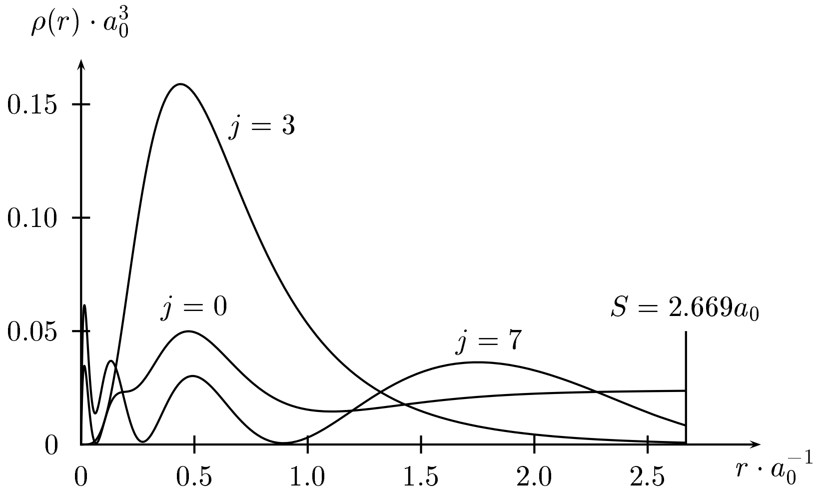


Abbildung 6.4: Lokalisierung innerhalb $r < S$

Wir können auch direkt danach fragen, wie groß der Anteil der Wannier-Funktion in einer bestimmten Anzahl von Muffin-Tins um den Ursprung ist. Hierzu betrachten wir

$$\langle j|j'\rangle_M = \sum_{|\mathbf{R}|<R_M} \int d^3\mathbf{r}\ w^*_{j,\mathbf{R}}(\mathbf{r})\ w_{j',\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad , \tag{6.2}$$

wobei die **R**-Summe nur bis zu einer bestimmten Schale M geht. Unser System ist im realen Raum periodisch wegen des diskreten **k**-Untergitters. Wir haben 500 Gitterpunkt im realen Raum. Es wird als Näherung nur eine etwa äquivalente Anzahl von Schalen betrachtet. Dies ist auch gerechtfertigt, wenn wir mit lokalisierten Wannier-Funktionen arbeiten, die für große $\mathbf{R}_i$ sehr klein sind. In der FCC-Struktur haben alle Schalen bis zur 17. gerade 459 Gitterpunkte. Unser System soll daher 17 Schalen haben. Die Normierung lautet also gerade $\langle j|j\rangle_{17} = 1$. Wir fanden:

M	0	1	2	3	4	5	10	15	17
$\langle 3\|3\rangle_M$	.763	.917	.942	.961	.970	.977	.990	.997	1.0

Der weit größte Anteil befindet sich also in der **0**-MT-Kugel. Vor der Optimierung lag der Anteil aus der **0**-MT-Kugel nur bei 15.3%.

Wir wollen uns noch die radial gemittelte Dichteverteilung in der MT-Kugel um **0** für verschiedene Bänder der optimal lokalisierten Wannier-Funktionen anschauen. Dies ist in Abbildung 6.4 zu erkennen.

Ein weiteres Maß für die Lokalisierung von Zuständen ist die Inverse-Participation-Number (IPN):

$$P^{-1} := \int d^3\mathbf{r}|\psi(\mathbf{r})|^4$$

Im Anhang C.1 ist die Berechnung dieser Größe beschrieben. Aus der Definition geht hervor, dass es sich um ein Maß für das Raumgebiet handelt, in dem die Amplitude der Wellenfunktion stark von Null abweicht. Die IPN gibt auch ein grobes Maß für den durchschnittlichen Radius R eines Zustandes an:[6] $R = P^{\frac{1}{3}}$

Für die in Abbildung 6.4 auftretenden Zustände lässt sich die IPN und somit R berechnen. Für den lokalisierten Zustand mit $j = 3$ erhält man $R = 1.529a_0$ (siehe unten), was einer intuitiven Abschätzung des Kurvenverlaufs entspricht. Für die anderen beiden Kurven ergibt sich ein Wert von R, der größer als der Wigner-Seitz Radius S ist, d.h. diese Zustände sind weniger gut lokalisiert. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse der Berechnung der IPN:

j	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$P_j^{-1}a_0^3$	0.038	0.213	0.255	0.280	0.212	0.086	0.043	0.031	0.029
R_j/a_0	2.974	1.675	1.578	1.529	1.677	2.265	2.863	3.187	3.241

6.3 Einteilchen-Hamilton in Wannier-Basis

Wir betrachten den Einteilchen-Hamiltonian bezüglich der Wannier-Basis:

$$H = \sum_{\mathbf{R}'j'} \sum_{\mathbf{R}j} |\mathbf{R}'j'\rangle\langle\mathbf{R}'j'|H|\mathbf{R}j\rangle\langle\mathbf{R}j| \tag{6.3}$$

Weil der Hamiltonian die Translationsinvariantz des Gitters besitzt, also $H(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r}+\mathbf{R})$, hängen die Matrixelemente in (6.3) nur von der Differenz $\mathbf{R}' - \mathbf{R}$ ab. Wir definieren daher:

$$t_{\mathbf{R}j} = \langle\mathbf{R}j|H|\mathbf{0}j\rangle \tag{6.4}$$

Einsetzten von (4.1,4.10) liefert:

$$\begin{aligned} t_{\mathbf{R}j} &= \frac{1}{N^2}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\langle\psi_{j\mathbf{k}}|H|\psi_{j\mathbf{k}'}\rangle \\ &= \frac{1}{N^2}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\langle\psi_{j\mathbf{k}}|E_j(\mathbf{k}')|\psi_{j\mathbf{k}'}\rangle \\ &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}E_j(\mathbf{k}) \qquad \text{wegen} \quad \langle\psi_{j\mathbf{k}}|\psi_{j\mathbf{k}'}\rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \end{aligned} \tag{6.5}$$

Wegen der Orthogonalität der Blochfunktionen tauchen keine Elemente der Form $\langle\psi_{j\mathbf{k}}|\psi_{j\mathbf{k}'}\rangle$ für $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ auf. Und es ist $\langle\psi_{j\mathbf{k}}|\psi_{j\mathbf{k}}\rangle = 1$, egal welche Phasen die Blochfunktionen tragen. Daher wird eine Eichtransformation von Typ (4.7) keine Auswirkung auf die $t_{\mathbf{R}j}$ haben. Wir können auch sagen, dass die $t_{\mathbf{R}j}$ eichinvariant sind.

[6] vgl. [22]

Das ist auch klar, weil die $t_{\mathbf{R}j}$ gerade die Fourier-Koeffizienten der Entwicklung der Bandstruktur nach ebenen Wellen $e^{-i\mathbf{kR}}$ sind[7]

$$E_j(\mathbf{k}) = \langle\psi_{j\mathbf{k}}|H|\psi_{j\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{kR}} t_{\mathbf{R}j} \quad , \tag{6.6}$$

und die Bandstruktur ist offensichtlich eichinvariant. Es ist klar, dass eine Fourier-Entwicklung (6.6) immer möglich ist, weil $E_j(\mathbf{k})$ nach (1.20) periodisch im $\mathbf{k}$-Raum ist. Wenn die Bänder sich nur schwach in $\mathbf{k}$ ändern, werden die $t_{\mathbf{R}j}$ für große $\mathbf{R}$ schnell abfallen. Stellen wir uns hierzu denn Fall vor, dass die Elektronen stark an die Atome gebunden sind: Die Bänder sind schmal und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron zu einem anderen Atom "hüpft" ist klein. Im Sinne von (6.6) bedeutet dies, dass $E_j(\mathbf{k})$ kaum von $\mathbf{k}$ abhängt und $t_{\mathbf{R}j}$ sehr schnell (mit $\mathbf{R}$) abfällt. Man kann dann alle $t_{\mathbf{R}j}$ ab einer bestimmten Schale vernachlässigen. Dies ist die Tight-Binding-Näherung.[8] Der Name Tight-Binding-Näherung rührt daher, dass die Näherung im Grenzfall starker Bindungen immer genauer wird. Im atomaren Grenzfall wird die Tight-Binding-Näherung sogar exakt, weil hier nur noch $t_{\mathbf{0}j}$ von Null verschieden ist. (Im atomaren Grenzfall hat jedes Band nur noch eine Energie weil die Elektronen nicht mehr "hüpfen" können.)

Bemerkung: Wenn sich in der Bänder schneiden, also Entartungen in $E_j(\mathbf{k})$ auftreten, werden wegen $E_j(\mathbf{k}) \le E_{j+1}(\mathbf{k})$ die $t_{\mathbf{R}j}$ nur schwach abfallen.

Die $t_{\mathbf{R}j}$ können aus zwei verschiedene Arten berechnet werden:

1. Methode

Direkt aus der Bandstruktur mit Hilfe von (6.5). Diese Methode ist sehr einfach und genau. Die Wellenfunktionen müssen nicht beachtet werden: Hier kann ein sehr feines $\mathbf{k}$-Untergitter verwendet werden. Wir haben 60^3 Punkte verwendet. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abbildung 6.5 zu sehen.

Wegen (3.7) gilt für die $t_{\mathbf{R}j}$ die Symmetriebeziehung:[9]

$$t_{\alpha\mathbf{R}j} = t_{\mathbf{R}j} \qquad \forall \ \alpha \in K \tag{6.7}$$

Dies hat zur Folge, dass in den ersten 8 Schalen die $t_{\mathbf{R}j}$ nur von $|\mathbf{R}|$ anhängen. Ab der 9. Schale hängt $t_{\mathbf{R}j}$ nicht nur von $|\mathbf{R}|$ ab, weil die Schalen in Sterne zerfallen können. Für alle $\mathbf{R}$ eines Sterns haben die $t_{\mathbf{R}j}$ den selben Wert. Dies ist gerade die Aussage von (6.7).

Mit Hilfe der errechneten $t_{\mathbf{R}j}$ können wir uns jetzt die Bandstruktur in Tight-Binding-Näherung ansehen. Wir berechnen also (6.6) und vernachlässigen alle $t_{\mathbf{R}j}$

[7] Hier wurde (1.18,4.2,6.4) verwendet.

[8] Im einfachsten Tight-Binding-Modell werden nur die $t_{\mathbf{R}j}$ für nächste-nachbar Gitterplätze berücksichtigt. Dies führt in der FCC-Struktur explizit auf die Bandstruktur

$$E_j(\mathbf{k}) = \varepsilon_j + 4t_j(\cos\tfrac{1}{2}k_xa\cos\tfrac{1}{2}k_ya + \cos\tfrac{1}{2}k_ya\cos\tfrac{1}{2}k_za + \cos\tfrac{1}{2}k_za\cos\tfrac{1}{2}k_xa) \quad ,$$

wobei t oft als veränderlicher Parameter betrachtet wird.

[9] siehe [1] Gl. 5.1.39

$\lvert\mathbf{R}\rvert/a$	j=0	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6	j=7	j=8
0	-525	-416	-365	-324	-281	-122	534	941	1228
0.707	-23.5	4.4	0.24	-4.41	-5.16	-33.6	76.8	80.6	94.6
1	-7.06	-6.82	5.08	5.02	0.122	8.72	65.2	-31.2	-43
1.22	0.21	1.28	-2.11	-1.18	0.229	13.9	-9.67	-3.5	-3.66
1.41	-2.68	0.923	4.36	0.896	1.92	-4.3	-7.84	25	-7.52
1.58	1.18	-0.36	-0.555	0.191	0.261	-3.29	4.94	0.98	-7.79
1.73	1.15	-0.403	0.134	-0.762	-1.3	-5.51	1.88	-10.8	16.4
1.87	0.415	0.27	-0.906	-0.01	0.411	-1.63	1.68	1.49	-5.55
2	-0.07	0.752	-0.338	1.46	-1.44	0.602	12.1	-17.7	4.89

Abbildung 6.5: $t_{\mathbf{R}j}$ in Einheiten von mRy= $10^{-3}E_{\mathrm{Ryd}}$

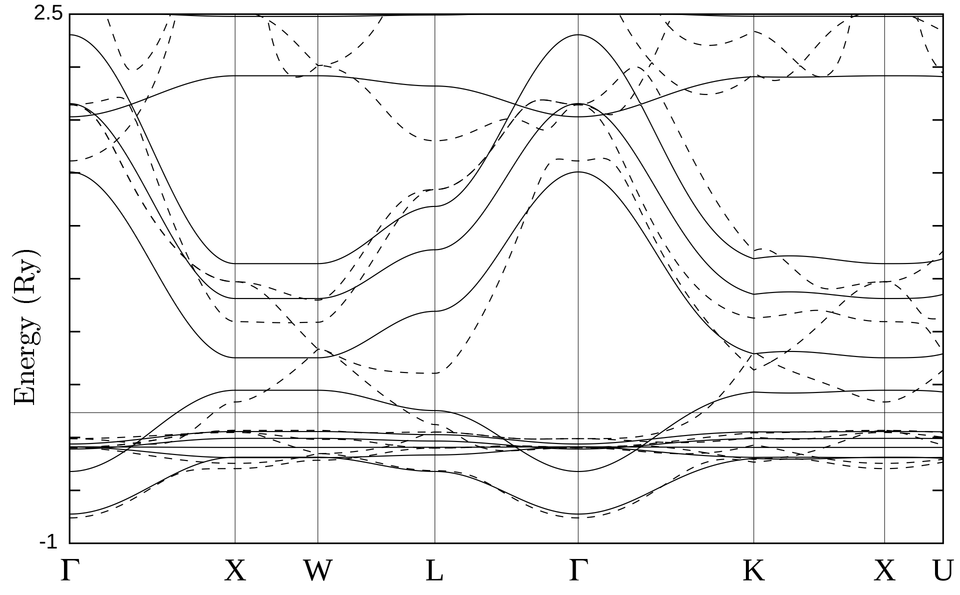


Abbildung 6.6: Gl. (6.6) bis zur 1. Schale (nächste Nachbarn)

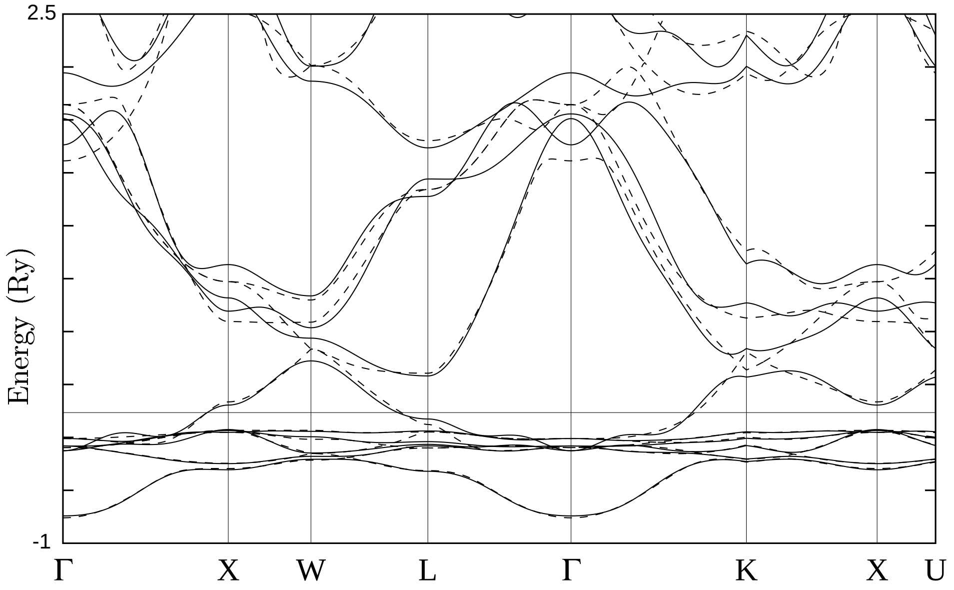


Abbildung 6.7: Gl. (6.6) bis zur 8. Schale (Tabelle)

ab einer bestimmten Schale. In Abbildung 6.6 sieht man das Ergebnis einer solchen Rechnung, wobei nur über nächste Nachbarn (13 Gitterpunkte) summiert wurde. Hier sieht es so aus, als hätte die Bandstruktur eine Lücke im Energiespektrum. Dies hat folgenden Grund: Wir betrachten (6.6) für jedes einzelne Band, was jeweils durch $E_j(\mathbf{k}) \leq E_{j+1}(\mathbf{k})$ gegeben ist. Wir entwickeln also ein "etwas unnatürliches" Band. Auch für eine Summation von (6.6) über die 8 nächsten Schalen (141 Gitterpunkte) ist die Näherung an den Entartungspunkten schlecht (siehe Abbildung 6.7).

2. Methode

Wir berechnen die Matrixelemente (6.4) mit Hilfe von (5.8). Mit der dort eingeführten Notation ist:

$$t_{\mathbf{R}j} = H_{\mathbf{R}j,\mathbf{0}j} = \sum_i H(\mathbf{R}j, \mathbf{0}j; \mathbf{R}_i) \tag{6.8}$$

mit

$$\begin{aligned} H(\mathbf{R}j, \mathbf{0}j; \mathbf{R}_i) &= \int d^3\mathbf{r} w^*_{\mathbf{R}j,\mathbf{R}_i}(\mathbf{r}) H w_{\mathbf{0}j,\mathbf{R}_i}(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3\mathbf{r} w^*_{j,\mathbf{R}_i-\mathbf{R}}(\mathbf{r}) H w_{j,\mathbf{R}_i}(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{6.9}$$

Im letzten Schritt wurde (4.45) verwendet. Jedes $w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ liegt in der Form (3.27) vor. Und wegen (3.29) kann die Operation (3.31) auch auf Wannier-Funktion angewendet werden. Somit steht im Integrand von (6.9) ein Produkt von Wellenfunktionen (3.27) und die Berechnung des Integrals kann folglich nach dem Schema aus Kapitel 5 erfolgen.

Bemerkungen:

(i) Es ist klar, dass die Eichung keine Rolle bei der Berechnung spielen darf, solange es sich um Eichtransformationen der Form (4.7) handelt.

(ii) Handelt es sich um Transformationen (4.8), so ändert sich die Zuordnung der Bandindices.

(iii) Da der Rechenaufwand (und vor allem auch der Speicheraufwand) dieser Methode viel größer ist als bei der 1. Methode, verwenden wir nur ein 10^3-**k**-Untergitter.

Wegen Bemerkung (ii) wurden die Wannier-Funktionen zunächst noch nicht optimal minimiert. Es wurde jedes Band als eine Fraktion betrachtet, ansonsten wurden die Wannier-Funktionen wie in Abschnitt 6.2 beschrieben berechnet. Mit diesen Wannier-Funktionen wurden die Integrale (6.9) berechnet und es wurde in (6.8) über 17 Schalen summiert. [10] Das Ergebnis dieser Rechnung ist (in mRy):

$\|\mathbf{R}\|/a$	j=0	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6	j=7	j=8
0	-524	-416	-365	-322	-282	-125	553	930	1227
0.707	-24.4	4.73	0.994	-2.87	-2.94	-31.2	76.3	69.6	85.2
1	-6.38	-12.4	-1.27	3.53	-0.213	7.5	57.7	-41	-45.2
1.22	2.13	3.45	-1.85	-1.8	-1.52	11.6	-10	-3.94	-8.37

Es ergeben sich Abweichungen zu Abbildung 6.5 im mRy Bereich weil: (i) Das **k**-Untergitter gröber ist. (ii) Bei der Summation in (6.8) eine Näherung gemacht wurde. (iii) Die Minimierungs-Schleife die Symmetrie der Wannier-Funktionen leicht verletzt (es wurde beim Erstellen der Tabelle über die $t_{\mathbf{R}j}$ mit $\mathbf{R}$ aus derselben Schale gemittelt). Diese Abweichungen sind so gering, dass sich in einem Plot wie 6.6 mit diesen $t_{\mathbf{R}j}$ fast keine Unterschiede ergeben. Dieser Vergleich hat also gezeigt, dass unsere Wannier-Funktionen recht gut sind.[11]

Berechnen wir aber nun Wannier-Funktionen mit der Aufteilung in Fraktionen wie in Abschnitt 6.2, so ergibt sich wegen der Eichtransformationen (4.8) eine Neuzuordnung der Bandindices $j = 1...5$. Dieser Basiswechsel führt natürlich dazu, dass sich die expliziten Werte der $t_{\mathbf{R}j}$ ändern. Wir erhalten hierfür (in mRy):

[10] Wegen des diskreten **k**-Untergitters haben wir 500 Gitterplätze in unserem System. Es wird als Näherung in (6.8) nur über eine etwa äquivalente Anzahl von Schalen summiert. Dies ist auch gerechtfertigt, wenn wir mit lokalisierten Wannier-Funktionen arbeiten, die für große $\mathbf{R}_i$ klein sind. Als Konsequenz dieser Näherung können wir die $t_{\mathbf{R}j}$ nur für kleine R berechnen.

[11] Dieser Vergleich ist sehr wichtig, weil es auch ein "check" für die gesamte Numerik ist.

$\|\mathbf{R}\|/a$	j=0	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6	j=7	j=8
0	-524	-325	-320	-317	-321	-229	553	930	1227
0.707	-24.4	-2.95	-3.34	-2.31	-4.48	-25.4	76.3	69.6	85.2
1	-6.38	-5.8	-0.081	4.1	-1.45	14.5	57.7	-41	-45.2
1.22	2.13	1.46	0.513	0.045	1.04	10.1	-10	-3.94	-8.37

6.4 Coulomb-Wechselwirkung in Wannier-Basis

Wir betrachten (5.23) in der Wannier-Basis, also die Matrixelemente:

$$u_{\mathbf{R}_1 j_1 \mathbf{R}_2 j_2, \mathbf{R}_3 j_3 \mathbf{R}_4 j_4} = \sum_{i,j} u(\mathbf{R}_1 j_1 \mathbf{R}_2 j_2, \mathbf{R}_3 j_3 \mathbf{R}_4 j_4; \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \tag{6.10}$$

mit

$$u(\mathbf{R}_1 j_1 \mathbf{R}_2 j_2, \mathbf{R}_3 j_3 \mathbf{R}_4 j_4; \mathbf{R}, \mathbf{R}') = \tag{6.11}$$

$$= \int d^6 \mathbf{r}\mathbf{r}' \, \frac{w^*_{j_1,\mathbf{R}-\mathbf{R}_1}(\mathbf{r}) w^*_{j_2,\mathbf{R}'-\mathbf{R}_2}(\mathbf{r}') e^2 w_{j_3,\mathbf{R}'-\mathbf{R}_3}(\mathbf{r}') w_{j_4,\mathbf{R}-\mathbf{R}_4}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'+\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}$$

Hier wurde wieder (4.45) verwendet. An (1.24) sieht man, dass gilt:

$$u_{\mathbf{R}_1 j_1 \mathbf{R}_2 j_2, \mathbf{R}_3 j_3 \mathbf{R}_4 j_4} = u_{\mathbf{R}_1+\mathbf{R} j_1 \mathbf{R}_2+\mathbf{R} j_2, \mathbf{R}_3+\mathbf{R} j_3 \mathbf{R}_4+\mathbf{R} j_4} \tag{6.12}$$

Es sollen nun on-site Matrixelemente ($\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_3 = \mathbf{R}_4$) berechnet werden. Dies werden sicherlich die größten Matrixelemente von allen (6.10) sein. Im einfachen Hubbard-Modell werden nur diese gitterplatzdiagonalen Matrixelemente berücksichtigt. Wegen (6.12) genügt es, Matrixelemente mit $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_3 = \mathbf{R}_4 = \mathbf{0}$ zu betrachten, was wir im Folgenden auch tun werden. Es spielt also keine Rolle, für welchen Gitterplatz wir die on-site Matrixelemente berechnen, was physikalisch offensichtlich ist, da die Coulomb-Wechselwirkung an allen Gitterplätzen die selbe ist. Wie wir gesehen haben, zeigt w_j eine starke Lokalisierung um $\mathbf{0}$. Daher ist $u(\mathbf{0}j_1\mathbf{0}j_2, \mathbf{0}j_3\mathbf{0}j_4; \mathbf{0}, \mathbf{0})$ der größte Anteil an (6.10). Wir wollen daher als erste Näherung die Summe in (6.10) auf dieses Glied beschränken. Mit dieser Näherung gilt also für das on-site Matrixelement:

$$\langle j_1, j_2 | W | j_3, j_4 \rangle = u_{\mathbf{R} j_1 \mathbf{R} j_2, \mathbf{R} j_3 \mathbf{R} j_4} = u(\mathbf{0}j_1\mathbf{0}j_2, \mathbf{0}j_3\mathbf{0}j_4; \mathbf{0}, \mathbf{0}) \tag{6.13}$$

Dies sind Ausdrücke der Form (5.25), die nach dem Schema aus Kapitel 5 berechnet werden können. Weil in dieser Näherung nur noch die Wannier-Funktionen $w_{j,\mathbf{0}}$ in der $\mathbf{0}$-MT-Kugel eingehen, erscheint es sinnvoll, diese auch innerhalb dieser MT-Kugel zu normieren. Die Matrixelemente (6.13) wurden für präparierte und für minimierte (nach Abschnitt 6.2) Wannier-Funktionen berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.9 und 6.10 angegeben. Wegen der großen Vielzahl von on-site Matrixelementen (für die verschiedenen Bandindices) wurden in den Abbildungen nur on-site Interband-Matrixelemente $\langle j, j | W | j', j' \rangle$ und on-site Dichte-Dichte-Matrixelemente $\langle j, j' | W | j', j \rangle$ angegeben. Für das Hubbard-U (der $3d$ Elektronen)

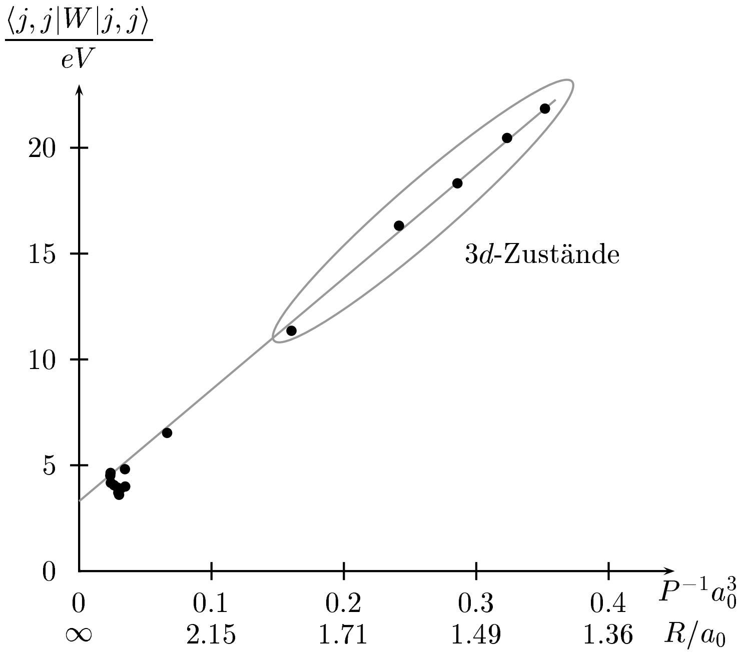


Abbildung 6.8: $\langle j,j|W|j,j\rangle$ gegen P_j^{-1}

würde man nach den Tabellen ein Hubbard-U von etwa 20eV erwarten. In [1] (S.783) ist eine Abschätzung von Herring (1966) angegeben, die auch bei 20eV für typische d-Bänder liegt. Der dort angegebene Wert wurde mit atomaren Wellenfunktionen berechnet.

In den Abbildungen 6.9 und 6.10 ist zudem die Orthogonalität zwischen den Wannier-Zuständen $\langle j|j'\rangle$ in der $\mathbf{0}$-MT-Kugel angegeben. Natürlich muss gelten $\langle j|j'\rangle = \delta_{j,j'}$, aber diese Eigenschaft geht teilweise verloren, wenn die Wannier-Funktionen w_j durch $w_{j,\mathbf{0}}$ genähert wird. In Abbildung 6.9 ist die Orthogonalität besonders schlecht, weil wir eigentlich nur $\approx 15\%$ der Wannier-Funktionen betrachten. In Abbildung 6.10 ist die Orthogonalität der $3d$ Zustände ($j = 1...5$) recht gut, weil wir schon $\approx 75\%$ der Wannier-Funktionen mitnehmen.

Wir können uns noch den Zusammenhang zwischen der Lokalisierung, ausgedrückt durch die Inverse-Participation-Number (IPN), und der Größe der Matrixelemente $\langle j,j|W|j,j\rangle$ ansehen. Wir wollen dies für die präparierten Wannier-Funktionen tun. Das Ergebnis dieses Vergleichs ist in Abbildung 6.8 zu sehen. Es scheint ein linearer Zusammenhang zwischen diesen Größen zu bestehen. Das ist aber auch nicht so verwunderlich: Im Integrand (C.1) steht die Wellenfunktion in der 4. Potenz und daher sind die Beiträge aus den Raumgebieten mit großer Amplitude besonders groß. Daher ist das Integral (C.1) ein Maß für den Raumanteil, in dem die Wellenfunktion stark von Null abweicht. Bei den Coulomb-Matrixelemente ist die Situation bis auf den Term $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1}$ genauso. Wir haben stets einen Zusammenhang der Form

$$\langle j,j|W|j,j\rangle = aP_j^{-1} + b \tag{6.14}$$

gefunden. In Abbildung 6.8 gilt etwa $a = 53.5a_0^3\mathrm{eV}$, $b = 3.3\mathrm{eV}$.

Alle Rechnungen wurden anstelle der LDA, mit der Hartree-Näherung wiederholt. Die Bandstruktur ist in Abbildung 6.11 zu sehen. Die $3d$-Bänder sind breiter und die Coulomb-Matrixelmente sind kleiner. Wir denken, dass die Coulomb-Matrixelmente kleiner sind, weil bei der Hartree-Näherung das Austausch-Korrelations-Potential nicht berücksichtigt wurde.

Eine andere Möglichkeit ab-initio das Hubbard-U zu berechnen bietet die constrained-LDA. Eine Beschreibung der constrained-LDA befindet sich in [23]. Das Grundprinzip ist aber relativ einfach: Man führt LDA-Rechnungen mit der Nebenbedingung durch, dass die Besetzungszahl der Cu-$3d$ Orbitale fest vorgegeben ist. Man tut dies für verschiedene Besetztungszahl und berechnet dabei stets die Gesamtenergie des Systems. Man erhält nahe des Minimums, der Kurve $E_{\mathrm{tot}}(n_d)$, einen quadratischen Kurvenverlauf. Dies entspricht gerade der Definition des Hubbard-U als der Energie, die notwendig, ist zwei Elektronen an einen Gitterplatz zu bringen, in infinitesimaler Form. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass Abschirmeffekte zum Teil bereits berücksichtigt sind. Hierzu wurden (noch) keine eigenen Rechnungen durchgeführt. In [24] wird der Supraleiter La_2CuO_4 diskutiert und für die Gesamtenergie für verschiedene Cu d-Besetzungen berechnet. Es wird $U_d = 13.5\mathrm{eV}$ für die Cu $3d$-Zustände angegeben. Dieser Wert kann nur als sehr grober Anhaltswert für reines Cu angesehen werden.

Interband: $\langle j, j|W|j', j'\rangle$ /eV

	j' =0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	6.39	4.49	4.98	5.97	5.21	5.94	1.37	1.08	0.28
1	4.49	16.31	16.40	12.01	18.43	8.99	0.36	0.03	0.50
2	4.98	16.40	18.54	11.56	19.34	10.19	0.47	0.02	0.45
3	5.97	12.01	11.56	20.42	13.25	10.91	0.19	0.03	0.40
4	5.21	18.43	19.34	13.25	21.86	10.52	0.49	0.01	0.43
5	5.94	8.99	10.19	10.91	10.52	11.35	2.59	2.15	0.94
6	1.37	0.36	0.47	0.19	0.49	2.59	4.61	4.47	2.20
7	1.08	0.03	0.02	0.03	0.01	2.15	4.47	4.70	2.69
8	0.28	0.50	0.45	0.40	0.43	0.94	2.20	2.69	4.87

Dichte-Dichte: $\langle j, j'|W|j', j\rangle$ /eV

	j'=0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	6.39	9.18	9.65	10.08	10.32	8.07	4.90	4.88	4.69
1	9.18	16.31	17.29	17.76	18.81	13.34	6.50	6.45	6.39
2	9.65	17.29	18.54	18.79	20.05	14.18	6.71	6.67	6.58
3	10.08	17.76	18.79	20.42	20.50	14.78	6.80	6.79	6.71
4	10.32	18.81	20.05	20.50	21.86	15.28	7.03	6.97	6.87
5	8.07	13.34	14.18	14.78	15.28	11.35	5.88	5.85	5.77
6	4.90	6.50	6.71	6.80	7.03	5.88	4.61	4.64	4.62
7	4.88	6.45	6.67	6.79	6.97	5.85	4.64	4.70	4.70
8	4.69	6.39	6.58	6.71	6.87	5.77	4.62	4.70	4.87

Orthogonalität: $\langle j|j'\rangle$

	j'=0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1.00	0.54	0.56	0.58	0.52	0.77	0.55	0.51	0.12
1	0.54	1.00	0.97	0.80	0.97	0.64	0.11	0.05	0.03
2	0.56	0.97	1.00	0.76	0.97	0.69	0.15	0.08	0.05
3	0.58	0.80	0.76	1.00	0.78	0.70	0.09	0.07	0.04
4	0.52	0.97	0.97	0.78	1.00	0.67	0.13	0.05	0.02
5	0.77	0.64	0.69	0.70	0.67	1.00	0.72	0.68	0.52
6	0.55	0.11	0.15	0.09	0.13	0.72	1.00	0.98	0.75
7	0.51	0.05	0.08	0.07	0.05	0.68	0.98	1.00	0.80
8	0.12	0.03	0.05	0.04	0.02	0.52	0.75	0.80	1.00

Abbildung 6.9: Matrixelemente von präparierten Wannier-Funktionen

Interband: $\langle j,j|W|j',j'\rangle$ /eV

	j'=0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	5.69	0.53	2.13	2.29	0.35	0.63	1.10	1.44	0.28
1	0.53	19.06	0.08	0.10	0.04	3.43	0.56	0.09	0.15
2	2.13	0.08	19.67	0.52	0.04	0.46	0.12	0.06	0.10
3	2.29	0.10	0.52	20.06	0.20	0.48	0.18	0.16	0.20
4	0.35	0.04	0.04	0.20	19.12	1.51	0.62	0.06	0.11
5	0.63	3.43	0.46	0.48	1.51	9.30	1.18	0.64	1.01
6	1.10	0.56	0.12	0.18	0.62	1.18	5.46	3.89	1.96
7	1.44	0.09	0.06	0.16	0.06	0.64	3.89	5.20	2.56
8	0.28	0.15	0.10	0.20	0.11	1.01	1.96	2.56	4.73

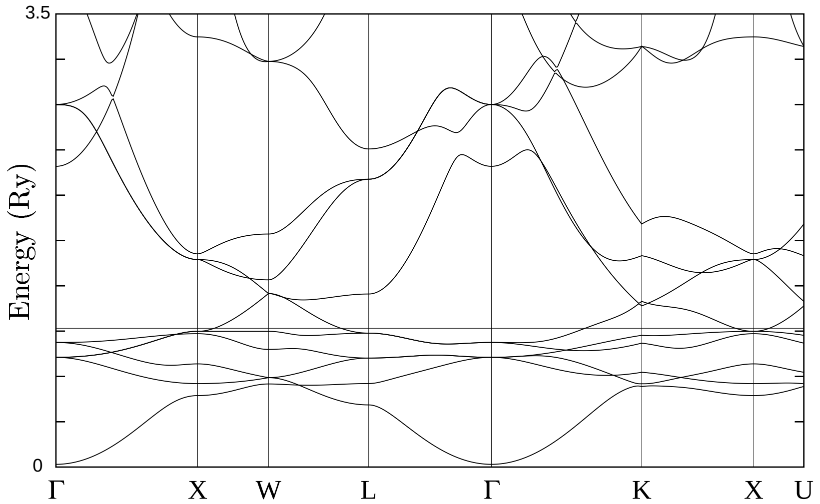
Dichte-Dichte: $\langle j,j'|W|j',j\rangle$ /eV

	j'=0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	5.69	8.97	8.99	9.13	8.93	6.77	4.93	4.83	4.67
1	8.97	19.06	18.58	18.87	18.78	12.53	7.06	6.69	6.50
2	8.99	18.58	19.67	18.54	18.73	12.60	6.96	6.66	6.37
3	9.13	18.87	18.54	20.06	18.69	12.64	7.11	6.75	6.56
4	8.93	18.78	18.73	18.69	19.12	12.50	7.00	6.65	6.40
5	6.77	12.53	12.60	12.64	12.50	9.30	5.95	5.57	5.40
6	4.93	7.06	6.96	7.11	7.00	5.95	5.46	5.07	4.69
7	4.83	6.69	6.66	6.75	6.65	5.57	5.07	5.20	4.74
8	4.67	6.50	6.37	6.56	6.40	5.40	4.69	4.74	4.73

Orthogonalität: $\langle j|j'\rangle$

	j'=0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1.00	0.12	0.35	0.33	0.14	0.17	0.45	0.53	0.08
1	0.12	1.00	0.00	0.05	0.02	-0.28	0.03	-0.00	-0.02
2	0.35	0.00	1.00	-0.01	0.05	-0.08	0.07	0.03	0.04
3	0.33	0.05	-0.01	1.00	-0.00	0.15	-0.02	0.01	0.01
4	0.14	0.02	0.05	-0.00	1.00	0.20	0.07	-0.03	-0.06
5	0.17	-0.28	-0.08	0.15	0.20	1.00	0.43	0.28	0.24
6	0.45	0.03	0.07	-0.02	0.07	0.43	1.00	0.85	0.53
7	0.53	-0.00	0.03	0.01	-0.03	0.28	0.85	1.00	0.67
8	0.08	-0.02	0.04	0.01	-0.06	0.24	0.53	0.67	1.00

Abbildung 6.10: Matrixelemente von minimierten Wannier-Funktionen



Interband: $\langle j, j|W|j', j'\rangle$ /eV

	j'=0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	3.95	0.02	0.23	0.18	0.05	0.20	2.50	0.95	1.18
1	0.02	13.20	0.37	0.02	0.04	0.14	0.77	0.11	0.21
2	0.23	0.37	12.26	0.27	0.31	0.74	0.67	0.37	0.53
3	0.18	0.02	0.27	14.06	0.07	0.39	0.21	0.19	0.25
4	0.05	0.04	0.31	0.07	13.70	0.09	1.36	0.15	0.09
5	0.20	0.14	0.74	0.39	0.09	13.81	0.45	0.03	0.22
6	2.50	0.77	0.67	0.21	1.36	0.45	6.35	2.65	2.01
7	0.95	0.11	0.37	0.19	0.15	0.03	2.65	4.75	3.74
8	1.18	0.21	0.53	0.25	0.09	0.22	2.01	3.74	5.18

Dichte-Dichte: $\langle j, j'|W|j', j\rangle$ /eV

	j'=0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	3.95	5.30	5.21	5.34	5.34	5.32	4.58	4.14	4.20
1	5.30	13.20	12.17	13.01	13.27	13.06	7.96	6.01	6.16
2	5.21	12.17	12.26	12.34	12.46	12.28	7.71	5.99	6.17
3	5.34	13.01	12.34	14.06	13.04	13.03	7.92	5.98	6.25
4	5.34	13.27	12.46	13.04	13.70	13.18	8.15	6.13	6.25
5	5.32	13.06	12.28	13.03	13.18	13.81	7.99	6.03	6.16
6	4.58	7.96	7.71	7.92	8.15	7.99	6.35	5.14	5.27
7	4.14	6.01	5.99	5.98	6.13	6.03	5.14	4.75	4.88
8	4.20	6.16	6.17	6.25	6.25	6.16	5.27	4.88	5.18

Abbildung 6.11: Ergebnisse der Hartree-Rechnung

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

In Kapitel 2 wurde explizit gezeigt, wie mit Hilfe der LMTO-Methode die Bandstruktur und die Bloch-Funktionen in der ASA berechnet werden können. Dabei liegen die Bloch-Funktionen in einer lineaisierten Form vor, die alle weiteren Rechnungen numerisch erheblich vereinfacht. In Kapitel 3 wurden Symmetrieeigenschaften der Bloch-Funktionen untersucht und es wurde eine Prozedur zum Aufstellen eines diskreten **k**-Raum Untergitters in der 1.BZ angegeben. In Kapitel 4 wurde gezeigt, wie sich lokalisierte Wannier-Funktionen berechnen lassen. Das Verfahren wurde auf den Hamiltonian des Kastenpotentials in einer Dimension angewendet und es wurden Illustrationen hierzu gegeben. In Kapitel 5 wurde gezeigt, wie durch Ausnutzung der lineaisierten Form der Zustände Einteilchen- und Wechselwirkungs-Matrixelemente numerisch effektiv berechnet werden können. In Kapitel 6 wurden alle Rechenverfahren auf Kupfer angewendet. Dabei hat sich gezeigt, dass auch für das dreidimensionale System eine sehr gute Lokalisierung der Wannier-Funktionen möglich ist. Wir haben gefunden, dass sich bereits 76% der $3d$-Wannier-Funktionen in einer ASA-MT-Kugel befinden. Die Berechnung von Matrix-Elementen des Einteilchen-Hamilton in der Wannier-Basis hat eine im Rahmen der Näherungen zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Fourier-Koeffizienten der Bandstruktur gezeigt. Schließlich wurden mit der Näherung, dass die Wannier-Funktionen nur in einer ASA-MT-Kugel existieren, on-site Wechselwirkungs-Matrixelemente berechnet. Für das Hubbard-U der $3d$ kommen wir auf etwa 20eV. Zudem hat sich gezeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Inverse-Participation-Number und dem on-site Wechselwirkung-Matrixelement besteht. Für die entsprechende Hartree-Rechnung hat sich ein geringeres Hubbard-U ergeben, nämlich nur etwa 13eV.

Ausblick

Die Rechnungen können in viele Richtungen erweitert oder verbessert werden. Einige dieser Erweiterungen sowie andere Aspekte der Theorie sollen hier erwähnt werden.

Es wurden nur on-site Matrixelemente berechnet. Betrachten wir einmal ein inter-site Matrixelement $u_{\mathbf{0}_1 j_1 \mathbf{R}_2 j_2, \mathbf{R}_3 j_3 \mathbf{0}_4 j_4}$ mit $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$. Wir können jetzt nicht mehr nur eines der Elemente (6.11) betrachten und die anderen einfach vernachlässigen, denn sowohl $u(\mathbf{0}j_1\mathbf{R}j_2, \mathbf{R}j_3\mathbf{0}j_4; \mathbf{0}, \mathbf{R})$ als auch $u(\mathbf{0}j_1\mathbf{R}j_2, \mathbf{R}j_3\mathbf{0}j_4; \mathbf{0}, \mathbf{0})$ werden wichtige Beiträge zu (6.10) liefern. Für $u(\mathbf{0}j_1\mathbf{R}j_2, \mathbf{R}j_3\mathbf{0}j_4; \mathbf{0}, \mathbf{R})$ wird der Zähler in (6.11) besonders groß, weil hier nur noch verschiedene $w_{j,\mathbf{0}}$ stehen, jedoch steht dann im Nenner von $|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}|$. Hingegen wird für $u(\mathbf{0}j_1\mathbf{R}j_2, \mathbf{R}j_3\mathbf{0}j_4; \mathbf{0}, \mathbf{0})$ der Zähler kleiner, der Nenner aber auch. Um sagen zu können, welche Anteile wichtig sind, ist es notwendig Ausdrücke der Form (5.24) für $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ zu berechnen. Für nächste Nachbar inter-site Matrixelement wird die Näherung (5.40) vermutlich zu ungenau sein. Die Aufgabe wird also darin bestehen, (5.24) für $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ möglichst exakt zu berechnen. Ist dies gelungen, so können auch inter-site Matrixelemente berechnet werden. Dann ist man auch nicht mehr auf die Einschränkung auf eine MT-Kugel bei der Berechnung von on-site Matrixelementen angewiesen.

Die berechneten Matrixelemente können als Grundlage für die Behandlung des Vielteilchen-Problems im Rahmen des Hubbard-Modells genutzt werden. Wenn man das Hubbard-Modell hierbei in einer Vielteilchen-Störungs-Rechnung behandet, so hat man bei den Parametern, die die LDA-Rechnungen liefern, das Problem, dass man nicht genau weiss, welche Anteile der Korrelation bereits auf der LDA-Ebene mitgenommen wurden. Hingegen ist bei Parametern aus einer Hartree-Rechnung zu erwarten, dass diese nur den Beitrag der "Hartree-Blase" in der Vielteilchen-Störungs-Reihe enthalten.

Die Rechnungen können recht einfach auf andere Materialien angewendet werden, solange diese eine einfache Kristall-Struktur und nur ein Atom pro Einheitszelle besitzen. Es wäre auch interessant, Materialien, die Bandmagnetismus aufweisen, zu untersuchen. Hierzu muss der LDA-Formalismus auf den LSDA-Formalismus erweitert werden, was aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten bereitet. Inbesondere bleibt die LMTO-Methode bestehen, wobei dann für jede Spinrichtung eine Bandstruktur-Rechnung durchgeführt werden muss, da das Austausch-Korrelations-Potential spinabhängig ist.

Für die betrachteten Rechnungen sollten constrained-LDA Berechnungen mit den selben Gitterkonstanten und Kernladungszahlen durchgeführt werden.

Es wurden nur Matrixelemente bezüglich nackter (nicht-abgeschirmter) Einteilchen-Wellenfunktionen berechnet. Effekte der Abschirmung könnte man im Rahmen der Lindhard-Theorie beschreiben und in die Rechnungen aufnehmen.

Anhang A

Konventionen

Einheiten Wir verwenden durchweg die in der Atom- und Festkörperphysik üblichen "Atomaren-Rydberg-Einheiten" $\hbar = 2m = e^2/2 = 1$. An einigen Stellen werden wir jedoch das Drehimpulsquantum $\hbar$, die Masse des Elektrons m und die Elementarladung e ausschreiben, wenn dadurch die Formeln besser zu lesen sind oder der Zusammenhang klarer wird. Der Bohrsche Radius a_0 und die Rydberg-Energie sind definiert über:[1]

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.529167 \text{ Å} \quad , \qquad E_{\mathrm{Ryd}} = \frac{e^2}{2a_0} \approx 13.605 \text{ eV} \tag{A.1}$$

In Atomaren-Rydberg-Einheiten gilt also $a_0 = E_{\mathrm{Ryd}} = 1$. Alle Einheiten sind 1 und es werden Längen in Vielfache von a_0, Energien in Vielfache von E_{Ryd}, Drehimpulse in Vielfache von $\hbar$, u.s.w. ausgedrückt. Die Umrechnung von Atomaren-Rydberg-Einheiten zu den (gesetzlichen) SI-Einheiten erfolgt mit den Relationen (A.1).

Vektoren Vektoren im $\mathbb{R}^3$ werden durch fette Buchstaben gekennzeichnet. Dabei gilt:

$$\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z) \ , \quad r = |\mathbf{r}| = \sqrt{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}} \ , \quad \hat{\mathbf{r}} \equiv \Omega := \{\vartheta, \varphi\}$$

$$r_x = r \sin\vartheta \cos\varphi \ , \quad r_y = r \sin\vartheta \sin\varphi \ , \quad r_z = r \cos\vartheta$$

Drehimpulsquantenzahlen Wir verwenden die übliche Kurzschreibweise $L = \{\ell, m\}$. Diese Kurzschreibweise kann auch zum konkreten Rechnen verwendet werden, indem man (z.B.) $L = \ell^2 + \ell + m$ setzt. Dann gilt:

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	...
ℓ	0	1	1	1	2	2	2	2	2	3	...
m	0	-1	0	$+1$	-2	-1	0	$+1$	$+2$	-3	...

[1] siehe [15] P. 173

Sondersymbol Das Symbol !! ist durch $!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot ...$ und $(-1)!! = 1$ definiert; also z.B. $7!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 = 105$.

Matrizen Das Symbol $\langle\!\langle \quad \rangle\!\rangle$ bezeichnet eine Matrix mit den Elementen in der Klammer, also:

$$\langle\!\langle A_{ij} \rangle\!\rangle = A \qquad \text{Beispiel Multiplikation:} \quad AB = \langle\!\langle \sum_k A_{ik} B_{kj} \rangle\!\rangle$$

Für Diagonalmatrizen, die als Indices Drehimplusquantenzahlen $L = \{\ell, m\}$ tragen gilt zusätzlich die abkürzende Schreibweise:

$$\langle\!\langle \delta_{LL'} a_\ell \rangle\!\rangle \equiv \langle\!\langle a_\ell \rangle\!\rangle \qquad \text{also:} \quad \langle\!\langle a_\ell \rangle\!\rangle_{LL'} = \delta_{LL'} a_\ell \tag{A.2}$$

Zum Beispiel gilt:

$$\langle\!\langle a_\ell \rangle\!\rangle \langle\!\langle b_\ell \rangle\!\rangle = \langle\!\langle a_\ell b_\ell \rangle\!\rangle$$

FCC-Gitter Satz von Translationsvektoren:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \qquad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_z + \mathbf{e}_x) \qquad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y) \tag{A.3}$$

Volumen der Primitiven-Einheitszelle und Wigner-Seitz-Radius (vgl. (2.9)):

$$\Omega = \frac{a^3}{4} \qquad S = \left(\frac{3}{16\pi}\right)^{\frac{1}{3}} a \approx 0.390796a \tag{A.4}$$

Punkte hoher Symmetrie in der 1.BZ der FCC Struktur:

	Γ	X	W	L	K	Δ	U	Q	Z	Σ
$k_x \frac{a}{2\pi}$	0	1	1	.5	.75	.5	1	.75	1	.375
$k_y \frac{a}{2\pi}$	0	0	.5	.5	.75	0	.25	.5	.25	.375
$k_z \frac{a}{2\pi}$	0	0	0	.5	0	0	.25	.25	0	0

Anhang B

Mathematische Definitionen

Kugelflächenfunktionen

Legendre-Polynome:[1]

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell\ \ell!}\ \frac{d^\ell}{dx^\ell}(x^2-1)^\ell$$

Zugeordnete Legendre Polynome:[2]

$$P_\ell^m(x) = (-1)^m(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\ \frac{d^m}{dx^m}P_\ell(x) \qquad m \geq 0$$

Eine Definition für m sowohl positiv als auch negativ ist:

$$P_\ell^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^\ell\ \ell!}\ (1-x^2)^{\frac{m}{2}}\ \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}}(x^2-1)^\ell$$

Kugelflächenfunktionen:

$$Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \equiv Y_\ell^m(\vartheta,\varphi) \equiv \langle\vartheta\varphi|\ell m\rangle = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\ \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}\ P_\ell^m(\cos\vartheta)\ e^{im\varphi}$$

Orthogonalität:

$$\langle L|L'\rangle = \sum_\Omega \langle L|\Omega\rangle\langle\Omega|L'\rangle = \int_{4\pi} d^2\Omega\ Y_L^*(\Omega)\ Y_{L'}(\Omega) = \delta_{LL'}$$

Vollständigkeit:

$$\langle\Omega|\Omega'\rangle = \sum_L \langle\Omega|L\rangle\langle L|\Omega'\rangle = \sum_L\ Y_L^*(\Omega')\ Y_L(\Omega) = \delta^2(\Omega-\Omega')$$

[1] nicht mit der Potential-Funktion $P_\ell(E)$ zu verwechseln!

[2] Phasenkonvention nach Condon-Shortley wie in [19] und [20].

sphärische Besselfunktion

Die sphärische Besselfunktion ist definiert durch (vgl. [20] Gl. 16.10 und [25] Gl. 10.1.25):

$$j_\ell(x) = (-x)^\ell \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^\ell \left(\frac{\sin x}{x}\right) \tag{B.1}$$

Gaunt Koeffizienten

Definition (vgl. [19] Seite 175 Gl.(6)):

$$c^k(L,L') := \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \int_{-1}^{+1} dx\ \Theta_k^{m-m'}(x)\ \Theta_\ell^m(x)\ \Theta_{\ell'}^{m'}(x)$$

Mit

$$\Theta_\ell^m(x) := \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\ \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}\ P_\ell^m(x)$$

Symmetrie:

$$c^k(L,L') = (-1)^{m-m'} c^k(L',L)$$

Aus diesen Definitionen folgt:

$$\int d^2\Omega\ Y_L(\Omega)\ Y_{L'}^*(\Omega)\ Y_{L''}(\Omega) = \delta_{m'',m'-m} \sqrt{\frac{2\ell''+1}{4\pi}}\ c^{\ell''}(L',L) =: C_{LL'L''}$$

Irreduzible Darstellungen $\mathbf{d}^\ell(\alpha)$

Vergleiche [15], (17-20,17-138): $(t = \cos^2(\frac{1}{2}\theta))$

$$\begin{aligned} d^j_{mm'}(\varphi,\theta,\psi) &= (-1)^{j+m'} e^{-im\phi} e^{-im'\psi} \sqrt{\frac{(j+m')!}{(j-m')!(j+m)!(j-m)!}} \times \\ &\times \left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{m'-m} \left(\cos\frac{\theta}{2}\right)^{m+m'} (1-t)^{m-m'} t^{-m-m'} \times \\ &\times \left(\frac{d}{dt}\right)^{j-m'} \left[\ t^{j+m}\ (1-t)^{j-m}\ \right] \end{aligned} \tag{B.2}$$

Dabei beschreiben die drei Euler-Winkel φ, θ, ψ die Drehung. Die Euler-Winkel sind nach der y-Konvention[3] definiert.

[3] siehe z.B.: H. Goldstein, Classical Mechanics

Die Funktion $F_\ell^N(x)$ aus Kapitel 2.3.1

Vergleiche [9] und [11]

$$F_0^3 = x^{-1}e^{-x}(1+\frac{11}{16}x(1+\frac{3}{11}x(1+\frac{1}{9}x))) \tag{B.3}$$

$$F_1^3 = x^{-2}e^{-x}(1+x(1+\frac{1}{2}x(1+\frac{7}{24}x(1+\frac{1}{7}x))))$$

$$F_2^4 = x^{-3}e^{-x}(1+x(1+\frac{1}{2}x(1+\frac{1}{3}x(1+\frac{1}{4}x(1+\frac{3}{16}x(1+\frac{1}{9}x)...)$$

$$F_3^4 = x^{-4}e^{-x}(1+x(1+\frac{1}{2}x(1+\frac{1}{3}x(1+\frac{1}{4}x(1+\frac{1}{5}x(1+\frac{1}{6}x(1+\frac{1}{8}x)...)$$

$$F_4^5 = x^{-5}e^{-x}(1+x(1+\frac{1}{2}x(1+\frac{1}{3}x(1+\frac{1}{4}x(1+\frac{1}{5}x(1+\frac{1}{6}x \times$$

$$\times (1+\frac{1}{7}x(1+\frac{1}{8}x(1+\frac{1}{10}x)...)$$

Gruppentheorie

Def.: Eine Menge G von Elementen mit einer Zusammensetzung, die jedem Paar $a, b \in G$ eindeutig ein Element $c = ab \in G$ zuordnet heißt *Gruppe*, wenn:

1. ein *Neutralelement* $e \in G$ existiert mit:

$$ae = ea = a \qquad \forall\ a \in G \tag{B.4}$$

2. zu jedem $a \in G$ ein *Inverses* a^{-1} existiert mit:

$$aa^{-1} = a^{-1}a = e \qquad \forall\ a \in G \tag{B.5}$$

3. die Zusammensetzung assoziativ ist:

$$(ab)c = a(bc) \qquad \forall\ a, b, c \in G \tag{B.6}$$

Def.: Eine Teilmenge einer Gruppe G heißt *Untergruppe*, falls ihre Elemente unter der Zusammensetzungsregel von G eine Gruppe bilden. Gilt zusätzlich für jedes Element b einer Untergruppe U:

$$aba^{-1} \in U \qquad \forall\ a \in G$$

so heißt die Untergruppe *invariant*.

Def.: Eine Gruppe heißt *abelsch* falls $ab = ba \; \forall \; a, b \in G$.

Def.: Unter der *Ordnung* N einer Gruppe versteht man die Anzahl ihrer Elemente.

Def.: Gegeben sei nun eine beliebige Gruppe G und ein komplexer Vektorraum V. Eine *Darstellung* Γ von G ordnet jedem Element $a \in G$ eindeutig eine lineare Abbildungen $D(a)$ in V derart zu, dass gilt:

$$D(a)D(b) = D(ab) \qquad \forall \; a, b \in G$$

Ist V ein endlich-dimensionaler Vektorraum, so werden nach Wahl einer Basis in V die linearen Abbildungen durch reguläre, quadratische, komplexe Matrizen beschrieben, die wir ebenfalls mit $D(a)$ bezeichnen, und V wird *Darstellungsraum* genannt. Die Dimension einer Darstellung t ist die Dimension des Darstellungsraums.

Zu jeder Gruppe G existiert die triviale *Einsdarstellung*, in der jedes Element aus G durch die 1x1-Einheitsmatrix dargestellt wird.

Wenn die Zuordnung $a \to D(a)$ eineindeutig ist, so heißt die Darstellung *treu.* Ist eine Darstellung treu, so haben $a, b, ... \in G$ und $D(a), D(b), ...$ die selbe abstrakte Gruppenstruktur[4] Die Einsdarstellung ist nicht treu, es sei denn die Gruppe besteht nur aus dem Neutralelement.

Def.: Zwei Darstellungen $\Gamma : a \to D(a)$ und $\Gamma' : a \to D'(a)$ einer Gruppe G heißen zueinander *äquivalent*, falls eine Matrix T existiert, so daß gilt:

$$D'(a) = T^{-1} D(a) T \qquad \forall \; a \in G$$

Äquivalente Darstellungen werden oft nicht unterschieden ($\Gamma = \Gamma'$). Endliche Gruppen lassen sich durch unitäre Matrizen darstellen. Eine Darstellung durch unitäre Matrizen heißt unitäre Darstellung.

Def.: Ein Teilraum V_1 von V heißt echt, falls $V_1 \neq 0$ und $V_1 \neq V$.

Def.: Eine Darstellung Γ heißt *reduzibel*, falls ein echter linearer Teilraum V_1 von V existiert mit der Eigenschaft, daß jede Matrix $D(a)$ jeden Vektor aus V_1 in V_1 abbildet.

Def.: Eine nicht reduzible Darstellung heißt *irreduzibel.*

Def.: Eine Darstellung, die irreduzibel ist oder in lauter irreduzibler Darstellungen zerfällt heißt *vollreduzibel.*

Nicht jede Darstellung ist vollreduzibel. Beispiel: Es sei G die multiplikative Gruppe der reellen Zahlen $x \neq 0$. Die Darstellung

$$\Gamma : x \to \begin{pmatrix} 1 & \log |x| \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

ist reduzibel, denn der erste Basisvektor spannt einen eindimensionalen invarianten Teilraum auf. Wäre die Darstellung vollreduzibel so müsste eine Transformation existieren, die die darstellenden Matrizen diagonalisiert; eine solche Transformation existiert aber nicht.

[4] Damit ist gemeint, dass sie dieselbe Gruppentafel haben.

Anhang C

Sonstiges

C.1 Inverse-Participation-Number

Die Lokalisierung von Zuständen kann mit Hilfe der *Inverse-Participation-Number* (IPN) beschrieben werden, die durch (vgl. [22])

$$P_n^{-1} := \int d^3\mathbf{r} |\psi_n(\mathbf{r})|^4 \tag{C.1}$$

definiert ist. Es soll gezeigt werden, wie diese Größe berechnet werden kann. Wir verwenden im Folgenden die Notation aus Kapitel 5. Einsetzen von (5.5) in (C.1) und Substitution der Integrationsvariablen liefert:

$$P_n^{-1} = \sum_i P^{-1}(n; \mathbf{R}_i) \qquad\qquad P^{-1}(n; \mathbf{R}) = \int d^3\mathbf{r} |\psi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})|^4 \tag{C.2}$$

Hier muss wieder nur über eine MT-Kugel integriert werden. Einsetzten der Entwicklung $\psi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_L R_L(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ in (C.2) liefert

$$P^{-1}(n; \mathbf{R}) = \sum_{L_i} C_{L_1 L_2 L_3 L_4} I_{L_1 L_2 L_3 L_4} \tag{C.3}$$

mit den Koeffizienten

$$C_{L_1 L_2 L_3 L_4} := \int d^2\Omega \; Y^*_{L_1}(\Omega) Y^*_{L_2}(\Omega) Y_{L_3}(\Omega) Y_{L_4}(\Omega) \tag{C.4}$$

und den Integralen

$$I_{L_1 L_2 L_3 L_4} = \int drr^2 \; R^*_{L_1}(r) R^*_{L_2}(r) R_{L_3}(r) R_{L_4}(r) \quad . \tag{C.5}$$

Dieses Integral lässt sich wieder in Grundintegrale zerlegen:

$$I_{L_1 L_2 L_3 L_4} = \sum_{p_i} a_{L_1 L_2 L_3 L_4; p_1 p_2 p_3 p_4} \; b_{\ell_1 \ell_2 \ell_3 \ell_4; p_1 p_2 p_3 p_4} \tag{C.6}$$

mit

$$a_{L_1L_2L_3L_4;p_1p_2p_3p_4} = \prod_{i=1}^{2}[\delta_{p_i,0}A^*_{L_i} + \delta_{p_i,1}B^*_{L_i}] \times \prod_{i=3}^{4}[\delta_{p_i,0}A_{L_i} + \delta_{p_i,1}B_{L_i}] \qquad (C.7)$$

und den Grundintegralen

$$b_{\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4;p_1p_2p_3p_4} = \int dr\ r^2 \ \prod_{i=1}^{4}[\delta_{p_i,0}\phi_{\ell_i}(r) + \delta_{p_i,1}\dot{\phi}_{\ell_i}(r)] \qquad (C.8)$$

Diese Grundintegrale haben eine hohe Symmetrie bezüglich der Indices; sie sind invariant gegenüber den 4!=24 Permutationen der Zahlen 1,2,3,4. Wenn wir (C.8) wieder mit dem gemeinsamen Index $n_i = \{\ell_i, p_i\}$ schreiben, dann gilt z.B.:

$$b_{n_1n_2n_3n_4} = b_{n_4n_1n_3n_2} = b_{n_2n_4n_1n_3} = \ldots \qquad (C.9)$$

Die Berechnung von (C.8) erfolgt mit (5.18). Dabei wird die Symmetrie (C.9) nicht gebrochen und es genügt daher die verschiedenen Grundintegrale zu berechnen.

Es soll wieder der Fall, dass s, p, d und f-Orbitale in der Entwicklung der Wellenfunktion mitgenommen werden, betrachtet werden. Hier gibt es 330 verschiedene Grundintegrale, und von den $16^4 = 65536$ Koeffizienten (C.4) sind nur 3860 von Null verschieden.

C.2 Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen

Jede ortsabhängige Funktion in einer (ASA) MT-Kugel (also z.B. Potentiale, Wellenfunktionen, Dichten, ...) lässt sich nach Kugelflächenfunktionen entwickeln. Der Einfachheit halber setzten wir hier den Mittelpunkt der MT-Kugel auf $\mathbf{R} = \mathbf{0}$. Die Entwicklung lautet einer beliebigen Funktion $A(\mathbf{R})$ lautet dann:[1]

$$A(\mathbf{r}) = \sum_L A_L(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \qquad (C.10)$$

Multiplikation mit $Y^*_{L'}(\hat{\mathbf{r}})$ und Integration über die Winkelkoordinaten liefert die Entwicklungskoeffizenten:

$$A_L(r) = \int d^2\hat{\mathbf{r}} A(\mathbf{r})Y^*_L(\hat{\mathbf{r}}) \qquad (C.11)$$

Die Entwicklung von Ebenen Wellen hat die Gestalt (vgl. [20] Gl. 16.127):

$$e^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) := e^{-i\mathbf{kr}} = 4\pi \sum_L j_\ell(kr) \left[i^\ell Y_L(\hat{\mathbf{k}})\right]^* Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \qquad (C.12)$$

[1] Es soll die Konvention gelten, dass die Funktion mit Index L und Argument r (anstelle von $\mathbf{r}$) die Entwicklungskoeffizenten repräsentiert.

Hierbei ist $j_\ell(x)$ die sphärische Besselfunktion (B.1). Also:

$$e_L^{\mathbf{k}}(r) = 4\pi j_\ell(kr)\left[i^\ell Y_L(\hat{\mathbf{k}})\right]^* \tag{C.13}$$

Nehmen wir nun an, es seien zwei Funktionen $A(\mathbf{r}), B(\mathbf{r})$ durch ihre Entwicklungskoeffizenten $A_L(r), B_L(r)$ gegeben. Wie lauten dann die Entwicklungskoeffizenten $F_L(r)$ der Funktion $F(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r})B(\mathbf{r})$? Einsetzen von

$$A(\mathbf{r})B(\mathbf{r}) = \sum_{L_1,L_2} A_{L_1}(r)B_{L_2}(r)Y_{L_1}(\hat{\mathbf{r}})Y_{L_2}(\hat{\mathbf{r}}) \tag{C.14}$$

in (C.11) liefert die nützliche Formel

$$F_L(r) = \sum_{L_1,L_2} A_{L_1}(r)B_{L_2}(r)C_{L_1LL_2} \quad , \tag{C.15}$$

wobei $C_{LL'L''}$ die Gaunt Koeffizienten sind (siehe Anhang B). Liegt also z.B. eine Wellenfunktion (in einer MT-Kugel) in der Form von Entwicklungskoeffizenten $R_L(r)$ vor, wie z.B. in (3.21,5.10), so kann die Multiplikation mit einer Ebenen Welle $e^{-i\mathbf{kr}}$ beschrieben werden mit:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &\rightarrow \tilde{\Psi}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{kr}}\Psi(\mathbf{r}) \\ R_L(r) &\rightarrow \tilde{R}_L(r) = \sum_{L_1,L_2} e_{L_1}^{\mathbf{k}}(r)R_{L_2}(r)C_{L_1LL_2} \end{aligned} \tag{C.16}$$

Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle noch einmal das Transformationsverhalten unter eigentlichen Drehungen angegeben werden (vgl. (3.23 und (B.2)):

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &\rightarrow \tilde{\Psi}(\mathbf{r}) = \alpha\Psi(\mathbf{r}) \\ R_L(r) &\rightarrow \tilde{R}_L(r) = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} d^\ell_{mm'}(\alpha)R_{\ell m'}(r) \end{aligned} \tag{C.17}$$

Paritätstransformation:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &\rightarrow \tilde{\Psi}(\mathbf{r}) = \Pi\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(-\mathbf{r}) \\ R_L(r) &\rightarrow \tilde{R}_L(r) = (-1)^\ell R_L(r) \end{aligned} \tag{C.18}$$

C.3 Gradienten-Ausdrücke für kubisches Gitter

Es sollen Gradienten-Ausdrücke für beliebige (stetige) Funktionen $f(\mathbf{r})$ auf einem kubischen Gitter

$$\mathbf{r} = b\,(n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3) \qquad\qquad n_i \in \mathbb{Z}$$

berechnet werden. Hier ist b eine infinitesimale Größe, so dass geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}f(\mathbf{r}) &= \frac{f(\mathbf{r}+b\mathbf{e}_x)-f(\mathbf{r}-b\mathbf{e}_x)}{2b} \\ &= \sum_{\mathbf{b}=\{b\mathbf{e}_x,-b\mathbf{e}_x\}} \frac{\mathbf{b}\mathbf{e}_x}{2b^2}\left[f(\mathbf{r}+\mathbf{b})-f(\mathbf{r})\right]\end{aligned} \tag{C.19}$$

Wegen $\mathbf{e}_i(\mathbf{b}\mathbf{e}_i)=\mathbf{b}$ ist nun:

$$\begin{aligned}\nabla f(\mathbf{r}) &= \mathbf{e}_x\frac{\partial}{\partial x}f(\mathbf{r})+\mathbf{e}_y\frac{\partial}{\partial y}f(\mathbf{r})+\mathbf{e}_z\frac{\partial}{\partial z}f(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{b}} w_b\mathbf{b}\left[f(\mathbf{r}+\mathbf{b})-f(\mathbf{r})\right] \qquad w_b=\frac{1}{2b^2}\end{aligned} \tag{C.20}$$

Hier geht die Summe über alle 6 nächsten Gitterplätze. Nun soll noch ein einfacher Ausdruck für die Norm dieses Vektors berechnet werden:

$$|\nabla f(\mathbf{r})|^2=\left(\frac{\partial}{\partial x}f(\mathbf{r})\right)^2+\left(\frac{\partial}{\partial y}f(\mathbf{r})\right)^2+\left(\frac{\partial}{\partial z}f(\mathbf{r})\right)^2 \tag{C.21}$$

Der erste Term ist:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial x}f(\mathbf{r})\right)^2 &= 2w_b[f(\mathbf{r}+b\mathbf{e}_x)-f(\mathbf{r})]^2 \\ &= w_b[f(\mathbf{r}+b\mathbf{e}_x)-f(\mathbf{r})]^2+w_b[f(\mathbf{r}-b\mathbf{e}_x)-f(\mathbf{r})]^2 \\ &= w_b\sum_{\mathbf{b}=\{b\mathbf{e}_x,-b\mathbf{e}_x\}}[f(\mathbf{r}+\mathbf{b})-f(\mathbf{r})]^2\end{aligned} \tag{C.22}$$

Somit gilt:

$$|\nabla f(\mathbf{r})|^2=\sum_{\mathbf{b}} w_b\left[f(\mathbf{r}+\mathbf{b})-f(\mathbf{r})\right]^2 \tag{C.23}$$

C.4 Verallgemeinertes Eigenwertproblem

Die LMTO-Gleichung (2.49) hat die Form eines verallgemeinerten Eigenwertproblems:

$$H\vec{x}_i=E_iO\vec{x}_i \qquad \forall\ i=1,...,n \tag{C.24}$$

Hier ist n die Dimension des Problems. Führt man eine Matrix ein, die alle Eigenvektoren in ihren Spalten enthält, lassen sich die n Gleichungen (C.24) als eine Matrix-Gleichung umschreiben:

$$X^{-1}O^{-1}HX=D \qquad X:=(\vec{x}_1,...,\vec{x}_N) \qquad D:=\begin{pmatrix}E_1 & & 0\\ & \ddots & \\ 0 & & E_n\end{pmatrix} \tag{C.25}$$

D ist die Diagonalmatrix, die die Eigenwerte E_i in der Diagonalen enthält. Dies ist eine einfache Eigenwertgleichung für die Matrix $O^{-1}H$, die im allgemeinen aber nicht selbstadjungiert ist. In unserem Fall sind H und O selbstadjungiert und O ist zudem positiv-definit. Daher ist eine Transformation in ein einfaches Eigenwertproblem für eine selbstadjungierte Matrix möglich. Da O eine selbstadjungierte, positiv-definite Matrix ist, lässt sich stets eine Cholesky-Zerlegung $O = LL^\dagger$ durchführen. Mit $Y = L^\dagger X$ wird aus (C.25) das einfache Eigenwertproblem:

$$Y^{-1}WY = D \qquad \Leftrightarrow \qquad W\vec{y}_i = E_i\vec{y}_i \qquad W := L^{-1}H(L^{-1})^\dagger = W^\dagger \quad \text{(C.26)}$$

Für Y gilt die entsprechende Definition wie für X. Jetzt ist die zu diagonalisierende Matrix W selbstadjungiert, was numerische Vorteile gegenüber (C.25) bringt. (C.26) lässt sich mit Hilfe von Standart-Eigenwert-Programmen lösen. In der Matrixschriebweise lautet die Normierung der Eigenvektoren einfach:

$$X^\dagger OX = Y^\dagger Y = \mathbf{1} \qquad \mathbf{1} \text{ Einheitsmatrix} \quad \text{(C.27)}$$

C.5 Standard-Parameter von Kupfer

Wigner-Seitz-Radius: $S = 2.669a_0$

Parameter	s	p	d	f	in
E_ν	-539	-397	-352	-355	mRy
$\omega(-)$	100	954	10	4410	mRy
$S\Phi^2(-)$	332.5	316	17.4	402	mRy
$10^3\Phi(-)/\Phi(+)$	844	671	-29	570	-
$\langle\dot{\phi}^2_{\nu\ell}\rangle^{-\frac{1}{2}}$	4183	5904	613	13067	mRy

C.6 Gitter-Summen

Bei der Berechnung der Struktur-Matrizen tauchen Gitter-Summen über alle Gitterpunkte im direkten bzw. im reziproken Gitter bis zu einer bestimmten Schale[2] auf. Es ist daher hilfreich, sich eine Liste mit Gitterpunkten und deren Schalen-Nummer anzulegen. Am einfachsten erzeugt man zunächst eine Liste aus $(2N+1)^3$ Gitterpunkten gemäß:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \qquad n_i = -N, -N+1, ..., N$$

In der Liste wird neben den Gitterpunkten auch der Abstand zum Ursprung $d^2 = \sum_{i=1}^{3} \mathbf{R}_i^2$ abgespeichert. Die Zahl N muss so groß gewählt werden, dass auf jeden Fall alle Gitterpunkte der zu berechnenden Schalen in der Liste auftauchen. Die Liste wird nun nach den d^2 Einträgen sortiert. Ist dies geschehen, so ist es einfach, jedem Eintrag der Liste die Schale hinzuzufügen. Diese Liste kann nun direkt bei der Berechnung der Gitter-Summe verwendet werden. Man findet die folgende Tabelle:

[2] Eine Schale ist die Menge aller Gitterpunkte, die dieselben Abstände zu einem ausgezeichneten Gitterpunkt haben.

FCC				BCC				SC			
$\mathbf{a}_1 = (0,1,1)$ $\mathbf{a}_2 = (1,0,1)$ $\mathbf{a}_3 = (1,1,0)$				$\mathbf{a}_1 = (-1,1,1)$ $\mathbf{a}_2 = (1,-1,1)$ $\mathbf{a}_3 = (1,1,-1)$				$\mathbf{a}_1 = (1,0,0)$ $\mathbf{a}_2 = (0,1,0)$ $\mathbf{a}_3 = (0,0,1)$			
n	d^2	#	$\sum$	n	d^2	#	$\sum$	n	d^2	#	$\sum$
1	2	12	12	1	3	8	8	1	1	6	6
2	4	6	18	2	4	6	14	2	2	12	18
3	6	24	42	3	8	12	26	3	3	8	26
4	8	12	54	4	11	24	50	4	4	6	32
5	10	24	78	5	12	8	58	5	5	24	56
6	12	8	86	6	16	6	64	6	6	24	80
7	14	48	134	7	19	24	88	7	8	12	92
8	16	6	140	8	20	24	112	8	9	30	122
9	18	36	176	9	24	24	136	9	10	24	146
10	20	24	200	10	27	32	168	10	11	24	170
11	22	24	224	11	32	12	180	11	12	8	178
12	24	24	248	12	35	48	228	12	13	24	202
13	26	72	320	13	36	30	258	13	14	48	250
14	30	48	368	14	40	24	282	14	16	6	256
15	32	12	380	15	43	24	306	15	17	48	304
16	34	48	428	16	44	24	330	16	18	36	340
17	36	30	458	17	48	8	338	17	19	24	364
18	38	72	530	18	51	48	386	18	20	24	388
19	40	24	554	19	52	24	410	19	21	48	436
20	42	48	602	20	56	48	458	20	22	24	460
21	44	24	626	21	59	72	530	21	24	24	484
22	46	48	674	22	64	6	536	22	25	30	514
23	48	8	682	23	67	24	560	23	26	72	586
24	50	84	766	24	68	48	608	24	27	32	618
25	52	24	790	25	72	36	644	25	29	72	690
26	54	96	886	26	75	56	700	26	30	48	738
27	56	48	934	27	76	24	724	27	32	12	750
28	58	24	958	28	80	24	748	28	33	48	798
29	62	96	1054	29	83	72	820	29	34	48	846
30	64	6	1060	30	84	48	868	30	35	48	894

Tabelle: n ist die Nummer der Schale, wobei die 0. Schale nur den Nullpunkt enthält. d ist der Abstand der Gitterpunkte in der n-ten Schale zum Nullpunkt. # ist die Anzahl der Gitterpunkte in der n-ten Schale. $\sum$ ist die Anzahl der Gitterpunkte in der 1. bis zur n-ten Schale

Index

Literaturverzeichnis

[1] J. Callaway: *Quantum Theory of the Solid State*, 1974

[2] G. Czycholl: Skript zur Festkörpertheorie I, 1996

[3] N.W. Ashcroft / N.D. Mermin: Solid State Physics, 1976

[4] G. Czycholl: Skript zur Vielteilchenphysik, 1996

[5] R.M. Dreizler / E.K.U. Gross: *Density Functional Theory*, (Springer-Verlag, 1990)

[6] J. Hubbard: Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963)

[7] P. Hohenberg / W. Kohn: Phys. Rev. 136, **B864** (1964)

[8] Barth / Hedin: J. Phys. C **5**, 1629-1642 (1972)

[9] H.L. Skriver: *The LMTO Method*, (Springer-Verlag, Berlin, 1984)

[10] O.K. Andersen: Phys. Rev. **B12**, 3060 (1975)

[11] O.K. Andersen: "Electronic Structure of Metals", *Troisième Cycle de la Physique en Suisse Romande*, Geneve 1978 (unpublished)

[12] David J. Singh: *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, (Kluwer Academinc Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1994)

[13] E. Fick: *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie* 6. Auflage, 1988

[14] E. Stiefel: *Gruppentheoretische Methoden und ihre Anwendung*, Teubner Stuttgart 1979

[15] G. Baym: Lectures on Quantum Mechanics, 1969

[16] N. Marzari / D. Vanderbilt: Phys. Rev. **B56**, 12847 (1997)

[17] D. Vanderbilt / R.D. King-Smith: Phys. Rev. **B48**, 4442 (1993)

[18] I. Schnell: Berechnung elektronischer Bandstrukturen in periodischen Potentialen, (Studienarbeit, Universität Bremen, 1997)

[19] E.U. Condon / G.H. Shortley: *The Theory of Atomic Spectra*, (Cambridge University Press), 1953

[20] J.D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, (second edition), 1975

[21] A. Svane / O.K. Andersen: Phys. Rev. **B34**, 5512 (1986)

[22] B. Kramer / A. MacKinnon: *Localisation – Theory and Experiment*, Preprint 1993

[23] V.I. Anisimov / J. Zaanen / O.K. Anderson: Phys. Rev. **B44**, 943 (1991)

[24] Mark S. Hybertsen / M. Schlüter / Niels E. Christensen: Phys. Rev. **B39**, 9028 (1988)

[25] M. Abramowitz / I. Stegun: Handbook of Mathematical Functions, 1964

[26] W.H. Press / S.A. Teukolsky / W.T. Vetterling / B.P. Flannery: Numerical Recipes in C, 1988

Literatur zu einzelnen Kapiteln

Kapitel 1:
Zum Einführungskapitel existierten eine Vielzahl von Büchern und Arbeiten. Hier wird insbesondere [2] erwähnt. Eine ausführliche Beschreibung der Dichtefunktional-Theorie ist [5].

Kapitel 2:
Die ausführlichste Beschreibung der LMTO-Methode findet sich in [9]. Wichtige Details finden sich in [11], [10].

Kapitel 3:
Eine allgemeine Beschreibung der Raum- und Punktgruppe findet sich in [1]. Eine gute Beschreibung der Darstellung der Rotationsgruppe findet sich in [15].

Kapitel 4:
Die Konstuktion von lokalisierten Wannier-Funktionen folgt dem hervorragendem Paper [16].

Anhang B:
Eine mathematische Einführung in die Darstellungen von Gruppen findet sich in [14]. Anschaulicher und für die Bedürfnisse dieser Arbeit völlig ausreichend ist [13].

An dieser Stelle möche ich mich für die vielfältige Unterstützung bedanken, die ich beim Anfertigen dieser Arbeit erhalten habe. Mein Dank gilt zunächst Prof. Dr. G. Czycholl, der diese Arbeit möglich gemacht hat. Weiter bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe Theoretische Festkörperphysik, insbesondere bei Sönke Wermbter und V. Janiš für die zahlreichen Dikussionen.

Ein besonderer Dank gilt Robert C. Albers, der meinen Aufenthalt in Los Alamos (am Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA) zur Einarbeitung in die numerischen Methoden der Bandstrukturrechnungen möglich gemacht hat. Insbesondere möchte ich mich bei Matthew D. Jones bedanken, der mir sehr bei der Einarbeitung in die Programme geholfen hat.

Weiter bedanke ich mich bei Niels E. Christensen in Åarhus (Dänemark).

Bei meinen Eltern und meinem Bruder bedanke ich mich für die Unterstützung, die ich während des gesamten Studiums erhalten habe.