

# Kapitel 5

## Bandstruktur Berechnungen

### 5.1 Dichte-Funktional-Theorie

#### 5.1.1 Problemstellung

Wir nehmen an, dass sich die Kerne aufgrund ihrer viel größeren Masse nur sehr langsam bewegen (Born-Oppenheimer-Näherung) und wir betrachten nur den elektronischen Anteil des Hamilton-Operators,

$$H_{el} = T_e + V_{ext} + U_{ee} . \quad (5.1)$$

Wir unterdrücken im Folgenden die Spin-Indizes. Dabei ist

$$T_e = \int d^3r \psi^+(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi(\mathbf{r}) \quad (5.2)$$

die kinetische Energie der Elektronen,

$$V_{ext} = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (5.3)$$

die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen (als “externes Potential”) und

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi^+(\mathbf{r}_1) \psi^+(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_1) \quad (5.4)$$

die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Wir bemerken, dass  $V_{ext}$  nur von der Teilchendichte  $\rho(\mathbf{r}) = \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$  abhängt.

#### Hartree-Näherung

In Kap. 3.1 haben wir mit der Hartree-Näherung ein einfaches Verfahren kennengelernt, um das Vielteilchenproblem (5.1) approximativ auf ein Einteilchen-Problem zu reduzieren. Es ist klar, dass eine solche (brutale) Näherung nicht immer gut sein kann, es gibt Situationen (Mott-Hubbard-Isolator, magnetische Systeme, fraktioneller Quanten-Hall-Effekt) in welchen es prinzipiell nicht möglich ist, eine Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des Systems durch eine Einteilchen-Basis zu finden, welche qualitativ korrekt ist.

Auf der anderen Seite existieren viele Situationen, und die “normalen” Materialien, insbesondere die “normalen” Metalle gehören hierzu, für welche man zeigen kann (durch die

Fermi-Flüssigkeits-Theorie), dass eine Beschreibung durch eine optimale Ein-Teilchen-Basis qualitativ in Ordnung ist. Somit stellt sich das Problem, eine solche optimale Basis zu finden.

Die Standardmethode hierfür ist die Dichte-Funktional-Theorie (DFT), für welche Walter Kohn 1998 den Nobelpreis für Chemie erhalten hat, zusammen mit John Pople für die Entwicklung numerischer Methoden.

### 5.1.2 Das Theorem von Hohenberg und Kohn

Hohenberg und Kohn haben 1965 folgendes Theorem bewiesen:

- I. Jede Observable eines stationären quanten-mechanischen Systems kann (im Prinzip exakt) aus der Grundzustands-Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  alleine berechnet werden.
- II. Die Grundzustands-Dichte kann (im Prinzip exakt) mit variationellen Methoden berechnet werden, welche nur die Teilchen-Dichte benützen.

Für den Beweis des ersten Theorems betrachten wir in  $H_{el} = T_e + V_{ext} + U_{ee}$  das externe Potential  $V_{ext}$  (das der Kerne) als Variable. Für ein gegebenes externes Potential werden alle Observablen, insbesondere die Grundzustands-Energie und die Teilchen-Dichte  $\rho(\mathbf{r})$ , konkrete Werte im Grundzustand annehmen.

Hohenberg und Kohn haben sich nun die umgekehrte Frage gestellt:

Ist das externe Potential  $V_{ext}(\mathbf{r})$  eindeutig durch die Teilchendichte  $\rho(\mathbf{r})$  bestimmt?

Wenn dem nämlich so wäre, dann wäre das Theorem bewiesen, da das externe Potential (indirekt) ja alle weiteren Grundzustands-Eigenschaften bestimmt.

#### Beweis des ersten Theorems durch Widerspruch

1. Nehmen wir an, wir würden die exakte Grundzustands-Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  kennen.
2. Wir nehmen an, der Grundzustand  $\Psi$  sei nicht entartet. Diese Annahme kann bei geeigneten Verallgemeinerungen des Theorems von Hohenberg und Kohn fallengelassen werden.
3. Annahme: Es gäbe zwei verschiedene externe Potentiale  $V_{ext}$  und  $V'_{ext}$ , welche zur gleichen Teilchendichte  $\rho(\mathbf{r})$  führen würden.

Es seien dann  $H_{el}$  und  $H'_{el}$  die beiden unterschiedlichen Hamiltonians sowie  $\Psi$  und  $\Psi'$  die beiden (unterschiedlichen) Grundzustands-Vielteilchen-Wellenfunktionen mit  $E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  und  $E'_0 = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle$ .

4. Das Variationstheorem sagt uns

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \overbrace{\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle}^{E'_0} + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\mathbf{r} . \end{aligned} \quad (5.5)$$

5. Und umgekehrt:

$$E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \overbrace{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}^{E_0} + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \quad (5.6)$$

$$= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\mathbf{r} . \quad (5.7)$$

6. Wir addieren (5.5) und (5.6) Seite für Seite

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 . \quad (5.8)$$

Dies ist nun nicht mit der Annahme 2. (Grundzustand nicht entartet) und  $E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$  kompatibel.

### Funktionale

Wir wissen nun, dass  $\rho(\mathbf{r})$  das externe Potential  $V_{ext}$  und die Gesamtanzahl  $N$  von Teilchen

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.9)$$

bestimmt, sowie alle weiteren Grundzustandseigenschaften, inklusive der kinetischen Energie  $T_e$  und der Wechselwirkungsenergie  $U_{ee}$ . Folglich ist die Grundzustands-Energie ein Funktional der Teilchendichte:

$$\boxed{E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ext}[\rho] + U_{ee}[\rho]} . \quad (5.10)$$

### Das zweite Theorem

Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn stellt ein Variationsverfahren zur Berechnung der Grundzustandsenergie zur Verfügung. Sei  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  irgendeine physikalisch mögliche Teilchendichte (“Versuchsdichte”), dann gilt

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}], \quad \text{mit} \quad \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq \mathbf{0}, \quad \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N , \quad (5.11)$$

wobei  $E[\tilde{\rho}]$  das Energie-Funktional (5.10) ist. Das Energie-Funktional wird also von der Verteilungsfunktion minimiert, welche der Teilchendichte im Grundzustand entspricht.

### Beweis des zweiten Theorems

Bis auf mathematische Feinheiten ist der Beweis einfach. Nach dem ersten Theorem entspricht jedes  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  einem externen Potential  $\tilde{V}_{ext}$  und somit einem Hamiltonian  $\tilde{H}_{el}$ . Sei nun  $\tilde{\Psi}$  die Grundzustands-Wellenfunktion von  $\tilde{H}_{el}$ , dann gilt

$$\tilde{\rho} \rightarrow \tilde{H}_{el} \rightarrow \tilde{\Psi} ; \quad \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = E[\tilde{\rho}] \geq E_0 \equiv E[\rho_0] , \quad (5.12)$$

wobei  $\rho_0(\mathbf{r})$  die wahre Grundzustands-Dichte-Verteilung ist.

### 5.1.3 Die Methode von Kohn und Sham

Nun ist das Dichtefunktional (5.10) gut und schön, aber unbrauchbar, solange man nicht die explizite Form kennt. Zudem mag einen die Abwesenheit von Wellenfunktionen in (5.10) stören, wo doch Interferenz-Phänomene das Herz der Quantenmechanik sind. Kohn und Sham haben nun 1965 einen Ausweg vorgeschlagen, die eigentliche Dichte-Funktional-Theorie. Zu diesem Zwecke haben sie (5.10) umgeschrieben:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [V_{ext}(\mathbf{r}) + U_{cl}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (5.13)$$

wobei  $T_0[\rho]$  das Funktional der kinetischen Energien der freien Elektronen ist, ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung, aber im Feld der Kerne.

$$U_{cl}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (5.14)$$

ist der Hartree-Beitrag (siehe Kap. 3.1) zur Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Er beinhaltet (die nicht erlaubte) Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selber.  $V_{ext}(\mathbf{r})$  ist das externe Potential:

$$V_{ext} = \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha} e}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} . \quad (5.15)$$

#### Austausch-Korrelations-Funktional

Das letzte Funktional in Gl. (5.13), das Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}[\rho]$ , beinhaltet alles, was die anderen Terme nicht haben:

- Der Austausch zwischen den Elektronen (siehe Kap. 5.1.4).
- Dynamische Elektron-Elektron-Korrelationen, denn nicht-wechselwirkende Elektronen sind nur aufgrund des Pauli-Prinzips korreliert.
- Der Teil der kinetischen Energie, welcher aus  $T_0[\rho]$  das exakte Funktional  $T_e[\rho]$  macht.
- Korrektur der Selbstwechselwirkung in  $U_{cl}(\mathbf{r})$ .

Das Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}[\rho]$  ist also ein ‘‘Unter-den-Teppich-Wischer’’. Es gibt jedoch recht brauchbare Approximationen für  $E_{xc}[\rho]$ , welche wir in Kap. 5.1.4 besprechen werden. Hier nehmen wir im folgenden erstmal an, dass  $E_{xc}[\rho]$  bekannt sei.

#### Chemisches Potential

Es ist leicht zu zeigen, dass das chemische Potential  $\mu$  durch

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} , \quad (5.16)$$

der funktionalen Ableitung des Energie-Funktional nach der Teilchendichte  $\rho(\mathbf{r})$  gegeben ist, denn  $\mu$  ist der Lagrange-Parameter bei der Variation von  $E[\rho(\mathbf{r})]$  bei konstanter Teilchenzahl  $N$ . Für den Grundzustand gilt nach dem zweiten Theorem von Hohenberg und Kohn

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (5.17)$$

woraus direkt (5.16) folgt. Insbesondere ist die rechte Seite von (5.16) unabhängig von der Ortskoordinate  $\mathbf{r}$ . Wir führen die Variation (5.17) für das Energie-Funktional (5.13) durch und erhalten

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{U}_{cl}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (5.18)$$

Wir definieren

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{U}_{cl}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}), \quad \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (5.19)$$

Dabei bezeichnet man  $\hat{V}_{xc}(\mathbf{r})$  als das *Austausch-Korrelations-Potential*. Damit finden wir für Gl. (5.18)

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}). \quad (5.20)$$

### Kohn-Sham-Gleichungen

Die Gleichung (5.20) enthält nur eine einzige Variable, die Ortsvariable  $\mathbf{r}$ , obwohl sie ein wechselwirkendes System von typischerweise  $10^{23}$  Elektronen beschreibt.

Der selbe Sachverhalt gilt für die Schrödinger-Gleichung freier Teilchen,

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (5.21)$$

welche durch die kinetische Energie  $T_0 = -\hbar^2 \Delta / (2m)$  beschrieben werden, in einem gegebenen externen Potential  $\hat{V}_{eff}$ . Das chemische Potential dieser freien Teilchen wäre dann genau durch die Gleichung (5.20) gegeben. Dabei sind in den *Kohn-Sham-Gleichungen* (5.21)

- $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$   
die sog. Kohn-Sham-Orbitale.
- $\epsilon_i$   
die sog. "Pseudo-Einteilchen-Energie". Sie habe streng mathematisch gesehen eigentlich keine physikalische Bedeutung, werden jedoch in Bandstruktur-Rechnungen meist als die Einteilchen-Bänder interpretiert.

Die Kohn-Sham-Gleichungen (5.21) bilden die Basis einer ganzen Industrie von Bandstruktur-Berechnungen.

### Lokale-Dichte-Näherung

Zu beachten ist, dass das exakte Austausch-Korrelations-Potential  $V_{ex}(\mathbf{r})$  nach der Definition (5.19) ein Funktional von  $\rho(\mathbf{r}')$  ist, also von den Werten der Teilchendichte im ganzen Kristall. Das (hypothetische) lineare Funktional

$$V_{ex}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' v_{ec}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}')$$

hätte beispielsweise diese nicht-lokale Abhängigkeit von  $\rho(\mathbf{r}')$ , wobei man  $v_{ec}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  als Integralkern bezeichnen würde.

Für alle praktischen Rechnungen verwendet man nun Approximationen der Form

$$\boxed{V_{ec}[\rho] \simeq V_{ec}[\rho(\mathbf{r})]} . \quad (5.22)$$

D.h.  $V_{ex}(\mathbf{r})$  ist nur eine Funktion der *lokalen Dichte*  $\rho(\mathbf{r})$ . Ein Beispiel für eine derartige Näherung werden wir in Abschnitt 5.1.4 besprechen.

Gl. (5.22) wird *Local Density Approximation* (LDA) genannt und ist die eigentliche Grundlage für den überwältigen Erfolg der Dichte-Funktional-Theorie. Denn man gelernt gute Approximationen der Form (5.22) zu entwickeln, während sich die exakte Form des Austausch-Korrelations-Potentials nicht klären ließ.

### Selbstkonsistenz-Schleife

Die Kohn-Sham-Gleichungen sind selbstkonsistent zu lösen. Aus den besetzten Kohn-Sham-Orbitalen  $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ , d.h. aus allen Kohn-Sham-Orbitalen mit  $\epsilon_i < \mu$ , erhält man die via

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (5.23)$$

die Teilchendichte  $\rho(\mathbf{r})$ , via

$$T_0[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla_i^2 | \phi_i^{KS} \rangle \quad (5.24)$$

die kinetische Energie  $T_0[\rho]$  und das effektive Potential  $V_{eff}[\rho]$  aus

$$V_{eff}[\rho] = \int [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{U}_{cl}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{ec}[\rho(\mathbf{r})] .$$

Diese Berechnungen sind numerisch zu lösen und wegen ihrer Bedeutung wurden eine ganze Reihe von Programm-Paketen entwickelt (Gauss, Wien, ..) welche diese Rechnungen unter Berücksichtigung aller Kristallsymmetrien durchführen.

## 5.1.4 Das Austausch-Korrelations-Funktional

Eine Möglichkeit Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}[\rho]$  zu erhalten ist dieses für lösbare Modellsysteme zu berechnen.

Das einfachste Modellsystem ist das Elektronengas (Coulomb-Gas)

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_k c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}-\mathbf{q}, \sigma'}^{\dagger} V_q c_{\mathbf{p}, \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma}, \quad (5.25)$$

wobei  $V$  das Volumen ist,

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5.26)$$

die Dispersionsrelation freier Elektronen und

$$\begin{aligned} V_q &= \lim_{\mu \rightarrow 0} \int d^3r e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-\mu r} \frac{e^2}{|\mathbf{r}|} = \lim_{\mu \rightarrow 0} (2\pi e^2) \int_0^{\infty} r dr \int_{-1}^1 d \cos \theta e^{iqr \cos \theta} e^{-\mu r} \\ &= (2\pi e^2) \lim_{\mu \rightarrow 0} \int_0^{\infty} r dr \frac{e^{iqr} - e^{-iqr}}{iqr} e^{-\mu r} = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{q^2 + \mu^2} \\ &= \frac{4\pi e^2}{q^2} \end{aligned} \quad (5.27)$$

das (abstoßende) Coulomb-Potential im Fourier-Raum.

### Fermi-See

Wir betrachten den gefüllten Fermi-See

$$|\Psi\rangle = \prod_{\mathbf{k} \in \text{FS}} c_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} |0\rangle, \quad \epsilon_k < E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m},$$

d.h. eine einfache Slater-Determinante als Variationsansatz für das wechselwirkende System. Der Fermi-Wellenvektor hängt mit der Teilchendichte pro Spin  $n_{\sigma}$  via

$$n_{\sigma} = \int_{\mathbf{k} \in \text{FS}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{4\pi}{3} \frac{k_F^3}{(2\pi)^3} = \frac{k_F^3}{6\pi^2} \quad (5.28)$$

zusammen. Der Erwartungswert  $\langle V_q \rangle_{\text{FS}} = E_c + E_{ex}$  von  $V_q$  in  $|\Psi\rangle$  hat zwei Terme:

- Direkter Term (Hartree-Term):  $\mathbf{q} = 0$

Dieser Term,

$$\frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \langle \Psi | c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}, \sigma}^{\dagger} V_{|0} c_{\mathbf{p}, \sigma} c_{\mathbf{k}, \sigma} | \Psi \rangle,$$

divergiert und wird durch den Untergrund der positiven Ionen kompensiert (globale Ladungsneutralität, wir brauchen ihn also nicht zu berücksichtigen).

- Austauschterm (Fock-Term) :  $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{k}$

Dieser ist nur für parallele Spins,  $\sigma \neq \sigma'$ , wirksam:

$$\frac{E_{xc}^{\sigma}}{V} = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \langle \Psi | c_{\mathbf{p}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} V_{|\mathbf{p}-\mathbf{k}|} c_{\mathbf{p}, \sigma} c_{\mathbf{k}, \sigma} | \Psi \rangle = \int_{\mathbf{k} \in \text{FS}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \underbrace{\int_{\mathbf{p} \in \text{FS}} \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{-4\pi e^2}{|\mathbf{p} - \mathbf{k}|^2}}_{\equiv \Sigma(k)},$$

wobei wir mit  $\Sigma(k)$  die sog. Selbstenergie definiert haben.

**Selbstenergie**

Wir berechnen zuerst die Selbstenergie  $\Sigma(k)$ :

$$\begin{aligned}\Sigma(k) &= -\frac{e^2}{\pi} \int_0^{k_F} p^2 dp \int_{-1}^1 \frac{d \cos \theta}{k^2 + p^2 - 2kp \cos \theta} = -\frac{e^2}{\pi k} \int_0^{k_F} p dp \ln \left| \frac{k+p}{k-p} \right| \\ &= -\frac{e^2 k_F}{\pi} \left( 1 + \frac{1-y^2}{2y} \ln \left| \frac{1+y}{1-y} \right| \right),\end{aligned}\quad (5.29)$$

mit  $y = k/k_F$ . Diese Selbstenergie hat noch eine andere Bedeutung, welche wir später im Rahmen des diagramatischen Zuganges zum Elektronengas besprechen werden. Hier brauchen wir nur das Integral

$$\frac{E_{xc}^\sigma}{V} = \int_{k \in \text{FS}} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \Sigma(k) = -\frac{k_F^3}{2\pi^2} \left( \frac{e^2 k_F}{\pi} \right) \int_0^1 y^2 dy \left( 1 + \frac{1-y^2}{2y} \ln \left| \frac{1+y}{1-y} \right| \right). \quad (5.30)$$

Wir finden mit (5.28)

$$\frac{E_{xc}^\sigma}{V} = -\frac{1}{8} \frac{e^2}{\pi^3} k_F^4 = -\frac{1}{8} \frac{e^2}{\pi^3} (6\pi^2 n_\sigma)^{4/3} = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} n_\sigma^{4/3}, \quad (5.31)$$

und somit für das Austausch-Potential  $E_{xc}[\rho]$

$$E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = -\frac{9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \left[ \rho_\uparrow^{4/3}(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow^{4/3}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}, \quad (5.32)$$

mit  $\alpha = 2/3$ . Diese Näherung ist schon recht brauchbar, auch wenn es heute noch bessere gibt.

**Diskussion**

Lokale Dichte-Funktionale wie das in Gl. (5.32) werden für die Berechnung der Bandstruktur in Festkörper und sogar für die Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen eingesetzt. Dabei denkt man sich, dass die Näherung vom exakten Austausch-Korrelations-Potential durch das des freien Elektronengases immer dann gerechtfertigt ist, wenn sich die Teilchendichte  $\rho(\mathbf{r})$  nicht wesentlich auf einer Längenskale von  $2\pi/k_F$  ändert, wobei  $k_F$  "lokal" durch (5.28) gegeben ist (mit  $n_\sigma \rightarrow \rho_\sigma(\mathbf{r})$ ). Der Parameter  $\alpha \approx 0.7 - 0.8$  wird dabei empirisch für die verschiedenen Elemente eingestellt.

**5.2 Bandstrukturen: Beispiele und Methoden**

In Kap. 3.4 haben wir mit den Wannier-Funktionen und den ebenen Wellen mögliche Basisfunktionen für die Berechnung der Bandstruktur in effektiven Ein-Teilchen-Formulierungen, wie der Kohn-Sham-Gleichungen (5.21) diskutiert. Um ein möglichst aussagekräftiges physikalisches Bild zu erhalten ist es jedoch wichtig, die Basis jeweils an das physikalische Problem anzupassen. Eine solche "angepasste" Basis ist dann auch bei der numerischen Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen sehr vorteilhaft, man wird dann i.A. mit einer kleinen Anzahl von Basisfunktionen auskommen und damit reduziert sich die Dimension der Matrizen, welche diagonalisiert werden müssen. Wir diskutieren nun einige der wichtigsten Basissätze und lernen dabei auch noch eine ganze Menge Physik.



### 5.2.1 Stark gebundenes Elektron und LACO-Methode

Für die Bänder von Isolatoren und für die tiefliegenden Bänder von Metallen gehen wir von der Vorstellung aus, dass Elektronen im wesentlichen an den Atomen sitzen und nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit im Zwischenbereich. Wir versuchen Eigenzustände durch Überlagerung der atomaren Wellenfunktionen zu konstruieren. Dieser LCAO-Zugang (Linear Combination of Atomic Orbitals) wird auch häufig benutzt, um die numerischen Ergebnisse einer DFT-Rechnung physikalisch zu interpretieren, indem man die DFT-Bandstruktur "fittet" (Tight-Binding-Fit).

#### Basis atomarer Orbitale

Es seien  $n$  Atom-Orbitale gegeben  $\phi_i(\vec{r})$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Wir wollen nun den Kristall aus vielen Einheitszellen zusammensetzen und nehmen der Einfachheit an, dass ein Atom pro Einheitszelle vorliegt. Die Orbitale seien für jeden Gitterplatz orthonormiert

$$\int d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = \delta_{i,j} .$$

Die Überlapp-Matrixelemente

$$\tilde{I}_{i,j}(\vec{R}) := \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad \tilde{I}_{i,j}(0) = \delta_{i,j} ,$$

sind i.A. für  $\vec{R} \neq 0$  von Null verschieden. Die zu den atomaren Orbitalen zugeordneten Bloch-Funktionen lauten

$$\psi_{\vec{k},j}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (N \text{ Anzahl Atome})$$

wobei wir jetzt  $j = 1, 2, \dots, n$  als Bandindex interpretieren können.

Die Bloch-Funktionen  $\psi_{\vec{k},j}(\vec{r})$  sind i.a. nicht orthonormiert, denn die atomaren Orbitale  $\phi_i(\vec{r} - \vec{R})$  sind keine Wannier-Zustände. Die Überlapp-Matrixelemente  $I_{i,j}(\vec{k}) = \langle \psi_{\vec{k},i} | \psi_{\vec{k},j} \rangle$  sind

$$I_{i,j}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R} - \vec{R}')} \int_V d^3r \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}') \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \tilde{I}_{i,j}(\vec{R}) .$$

Die Zustände  $|\psi_{\vec{k},j}\rangle$  sind auch keine Eigenzustände des Hamilton-Operators (können es auch prinzipiell nicht sein, da nicht orthogonal), man hat vielmehr eine geeignete Überlagerung zu bilden. Praktisch muss die Zahl  $n$  der Orbitale beschränkt werden. Dies ist die Approximation der LACO-Methode.

#### Diagonalisierung in einer nicht-orthogonalen Basis

Wir werden auf das verallgemeinerte Diagonalisierungsproblem der Matrix  $h$  geführt

$$h_{i,j}(\vec{k}) \equiv \langle \psi_{\vec{k},i} | H | \psi_{\vec{k},j} \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \tilde{h}_{i,j}(\vec{R}) ,$$

mit

$$\tilde{h}_{i,j}(\vec{R}) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \phi_i^*(\vec{r}) H \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) . \quad (5.33)$$

Für die Eigenfunktionen gilt der übliche Ansatz

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_j c_j |\psi_{\vec{k},j}\rangle \quad \text{mit} \quad H |\psi_{\vec{k}}\rangle = E_I(\vec{k}) |\psi_{\vec{k}}\rangle . \quad (5.34)$$

Da aber die zugrundeliegende Basis nicht orthonormiert ist, wird hieraus

$$\sum_j h_{i,j}(k) c_j = E_I(\vec{k}) \sum_j I_{i,j}(\vec{k}) c_j$$

und führt zur Säkulargleichung

$$\text{Det} \left[ h(\vec{k}) - E_I(\vec{k}) I(\vec{k}) \right] = 0 .$$

Man erhält daher nicht die Eigenwerte  $E(\vec{k})$  von  $h$ , welche physikalisch nicht relevant sind, sondern die Eigenwerte  $E_I(\vec{k})$  vom Hamilton-Operator  $I^{-1/2} h I^{-1/2}$  in einer orthonormierten Basis.

### **Fall stark lokalisierter Orbitale**

Eine Vereinfachung stellt sich ein, falls  $\tilde{I}(\vec{R})$  schnell abfällt, die Orbitale also nahe der Atomrümpfe lokalisiert sind, was durchaus möglich ist, denn atomare Orbitale fallen i.A. exponentiell als Funktion der Distanz zum Zentrum ab. Bei  $3d$  und  $4f$  Verbindungen ist dieser exponentielle Abfall i.A. dann auch schnell genug. In diesem Fall kann man

- nur die nächsten Nachbarn (kleinsten  $\vec{R} \neq 0$ ) berücksichtigen (abgesehen vom onsite-Beitrag  $\vec{R} = 0$ );
- nach  $I^{-1/2}$  nach den Nebendiagonal-Elementen entwickeln.

Die inverse Überlapp-Matrix hat die Form

$$I^{-1/2} = \left( \mathbf{1} + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \tilde{I}(\vec{R}) \right)^{-1/2} \approx \mathbf{1} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \tilde{I}(\vec{R}) ,$$

falls  $I(\vec{R} \neq 0)$  nach Voraussetzung klein ist.

Aufgrund der Translationsinvarianz ist der Hamilton-Operator im Impulsraum diagonal. Betrachten wir nun den Fall eines einzigen Bandes, so können wir die Band-Indizes weglassen. Somit finden wir für die Eigenenergien

$$E_I(\vec{k}) = I^{-1/2} h I^{-1/2} \approx \tilde{h}(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left\{ \tilde{h}(\vec{R}) - \frac{1}{2} [\tilde{I}(\vec{R}) \tilde{h}(0) + \tilde{h}(0) \tilde{I}(\vec{R})] \right\} . \quad (5.35)$$

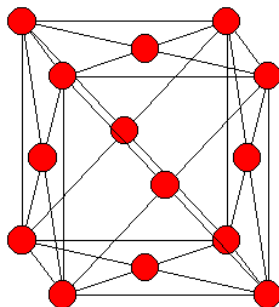
Hier wurde berücksichtigt, dass mit  $\tilde{I}(\vec{R})$  auch  $\tilde{h}(\vec{R})$  klein ist, den nach Gl. (5.33) fallen die Überlapp-Matrixelemente auch exponentiell mit der Distanz ab wenn es die atomaren Wellenfunktionen tun.

Man beachte, dass  $\tilde{h}(\vec{R})$  und  $\tilde{h}(0)\tilde{I}(\vec{R})$  von derselben Größenordnung sind. Die  $\tilde{I}(\vec{R})$ -Beiträge können daher nicht ignoriert werden.

### Flächen-zentriertes kubisches Gitter

Wir betrachten als Beispiel das *fcc*-Gitter unter Berücksichtigung von einem *s*-Orbital pro Gitterplatz, d.h.  $n = 1$  und von nur nächste Nachbarn,

$$\vec{R} = \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1), \quad \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \quad \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0) .$$



Die Größen  $\tilde{I}(\vec{R})$ ,  $\tilde{h}(\vec{R})$  sind nur vom Abstand  $|\vec{R}|$  abhängig, da die *s*-Orbitale sphärisch symmetrisch sind. Wir definieren

$$f(\vec{k}) = \sum_{\vec{R} \text{ n.Nachb.}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 4 \left( \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} + \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_z}{2} + \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \right)$$

Also hat das *s*-Band die Dispersion

$$E_I(\vec{k}) = \tilde{h}(0) + \left[ \tilde{h}(R) - \tilde{h}(0)\tilde{I}(R) \right] f(\vec{k}) .$$

### 5.2.2 Schwach gebundenes Elektron

Für ein kleines effektives Potential  $V$  (scheinbar unrealistisch, da immer divergentes Coulomb-Potential anwesend) können wir das Gitterpotential

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

in Störungstheorie behandeln. Wir verwenden eine Basis von Bloch-Funktionen (siehe Gl. (3.10))

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (5.36)$$

da  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$  gitterperiodisch ist.

### Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger-Gleichung hat im reziproken Raum die Form (vgl. (3.17))

$$\left( \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{G})^2}{2m} - E_{\vec{G}}(\vec{k}) \right) |\vec{k} - \vec{G}\rangle + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}' - \vec{G}} |\vec{k} - \vec{G}'\rangle = 0, \quad (5.37)$$

wobei wir  $|u_{\vec{k}-\vec{G}}\rangle \equiv |\vec{k}-\vec{G}\rangle$  gesetzt haben. Der reziproke Gittervektor  $\vec{G}$  indizierte für  $V=0$  die Bänder, jeder reziproke Gittervektor entspricht in der 1.BZ ein rückgefaltetes Band.

Die Dispersionsrelation ist für  $\vec{k} \in 1.BZ$  und  $H = T + V$

$$T|\vec{k}-\vec{G}\rangle = E_{\vec{G}}(\vec{k})|\vec{k}-\vec{G}\rangle, \quad E_{\vec{G}}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2(\vec{k}-\vec{G})^2}{2m}.$$

Es treten zwei Fälle auf.

- Ohne Entartung

$|\vec{k}-\vec{G}\rangle$  und  $|\vec{k}-\vec{G}'\rangle$  in (5.37) sind nicht entartet.

Wir können Störungstheorie zur Bestimmung der "wahren" Dispersion

$$E_{\vec{0}}^{(n)}(\vec{k}), \quad (\text{unterstes Band, Störungstheorie } n\text{-ter Ordnung})$$

anwenden, falls  $|E_{\vec{G}}(\vec{k}) - E_{\vec{0}}(\vec{k})| \ll V_{\vec{G}}$ . In zweiter Ordnung ( $n=2$ ) finden wir

$$E_{\vec{0}}^{(2)}(\vec{k}) = E_{\vec{0}}(\vec{k}) + \langle \vec{k} | V | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{G} \neq \vec{0}} \frac{|V_{\vec{G}}|^2}{E_{\vec{0}}(\vec{k}) - E_{\vec{G}}(\vec{k})}, \quad V_{\vec{G}} = \langle \vec{k} | V | \vec{k} - \vec{G} \rangle. \quad (5.38)$$

Die Störungsrechnung bricht zusammen, wenn  $E(\vec{k}) = E_{\vec{G}}(\vec{k})$ .

Diese Entartungsbedingung ist übrigens identisch mit der Behandlung elastischer Streuung von Elektronen am Kristall. Impuls- und Energie-Erhaltung sind  $\vec{k} \rightarrow \vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$ ,  $k^2 = k'^2$ . Elastische Streuung tritt für Bragg-Flächen auf, also am Brillouin-Zonen-Rand.

- Mit Entartung

Wir betrachten den Fall, dass es genau einen reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  mit  $E(\vec{k}) = E_{\vec{G}}(\vec{k})$  gibt. Dies ist die allgemeine Situation am Zonen-Rand, an speziellen Punkten kann die Entartung auch höher sein. In entarteter Störungstheorie vernachlässigen wir alle Kopplungen, welche aus dem entarteten Unterraum herausführen. Die Bestimmungsgleichungen für die Eigenenergie  $E$  sind

$$\begin{aligned} [E_{\vec{0}}(\vec{k}) + V_{\vec{0}} - E] |\vec{k}\rangle + V_{\vec{G}} |\vec{k} - \vec{G}\rangle &= 0 \\ V_{-\vec{G}} |\vec{k}\rangle + [E_{\vec{G}}(\vec{k}) + V_{\vec{0}} - E] |\vec{k} - \vec{G}\rangle &= 0, \end{aligned} \quad (5.39)$$

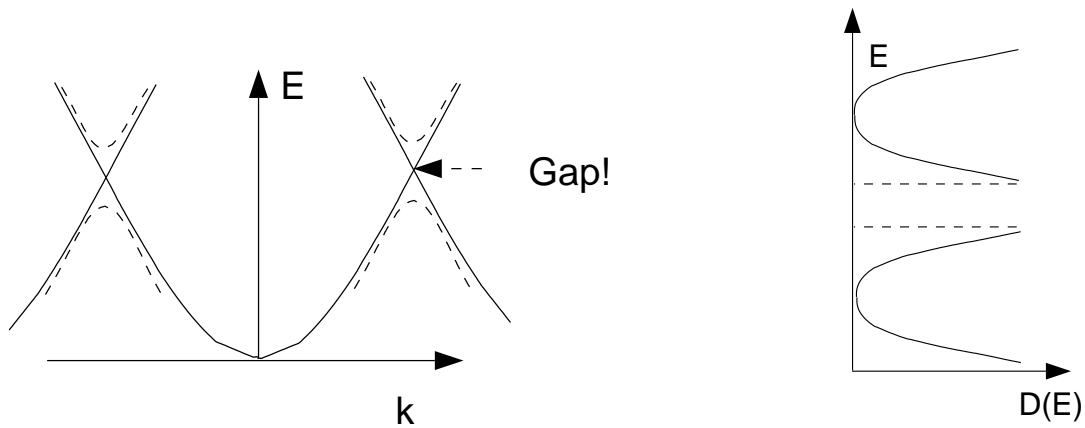
mit der Lösung

$$E^{\pm}(\vec{k}) = \frac{1}{2} [E_{\vec{0}}(\vec{k}) + E_{\vec{G}}(\vec{k})] + V_{\vec{0}} \pm \frac{1}{2} \sqrt{[E_{\vec{0}}(\vec{k}) - E_{\vec{G}}(\vec{k})]^2 + 4|V_{\vec{G}}|^2}, \quad (5.40)$$

da  $V_{-\vec{G}} = V_{\vec{G}}^*$ . Die Entartung wird durch die Störung aufgehoben, es bildet sich eine Bandlücke. Bei exakter Entartung gilt

$$E^{\pm}(\vec{k}) = E_{\vec{0}}(\vec{k}) + V_{\vec{0}} \pm |V_{\vec{G}}|, \quad \text{falls } E_{\vec{0}}(\vec{k}) = E_{\vec{G}}(\vec{k}).$$

Die Störungsrechnung nach einer ebenen Welle bricht immer am Rand der BZ zusammen.



### 5.2.3 OPW-Methode

Die Entwicklung von Bloch-Funktionen durch ebene Wellen ist für numerische Methoden ungünstig, da wir i.a. sehr viele (mehrere hundert bis tausend) mitnehmen müssen, aus folgenden Gründen

- Störungsrechnung bricht am Rand zusammen,
- Potential  $V(r)$  ist sehr stark in der Nähe der Atome.

Tatsächlich ist die Bloch-Funktion  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi_{\vec{k}} \rangle$  im inneratomaren Bereich den atomaren Eigenfunktionen sehr ähnlich. Die entsprechenden starken Oszillationen können nur durch viele ebene Wellen approximiert werden.

#### Rumpf-, Valenz- und Leitungsbänder

Wir nehmen nun eine wichtige physikalische Unterscheidung der Bänder vor:

- Rumpf-Bänder  
Die Rumpfelektronen, welche tiefliegenden Bänder wie z.B. das (1s)-Orbital beim Sauerstoff, besetzten leisten im Wesentlichen keinen Beitrag zur chemischen Bindung und den elektronischen Eigenschaften.  
Trotzdem kann man sie nicht einfach in einer Bandstruktur-Berechnung weglassen, aufgrund des Fermi-Prinzips.
- Valenz-Bänder  
Dieses sind die aktiven gefüllten Bänder unterhalb der Fermi-Kante.
- Leitungs-Bänder  
Dieses sind die aktiven nicht-gefüllten Bänder oberhalb der Fermi-Kante.

Im allgemeinen wird es eine gute Näherung sein die Rumpfelektronen durch atomare Orbitale

$$|\alpha\rangle = |\vec{R}, n\rangle$$

zu approximieren, d.h. in einem tight-binding Ansatz die nicht-diagonalen Elemente zu vernachlässigen, wie im Abschnitt 5.2.1 besprochen.

### Orthogonalized Plane Waves

Da alle Eigenfunktionen orthogonal sind, müssen die Bloch-Funktionen  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  auch orthogonal auf die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen  $|\alpha\rangle$  sein.

Wir definieren daher (nach Herring 1940) die *orthogonalisierte ebene Welle* (Orthogonalized Plane Wave):

$$|OPW\rangle_{\vec{k}} = |\vec{k}\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|\vec{k}\rangle, \quad \begin{array}{l} |\vec{k}\rangle : \text{ ebene Welle} \\ |\alpha\rangle : \text{ atomare Orbitale} \end{array} \quad (5.41)$$

Nach Konstruktion ist die  $|OPW\rangle$ -Funktion orthogonal zu den tiefliegenden Zuständen,  $\langle\alpha'|OPW\rangle_{\vec{k}} = 0$ , d.h. sie zeigt im inneratomaren Bereich starke Oszillationen. Es ist daher anzunehmen, dass sich die Eigenzustände des Hamilton-Operators  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  im Allgemeinen mit wenigen orthogonalisierte ebenen Wellen  $|OPW\rangle_{\vec{k}}$  gut approximieren lässt.

Die Schreibweise vereinfacht sich etwas, wenn wir den Projektions-Operator  $P = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|$  auf die Rumpfzustände benutzen:

$$\boxed{|OPW\rangle_{\vec{k}} = (1 - P)|\vec{k}\rangle}, \quad P = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|.$$

### Entwicklung nach OPWs

Die Entwicklung der exakten Eigenfunktion  $H|\psi_{\vec{k}}\rangle = E(\vec{k})|\psi_{\vec{k}}\rangle$  nach OPWs lautet nach dem Bloch-Theorem (3.12)

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} |OPW\rangle_{\vec{k}-\vec{G}} = (1 - P) \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} |\vec{k} - \vec{G}\rangle = (1 - P)|\phi_{\vec{k}}\rangle, \quad (5.42)$$

wobei

$$|\phi_{\vec{k}}\rangle \equiv \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} |\vec{k} - \vec{G}\rangle \quad (5.43)$$

ist. Die Entwicklung nach OPWs konvergiert i.a. schnell, wir brauchen also auch in  $|\phi_{\vec{k}}\rangle$  entsprechend wenige Terme.

### Das Pesudo-Potential

Wir betrachten nun explizit den Effekt der kinetischen Energie und des Potentials im Hamilton-Operator  $H = p^2/(2m) + V(\vec{r})$  auf die gesuchte Eigenfunktion  $|\psi_{\vec{k}}\rangle = (1 - P)|\phi_{\vec{k}}\rangle$  und finden

$$E(1 - P)|\phi_{\vec{k}}\rangle = H(1 - P)|\phi_{\vec{k}}\rangle = \left[ \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) - \sum_{\alpha} H|\alpha\rangle\langle\alpha| \right] |\phi_{\vec{k}}\rangle,$$

und, mit  $H|\alpha\rangle = E_{\alpha}|\alpha\rangle$ ,

$$\left( \frac{p^2}{2m} + W^E \right) |\phi_{\vec{k}}\rangle = E |\phi_{\vec{k}}\rangle,$$

wobei wir mit

$$\boxed{W^E(\vec{r}) = V(\vec{r}) + (E - H)P = V(\vec{r}) + \sum_{\alpha} (E - E_{\alpha})|\alpha\rangle\langle\alpha|}, \quad (5.44)$$

das sog. *Pseudopotential* verwendet haben. wobei wir im letzten Schritt  $H|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$  benutzt haben.

- Das Pseud-Potential  $W^E(\vec{r})$  ist insgesamt ein schwaches, energieabhängiges Potential, da der divergente Anteil der Coulomb-Anziehung der Kerne durch die Rumpfelektronen abgeschirmt wird.

Denn  $V(\vec{r})$  ist im allgemeinen negativ (Anziehung durch die Kerne) und da per Definition die Energie der Valenz und Leitungs-Elektronen über der der Rumpfelektronen liegt,  $E > E_\alpha$ , ist der zweite Term in (5.44) positiv. Die beiden Terme mitteln sich also näherungsweise weg.

- In unseren Betrachtungen haben wir die  $|\alpha\rangle$  als atomare Orbitale genähert. Streng genommen sind sie natürlich auch Wannier-Funktionen und die Herleitung kann entsprechend verallgemeinert werden.

Das Pseudopotential spielt für Bandstruktur-Berechnungen eine zentrale Rolle, es wird im allg. empirisch bestimmt.

### Störungstheorie

Da das Pseudopotential  $W^E(\vec{r})$  schwach ist, konvergiert die Entwicklung (5.43) von  $|\phi_{\vec{k}}\rangle$  nach ebenen Wellen schnell, in nullter Ordnung (in  $W^E(\vec{r})$ ) setzen wir  $|\phi_{\vec{k}}\rangle^{(0)} = |\vec{k}\rangle$ . Störungstheorie in  $W^E(\vec{r})$  bis zur zweiten Ordnung liefert dann

$$E_{\vec{0}}^{(2)}(\vec{k}) = E_{\vec{0}}(\vec{k}) + \langle \vec{k} | W^E | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{|W_{\vec{G}}^E|^2}{E_{\vec{0}}(\vec{k}) - E_{\vec{G}}(\vec{k})}. \quad (5.45)$$

Bei bekanntem  $E_\alpha$  und  $|\alpha\rangle$  bestimmt sich  $E = E^{(2)}(\vec{k})$  aus einer transzendenten Gleichung, denn in (5.2.3) kommt die Energie sowohl auf der rechten Seite explizit sowie implizit auf der linken Seite in  $W^E$  vor.

### Weitere Methoden

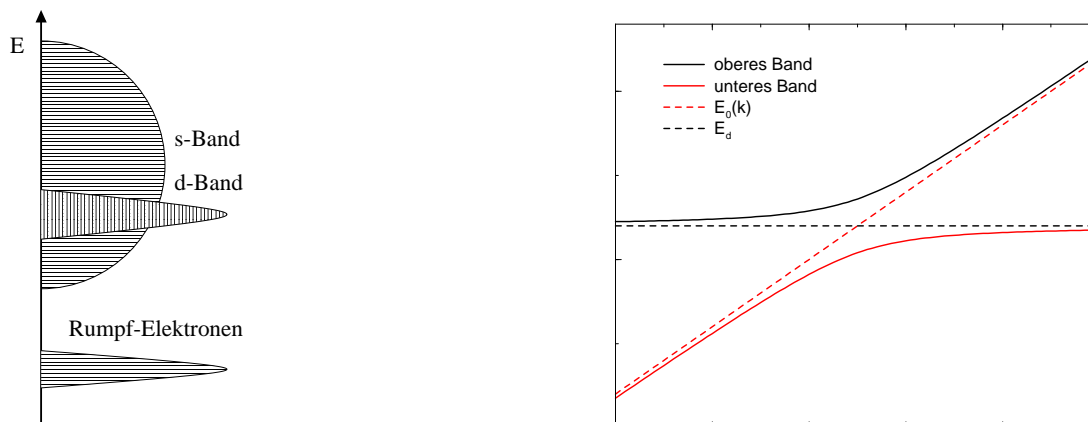
Wegen der grossen Bedeutung der DFT gibt es natürlich neben den hier besprochenen Methoden noch eine ganze Reihe weiterer, wie z.B.

- Zellenmethode (Wigner-Seitz)
- APW-Methode (augmented plane wave)
- KKR-Methode (Korringa-Kohn-Rostoker: integrale Form der Schrödinger-Gleichung mit Green-Funktion)

Eine Besprechung würde den Rahmen dieser Einführungsvorlesung sprengen, wir verweisen auf die entsprechenden Spezialvorlesungen bzw. auf die Literatur.

### 5.2.4 Übergangsmetalle und Pseudopotentialmethode

Bei einem einfachen Metall haben wir ein einziges Leitungsband weit entfernt von den Energiezuständen der Rumpfelektronen. Bei Übergangsmetallen, wie z.B. den Hochtemperatursupraleitern, überlappen ein breites  $s$ -Band und schmale  $d$ -Bänder:



#### Sonderrolle der $d$ -Bänder

Aufgrund der Überlappung können wir die  $d$ -Zustände nicht so einfach behandeln wie zuvor die Rumpfungszustände, deren Energien weit unterhalb des Leitungsbandes liegen. Wir betrachten daher eine verallgemeinerte orthogonalisierte planare Welle (OPW) in welchem wir die  $|d\rangle$ -Bänder

$$|d\rangle = |d_i, \vec{R}\rangle, \quad i = 1, \dots, 5$$

explizit (Sonderrolle) behandeln:

$$|OPW\rangle_{\vec{k}} = |\vec{k}\rangle + \sum_d a_d |d\rangle - \sum_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha | \vec{k}\rangle. \quad (5.46)$$

Ohne die  $d$ -Bänder entspricht dieses genau der Definition (5.41) der OPW-Orbitale.

#### Orthogonalitätsrelationen

Es ist

$$H = p^2/(2m) + V(\vec{r}), \quad V(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \tilde{v}(\vec{r} - \vec{R}).$$

Dabei sind die  $|d\rangle$  und  $|\alpha\rangle$  beides Lösungen des atomaren Problems,

$$\left( \frac{p^2}{2m} + \tilde{v}(r) \right) |d\rangle = E_d |d\rangle, \quad \left( \frac{p^2}{2m} + \tilde{v}(r) \right) |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle, \quad (5.47)$$

die  $|\alpha\rangle$  sogar auch des vollständigen Problems:  $H |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle$ .

Da Eigenfunktionen zueinander orthogonal sind folgt aus (5.47) insbesondere

$$\langle \alpha | d \rangle = 0, \quad \langle \alpha | OPW \rangle_{\vec{k}} = 0,$$

unter Verwendung der Definition (5.46) der verallgemeinerten OPW-Zustände.



### Hybridisierungs-Operator

Wir betrachten zunächst die Wirkung des Hamilton-Operators auf einen  $d$ -Zustand,

$$V(\vec{r}) |d\rangle = \sum_{\vec{R}'} \tilde{v}(\vec{r} - \vec{R}') |d_i, \vec{R}'\rangle \equiv \tilde{v}(\vec{r} - \vec{R}) |d_i, \vec{R}\rangle + \underbrace{\sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} \tilde{v}(\vec{r} - \vec{R}') |d_i, \vec{R}'\rangle}_{\equiv \Delta |d\rangle}$$

wobei wir mit dem nicht-diagonalen Operator  $\Delta$  eingeführt haben, den *Hybridisierungs-Operator*. Streng genommen ist  $\langle d_i, \vec{R} | \Delta | d_j, \vec{R}' \rangle$  mit  $\vec{R} \neq \vec{R}'$  nicht exakt Null, doch wegen der (relativ guten) Lokalisierung vernachlässigen wir hier die intrinsische Bandbreite der  $d$ -Bänder und schreiben einfach

$$H|d\rangle = (E_d + \Delta)|d\rangle, \quad \langle d | \Delta | d \rangle = 0. \quad (5.48)$$

Es kommt uns hier nur auf die Hybridisierung vom  $d$ -Band mit dem  $s$ -Band an, den dominanten Effekt.

### Schrödinger-Gleichung

Wir setzen (5.46) in die Schrödinger-Gleichung  $(H - E)|OPW\rangle_{\vec{k}} = 0$  ein und erhalten mit (5.48)

$$(H - E)|\vec{k}\rangle + \sum_d a_d (E_d + \Delta - E)|d\rangle - \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - E)|\alpha\rangle \langle \alpha | \vec{k} \rangle = 0. \quad (5.49)$$

Multiplizieren von (5.49) mit  $\langle d |$  ergibt mit  $\langle d | \alpha \rangle = 0$  und  $\langle d | H = \langle d | (E_d + \Delta)$

$$\langle d | E_d + \Delta - E | \vec{k} \rangle + a_d (E_d - E) = 0, \quad (5.50)$$

also

$$a_d = -\langle d | \vec{k} \rangle - \frac{\langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{E_d - E} \quad (5.51)$$

und somit folgt aus (5.49)

$$\left( \frac{p^2}{2m} + W^E - \sum_d \frac{\Delta |d\rangle \langle d| \Delta}{E_d - E} \right) |\vec{k}\rangle = E |\vec{k}\rangle \quad (5.52)$$

mit dem neuen Pseudopotential

$$W^E = V + \sum_{\alpha} (E - E_{\alpha}) |\alpha\rangle \langle \alpha| + \sum_d (E - E_d) |d\rangle \langle d| - \sum_d \left[ |d\rangle \langle d| \Delta + \Delta |d\rangle \langle d| \right]$$

- In der Schrödinger-Gleichung (5.52) haben wir jetzt neben dem Pseudopotential  $W^E$  einen in  $\Delta$  quadratischen Term, den Hybridisierungs-Term, er koppelt das  $s$ - und das  $d$ -Band.

- Für eine verschwindende Kopplung  $\Delta = 0$  zwischen  $d$ - und  $s$ -Bänder werden die  $d$ -Orbitale effektiv zu Rumpf-Zustände.
- Da  $W^E$  klein ist, können wir für  $E \neq E_d$  Störungstheorie betreiben. Für  $E \rightarrow E_d$  haben wir Resonanz.

### Transzendente Gleichung

Wir wollen die Lösung von (5.52) verstehen. Wir multiplizieren (5.52) mit  $\langle \vec{k} |$ , nennen  $E_k = \langle \vec{k} | \frac{p^2}{2m} + W | \vec{k} \rangle$  und erhalten

$$E_k - E - \sum_d \frac{|\langle d | \Delta | \vec{k} \rangle|^2}{E_d - E} = 0, \quad (5.53)$$

Im Sinne der Pseudopotentialmethode können wir in nullter Ordnung  $|\vec{k}\rangle$  als ebene Welle mit  $E_k \simeq E_0(\vec{k})$  annehmen (Vernachlässigung des Pseudopotentials). Sei weiterhin das  $d$ -Band flach, d.h.  $E_d$  ist  $N$ -fach entartet ( $N$ : Anzahl Atome im Volumen  $V$ ):

$$\sum_d \frac{|\langle d | \Delta | \phi \rangle|^2}{E_d - E} \simeq \frac{|\Delta_k|^2}{E_d - E}, \quad |\Delta_k|^2 = \sum_d |\langle d | \Delta | k \rangle|^2 \sim N/V$$

und (5.53) wird damit zu

$$(E - E_d)(E - E_0(\vec{k})) - |\Delta_k|^2 = 0$$

$$E = \frac{1}{2} \left[ E_d + E_0(\vec{k}) \pm \sqrt{(E_d - E_0(\vec{k}))^2 + 4|\Delta_k|^2} \right] \quad (5.54)$$

Mit Hybridisierung bezeichnet man die durch (5.54) beschriebene Kreuzung von Energiebändern.

### Kondo-Modell

Da die Hybridisierung des  $d$ -Bandes mit dem Leitungsband wichtig ist, liegt es nahe, für gewisse Betrachtungen die Rumpfelektronen und das Pseudopotential ganz zu vernachlässigen; man erhält dann

$$H_0^{(And)} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon_d d_{\vec{k}, \sigma}^+ d_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{\vec{k}, \sigma} \Delta_{\vec{k}} \left[ d_{\vec{k}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma} + c_{\vec{k}, \sigma}^+ d_{\vec{k}, \sigma} \right] \quad (5.55)$$

das periodische Anderson-Modell ohne Wechselwirkung. Hierbei ist  $\epsilon_{\vec{k}}$  die Dispersion der Leitungsband-Elektronen,  $\epsilon_d$  die Energie der  $3d$ -Elektronen und  $\Delta_{\vec{k}}$  die Hybridisierung. Da nun die  $3d$ -Elektronen im allgemeinen relativ nahe an den Atomrümpfen lokalisiert sind, ist die Coulomb-Abstoßung

$$H_U = U \sum_{\vec{R}} d_{\vec{R}, \uparrow}^+ d_{\vec{R}, \uparrow} d_{\vec{R}, \downarrow}^+ d_{\vec{R}, \downarrow} \quad (5.56)$$

zwischen den beiden  $3d$ -Elektronen am selben Gitterplatz  $\vec{R}$  nicht vernachlässigbar, wir betrachten hier nur ein  $d$ -Elektron pro Gitterplatz.  $H^{(And)} = H_0^{(And)} + H_U$  nennt man das periodische Anderson-Modell. Es spielt in der theoretischen Festkörperphysik eine wichtige Rolle und beschreibt z.B. das Verhalten der Schwere Fermionen. Häufig ist die Coulomb-Abstoßung  $U$  sogar sehr stark, dann geht  $H^{(And)}$  in das sog. periodische Kondo-Modell über.