Spis treści

	Wyk	kaz oznaczeń	2
	0.1	DFT – teoria funkcjonału gęstości	2
	0.2	Przybliżenie LDA	5
1	oda KKR	7	
	1.1	Funkcja Greena	7
	1.2	Funkcje Greena w teorii rozpraszania	11
	1.3	KKR i teoria wielokrotnego rozpraszania	12

Wykaz najczęściej używanych skrótów i oznaczeń

ϵ	—	Energia elektronu
${\cal H}$	_	Hamiltonian
r	_	Wektor wodzący elektronu
R	_	Położenie węzła sieci
$oldsymbol{k},oldsymbol{q}$	_	Wektory falowe
K	_	Wektor sieciowy w przestrzeni odwrotnej
σ	_	Spin elektronu
GF, G	_	Funkcja Greena
${\mathcal G}$	_	Operator Greena
ω	_	Częstość własna fononu
Ω	_	Objętość kryształu
E_F	_	Energia Fermiego
T_C	_	Temperatura krytyczna nadprzewodnictwa
ω_D	_	Częstość Debye'a
μ^{\star}	_	Pseudopotencjał kulombowski
$\lambda_{\sf ep}$	_	Stała sprzężenia elektron-fonon
λ	_	Rodzaj modu drgań
vHs	_	Osobliwość van Hove'a
FS	_	Powierzchnia Fermiego
BZ	_	Strefa Brillouina
IRBZ	_	Nieredukowalna część BZ
SC	_	Nadprzewodnik, nadprzewodnictwo
HTS	_	Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe
FM	_	Ferromagnetyzm
PM	_	Paramagnetyzm
DOS, $n(\epsilon)$	_	Elektonowa gęstość stanów
PDOS	_	Parcjalna elektonowa gęstość stanów
TDOS	_	Całkowita gęstość stanów
PHDOS, $F(\omega)$	_	Fononowa gęstość stanów
PP	_	Pseudopotencjał
PW	_	Fale płaskie
IFC	_	Międzyatomowe stałe siłowe

0.1 DFT – teoria funkcjonału gęstości

Teoretyczny opis własności ciała stałego, jako kwantowego układu wielu cząstek (elektronów), wymaga rozwiązania równania Schrödingera z Hamiltonianem o ogólnej postaci¹:

$$\mathcal{H} = T + U + \mathcal{V} \tag{1}$$

W powyższym równaniu T jest operatorem energii kinetycznej, U opisuje oddziaływanie pomiędzy cząstkami, a \mathcal{V} jest operatorem oddziaływania z polem zewnętrznym. Zważywszy na fakt, że masa elektronu jest znacznie mniejsza od masy jądra atomowego, problem można uprościć, posługując się przybliżeniem Borna–Oppenheimera (BO). Zakładamy, że węzły sieci krystalicznej są nieruchome (tzw. *zamrożona sieć*), co pozwala na rozdzielenie własności elektronowych i

¹W równaniach zamieszczonych w pracy stosowany jest atomowy układ jednostek : $e^2 = 2$, $2m_e = 1$, $\hbar = 1$, jednostką energii jest 1 Ry = 13.6 eV, a długości – promień Bohra $a_B = 0.529$ Å

dynamicznych ciała stałego. Operatory w równaniu 1 mają wówczas następującą postać:

$$T = -\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 \tag{2}$$

$$U = \sum_{i \neq j}^{N} \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{3}$$

$$\mathcal{V} = \sum_{i} v(\mathbf{r}_{i}) = -\sum_{i,I} \frac{2Z_{I}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{I}|}.$$
(4)

N to liczba elektronów w układzie, r_i – wektor wodzący elektronu. U jest kulombowskim oddziaływaniem elektron–elektron, a "polem zewnętrznym" jest oddziaływanie elektronów z jądrami o liczbie atomowej Z_I , które umieszczone są w węzłach sieci R_I . Do Hamiltonianu dochodzi jeszcze wkład od oddziaływania pomiędzy jądrami (stały w przybliżeniu BO):

$$E_N(\mathbf{R}) = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}.$$
(5)

Dokładne rozwiązanie równania Schrödingera

$$\mathcal{H}\Psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N) = E\Psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$$
(6)

jest nie tylko niemożliwe, ale wydaje się również niepotrzebne. Wielocząstkowa funkcja falowa $\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ zależałaby bowiem od $N \sim 10^{23} - 10^{25}$ zmiennych i trudno sobie wyobrazić obliczanie przy jej pomocy wielkości mierzalnych w czasie realnym. Bardzo efektywne podejście do tego zagadnienia zaproponowali Hohenberg i Kohn (1964) oraz Kohn i Sham (1965), formułując teorię funkcjonału gęstości DFT, która zostanie poniżej krótko omówiona (obszerne opracowanie tego zagadnienia można znaleźć m.in. w [1], [2]).

Twierdzenia Hohenberga–Kohna Fundamentalną wielkością używaną w DFT jest gęstość cząstek $n(\mathbf{r})$, którą obliczamy jako wartość oczekiwaną operatora gęstości $\hat{n}(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \tag{7}$$

gdzie $|\Psi\rangle$ jest wielocząstkowym stanem własnym, a $\hat{n}(\mathbf{r})$ wyraża się jako:

$$\hat{n}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i).$$
(8)

Podstawą DFT są twierdzenia Hohenberga–Kohna (HK) [1]:

1. Energia stanu podstawowego układu elektronów jest funkcjonałem ich gęstości przestrzennej $n(\mathbf{r})$:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$
(9)

gdzie $F[n(\mathbf{r})]$ jest sumą funkcjonału energii kinetycznej T[n] i energii oddziaływania między elektronami $U[n], \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \equiv V[n]$ jest funkcjonałem potencjału zewnętrznego².

2. Funkcjonał E[n] przyjmuje minimum dla gęstości $n(\mathbf{r})$ równej gęstości cząstek w stanie podstawowym $n_0(\mathbf{r})$.

²Operatory T i U są operatorami *uniwersalnymi* i mają jednakową postać dla każdego systemu elektronowego, dlatego $F[n(\mathbf{r})]$ nie zależy od potencjału zewnętrznego $v(\mathbf{r})$, natomiast $v(\mathbf{r}) \equiv v(\mathbf{r}_i)$ w równ. 4.

Twierdzenia te obowiązują również dla zdegenerowanego stanu podstawowego [1]. Wynika z nich, że wszystkie własności fizyczne układu (włączając w to potencjał pola zewnętrznego v(r)) są jednoznacznie³ określone przez $n_0(r)$. Drugie twierdzenie HK pozwala na szukanie rozwiązania problemu 6 poprzez minimalizacje funkcjonału E[n] względem n(r), która zależy już tylko od trzech zmiennych (jeśli pominiemy współrzędną spinową). Przy takim podejściu problemem pozostaje jednak nieznana postać funkcjonałów $T[n(\mathbf{r})]$ i $U[n(\mathbf{r})]$ dla oddziałującego układu elektronów. Efektywny sposób rozwiązania tego zagadnienia zaproponowali Kohn i Sham (KS) wyprowadzając równania, które podamy poniżej.

Równania Kohna–Shama Pomysł Kohna i Shama polegał na zastąpieniu skomplikowanego równania wielocząstkowego, sumą jednocząstkowych równań własnych, dla elektronu poruszającego się w pewnym efektywnym potencjale $V_{eff}(r)$. Nieznany funkcjonał F[n(r)] z równania 9 możemy przedstawić w postaci:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})].$$
(10)

Pierwszy wyraz jest funkcjonałem energii kinetycznej dla gazu elektronów swobodnych, a drugi klasyczną energią oddziaływania elektrostatycznego U_H (energia Hartree'ego) rozkładu ładunku $n(\mathbf{r})$. Ostatni wyraz – E_{xc} – to tzw. energia wymienno–korelacyjna i jest zdefiniowana de facto poprzez równanie 10. Zawiera ona te wkłady do energii całkowitej układu, których nie jesteśmy w stanie wyliczyć wprost. Sa to efekty korelacji pomiędzy oddziałującymi elektronami oraz efekty wymiany, będące konsekwencją zakazu Pauliego.

Szukając minimum wyrażenia 9 względem n(r) przy użyciu 10 otrzymujemy równanie:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V}{\delta n(\mathbf{r})},\tag{11}$$

które po wykonaniu różniczkowania funkcjonalnego przyjmie następującą postać:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}).$$
(12)

Przedostatni wyraz w powyższym wzorze to *potencjał wymienno-korelacyjny*, który definiujemy jako:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}.$$
(13)

Zauważmy teraz, że równanie 12 jest formalnie równoważne problemowi wariacyjnemu dla nieoddziałujących elektronów, znajdujących się w potencjale efektywnym:

$$\mathsf{V}_{\mathsf{eff}}(\boldsymbol{r}) = v(\boldsymbol{r}) + 2 \int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' + v_{xc}(\boldsymbol{r}), \tag{14}$$

będącym sumą trzech ostatnich wyrazów w równaniu 12. Jeżeli więc udałoby się wyznaczyć efektywny potencjał $V_{eff}(r)$, to, ze względu na równoważność zasady wariacyjnej i równania Schrödingera, możemy skomplikowany problem 11 sprowadzić do rozwiązania jednocząstkowego równania:

$$\left[-\nabla^2 + \mathsf{V}_{\mathsf{eff}}(\boldsymbol{r})\right] \psi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i \psi_i(\boldsymbol{r}).$$
(15)

Funkcje $\psi_i(\mathbf{r})$ to tzw. *pomocnicze orbitale KS*, ich znajomość pozwala nam obliczyć poszukiwaną przestrzenną gęstość elektronów :

$$n_0(\mathbf{r}) = 2\sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$
 (16)

³Pomijając trywialną zależność od stałej addytywnej.

W powyższym równaniu założyliśmy obecność degeneracji spinowej i każdy orbital KS jest obsadzony przez 2 elektrony. Podobnie wyznaczyć można wartość funkcjonału energii kinetycznej:

$$T_s[n_0(\boldsymbol{r})] = -2\sum_{i=1}^{N/2} \int \psi^*(\boldsymbol{r}) \nabla^2 \psi_i(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}.$$
(17)

Równania 14 - 16 stanowią samouzgodniony układ równań KS, który rozwiązujemy metodami iteracyjnymi⁴. Mając uzbieżnioną wartość $n_0(r)$ na bazie równania 9 możemy obliczyć całkowitą energię układu:

$$E[n_0(\mathbf{r})] = 2\sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \int \frac{n_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n_0(\mathbf{r})] - \int n_0(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$
 (18)

Widać zatem, że energia całkowita nie jest po prostu sumą energii orbitali KS, które *nota* bene same nie mają ścisłej interpretacji fizycznej. Ściśle określona jest tylko gęstość cząstek $n_0(r)$, oraz wartość energii najwyżej obsadzonego orbitalu $\epsilon_{max} = \mu$, równa potencjałowi chemicznemu. Okazuje się jednak, że w większości przypadków otrzymujemy rezultaty zgodne z doświadczeniem, identyfikując ϵ_i z energiami własnymi elektronów w krysztale. Niemniej jednak ten nietrywialny fakt jest wciąż przedmiotem dyskusji ([3], [4]).

Należy zauważyć, że przedstawione rozumowanie jest na razie całkowicie ścisłe (w odniesieniu do $n(\mathbf{r})$). Nie znamy jednak jawnej postaci potencjału $v_{xc}(\mathbf{r})$, w którym zawarte zostały złożone efekty wielociałowe. Jaki jest więc zysk z wydzielenia $v_{xc}(\mathbf{r})$? Spodziewamy się mianowicie, że część wymienno-korelacyjna energii będzie mniejsza od części kinetycznej i kulombowskiej, i będziemy ją mogli w jakiś sposób przybliżyć, nie popełniając dużego błędu [3]. W tym celu posługujemy się *przybliżeniem lokalnej gęstości* (LDA – *local density approximation*). Kilkudziesięcioletnia praktyka obliczeń struktury elektronowej, z użyciem tego stosunkowo prostego przybliżenia, potwierdziła jego poprawność w znaczącej ilości przypadków.

0.2 Przybliżenie LDA

Punktem wyjścia w przybliżeniu LDA jest obliczenie energii wymienno-korelacyjnej dla jednorodnego $(n(\mathbf{r}) = const)$, oddziałującego gazu elektronowego. Część wymienną oblicza się zwykle przy użyciu przybliżenia Hartree–Focka i wynosi ona:

$$\epsilon_x[n] = -\alpha n^{1/3} \tag{19}$$

gdzie α jest stałą rzędu jedności. Energia wymiany $\epsilon_x[n]$ jest przeliczona na pojedyncza cząstkę i na jednostkę objętości. Funkcjonał energii korelacji $\epsilon_c[n]$ ma bardziej złożoną postać (dokładne wzory zamieszczono w dodatku ??) i oblicza się go np. przy użyciu rachunku zaburzeń lub kwantowych symulacji Monte–Carlo.

Znając postać energii wymienno-korelacyjnej dla przypadku jednorodnego, możemy podzielić przestrzeń, w której ładunek ma rozkład $n(\mathbf{r})$, na małe regiony z $n(\mathbf{r}) \simeq const$. Szukaną energię obliczymy sumując wkłady do całkowitego funkcjonału, pochodzące od tych regionów:

$$E_{xc}[n] = \int \{ \epsilon_x[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c[n(\mathbf{r})] \} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$
(20)

Ze względu na powyższe założenie jasne jest, że przybliżenie LDA będzie najdokładniejsze w układach, w których n(r) jest funkcją wolnozmienną. Pomimo swej koncepcyjnej prostoty

⁴Zakładamy początkową postać funkcji $n(\mathbf{r})$, wyznaczamy odpowiadający jej potencjał $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, który, poprzez równania KS, prowadzi do nowej funkcji $n(\mathbf{r})$. Procedurę powtarzamy do osiągnięcia żądanej zbieżności.

LDA okazało się bardzo skuteczne w opisie realnych układów [4]. Natomiast głównymi wadami tego przybliżenia są m.in.: przeszacowanie energii kohezji, niepoprawny opis układów z silnie skorelowanymi elektronami (tzw. *strongly correlated systems*) oraz systematyczne zaniżanie wartości przerwy energetycznej w półprzewodnikach. Aby zaradzić tym problemom, wprowadzano wiele poprawek do LDA. Najczęściej używanym obecnie [3] jest przybliżenie GGA (*generalized– gradient approximation*), które uwzględnia zmienność przestrzenną n(r) na etapie konstrukcji funkcjonału wymienno–korelacyjnego. Ogólnie ma więc on postać:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int \epsilon[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$
(21)

GGA poprawiło opis układów średnio–skorelowanych, natomiast ciągle jest niewystarczające do obliczenia przerwy energetycznej, która może być mniejsza od doświadczalnej nawet o 50%. Poza tym nadal problematyczne pozostaje identyfikowanie energii nieobsadzonych orbitali KS z prawdziwymi energiami wzbudzeń. Wydaje się jednak, że te braki LDA przynajmniej przy opisie własności stanu podstawowego półprzewodników, znakomicie poprawia przybliżenie GW [5] i niedoszacowanie przerwy energetycznej jest raczej wadą przybliżenia LDA niż DFT. Podobnie jak z obliczeń GW, prawie eksperymentalną wartość przerwy energetycznej można otrzymać stosując bardziej złożone tzw. funkcjonały *hybrydowe B3LYP* [6].

Rozdział ?? można podsumować następująco. Startując od wielocząstkowego Hamiltonianu dla elektronów w krysztale i stosując teorię funkcjonałów gęstości, wyprowadzone zostało samouzgodnione jednocząstkowe równanie Schrödingera z efektywnym potencjałem $V_{eff}(r)$. Potencjał ten zawiera wyraz wymienno–korelacyjny, który opisuje efekty wielociałowe i który w przypadku układów badanych w pracy, jest wyznaczany w przybliżeniu lokalnej gęstości LDA. Rozwiązanie równań Kohna–Shama pozwala nam obliczyć, między innymi, całkowitą energię stanu podstawowego układu oraz widmo energetyczne elektronów (czyli strukturę pasmową ciała stałego). Pozostaje zatem problem zastosowania odpowiednich metod obliczeniowych, w celu rozwiązania tych równań. Dwie, spośród kilku dobrze ugruntowanych metod teoretycznego wyznaczania struktury elektronowej, zostaną przedstawione w kolejnych rozdziałach.

Rozdział 1

Metoda KKR

Rozdział ten omawia podstawowe aspekty metody *Korringi–Kohna–Rostokera*, będącej jedną z technik typu *ab inito* (*z zasad pierwszych*) używaną do wyznaczania struktury elektronowej ciała stałego. Metoda ta jest oparta na *teorii wielokrotnego rozpraszania* (MST - *multiple scattering theory*) i stosuje się w niej formalizm funkcji Greena. Metoda KKR stanowi teoretyczne zaplecze programu *RKKR* [?], który używany był do określania struktury elektronowej i własności stanu podstawowego związków, będących przedmiotem zainteresowania w niniejszej pracy.

1.1 Funkcja Greena

Spośród różnych sposobów rozwiązywania równań różniczkowych metoda *funkcji Greena* (GF) jest chyba najbardziej *fizyczną* metodą, gdyż znając postać GF dla danego układu możemy wprost obliczyć wiele jego właściwości fizycznych [8].

Operator Greena \mathcal{G} , z którego wyznaczymy GF w odpowiadającej nam reprezentacji (np. położeniowej), definiujemy jako operator odwrotny do operatora różniczkowego \mathcal{L} w równaniu jednorodnym:

$$\mathcal{L}|\phi\rangle = 0. \tag{1.1}$$

W interesującym nas przypadku równania Schrödingera będzie on miał postać:

$$\mathcal{G}(z) = \mathcal{L}^{-1}(z) = (z - \mathcal{H})^{-1}$$
(1.2)

gdzie z oznacza energię na płaszczyźnie zespolonej. Spełnione jest więc równanie operatorowe:

$$(z - \mathcal{H})\mathcal{G}(z) = \mathbf{1}.$$
(1.3)

Funkcja Greena w reprezentacji położeniowej będzie zdefiniowana poprzez:

$$\mathsf{G}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'; z) = \langle \boldsymbol{r} | \mathcal{G}(z) | \boldsymbol{r}' \rangle \tag{1.4}$$

Nakładamy na nią takie same warunki brzegowe, jak na rozwiązania odpowiadającego jej jednorodnego równania różniczkowego. GF stanowi więc bardziej kompletny opis problemu, niż równanie różniczkowe, ponieważ automatycznie uwzględnia warunki brzegowe. Skoncentrujmy się teraz nad funkcją Greena dla równania Schrödingera.

Hamiltonian jest operatorem hermitowskim, posiada zatem ortonormalny i zupełny zbiór stanów własnych $|\phi_k\rangle$, którym odpowiadają rzeczywiste wartości własne ϵ_k :

$$\sum_{k} |\phi_k\rangle \langle \phi_k| = \mathbf{1} \tag{1.5}$$

$$\mathcal{H}|\phi_k\rangle = \epsilon_k |\phi_k\rangle. \tag{1.6}$$

Operator $\mathcal{G}(z)$ możemy zatem wyrazić w bazie stanów $|\phi_k\rangle$, otrzymując :

$$\mathcal{G}(z) = (z - \mathcal{H})^{-1} \sum_{k} |\phi_k\rangle \langle \phi_k| = \sum_{k} \frac{|\phi_k\rangle \langle \phi_k|}{z - \epsilon_k}.$$
(1.7)

Z wzoru 1.7 wynika, że operator $\mathcal{G}(z)$ nie jest jednoznacznie określony w punktach $z = \epsilon_k$, w których ma bieguny pierwszego rzędu. Funkcja Greena

$$\mathsf{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';z) = \sum_{k} \frac{\phi_{k}(\boldsymbol{r})\phi_{k}^{\star}(\boldsymbol{r}')}{z - \epsilon_{k}},\tag{1.8}$$

gdzie $\phi_k(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_k \rangle$, będzie więc analityczna na całej płaszczyźnie zespolonej, z wyjątkiem punktów ϵ_k , leżących na osi \mathbb{R}^1 . Związek ten daje nam bardzo użyteczną możliwość wyliczania wartości własnych \mathcal{H} poprzez znajdowanie biegunów GF.

Z powodu nieokreśloności operatora Greena $\mathcal{G}(\epsilon)$ dla argumentów rzeczywistych $\epsilon \in \mathbb{R}$ (czyli również dla energii), wprowadza się *graniczne* operatory:

$$\mathcal{G}^{\pm}(\epsilon) \equiv \lim_{\eta \to 0^{\pm}} \mathcal{G}(\epsilon \pm i\eta).$$
(1.9)

Identycznie definiujemy graniczne reprezentacje funkcyjne G⁺ i G⁻:

$$\mathsf{G}^{\pm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\epsilon) = \lim_{\eta \to 0^{\pm}} \sum_{k} \frac{\phi_{k}(\boldsymbol{r})\phi_{k}^{\star}(\boldsymbol{r}')}{\epsilon - \epsilon_{k} \pm i\eta}.$$
(1.10)

Obliczając sprzężenie zespolone powyższego wzoru otrzymamy istotną własność:

$$\mathsf{G}^{-}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\boldsymbol{\epsilon}) = [\mathsf{G}^{+}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\boldsymbol{\epsilon})]^{\star}$$
(1.11)

Za jej pomocą łatwo otrzymać można relację, wyrażającą związek części urojonej GF z nieciągłością G, powstającą przy przejściu przez oś rzeczywistą na płaszczyźnie zespolonej:²

$$G^+ - G^- = 2i \operatorname{Im}(G^+).$$
 (1.12)

Związek funkcji Greena i gęstości stanów

Podstawową korzyścią z wprowadzenia funkcji Greena jest możliwość bezpośredniego uzyskania z niej gęstości stanów $n(\epsilon)$, która, jak wiemy, jest równa:

$$n(\epsilon) = \sum_{k} \delta(\epsilon - \epsilon_k).$$
(1.13)

Dla stanów elektronowych $n(\epsilon)d\epsilon$ jest ilością stanów na spin, w przedziale energii $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$. Używając następującego znanego związku symbolicznego, słusznego podczas całkowania:

$$\lim_{\eta \to 0^+} \frac{1}{x \pm i\eta} = P \frac{1}{x} \ \mp \ i\pi \delta(x)$$
(1.14)

w którym P oznacza wartość główną całki, funkcje G^+ i G^- możemy wyrazić jako:

$$\mathsf{G}^{\pm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\boldsymbol{\epsilon}) = \sum_{k} \phi_{k}(\boldsymbol{r})\phi_{k}^{\star}(\boldsymbol{r}') \left(P\frac{1}{\boldsymbol{\epsilon}-\boldsymbol{\epsilon}_{k}} \mp i\pi\delta(\boldsymbol{\epsilon}-\boldsymbol{\epsilon}_{k})\right). \tag{1.15}$$

¹Dla ciągłego widma energii obszar nieanalityczności GF będzie linią cięcia wzdłuż osi \mathbb{R} .

²W niektórych miejscach dla przejrzystości zapisu pomijany będzie długi argument funkcji Greena.

Odejmując teraz stronami G⁺ i G⁻ i korzystając z równania 1.12 dostaniemy:

$$2i \operatorname{Im}(\mathsf{G}^+) = -2i\pi \sum_k \phi_k(\mathbf{r})\phi_k^{\star}(\mathbf{r}') \ \delta(\epsilon - \epsilon_k).$$
(1.16)

Obliczając następnie całkę po diagonalnych elementach ImG⁺ (ślad) otrzymamy:

$$\int \operatorname{Im} \mathsf{G}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}; \boldsymbol{\epsilon}) d\boldsymbol{r} = -\pi \sum_{k} \delta(\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{k}).$$
(1.17)

Porównując otrzymany rezultat z definicją 1.13 znajdujemy szukany związek funkcji Greena i gęstości stanów elektronowych (DOS - *density of states*) w krysztale:

$$n(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \int \text{Im} \mathsf{G}^+(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}; \epsilon) d\boldsymbol{r}. \tag{1.18}$$

Znając więc GF potrafimy bezpośrednio wyliczyć jedną z najbardziej fundamentalnych wielkości, charakteryzujących elektronowe własności ciała stałego – energetyczną funkcję gęstości stanów. Przy jej pomocy możemy np. rozstrzygnąć, czy badany związek jest metalem czy półprzewodnikiem, ferromagnetykiem³ czy paramagnetykiem Pauliego. W tym celu konieczne jest dokładne znalezienie poziomu Fermiego E_F , gdzie wykorzystuje się warunek normalizacji:

$$N = 2 \int_{-\infty}^{E_F} n(\epsilon) d\epsilon.$$
(1.19)

Całkowita liczba stanów obsadzonych musi być równa ilości elektronów w krysztale N (czynnik 2 pochodzi od degeneracji spinowej). Jeżeli $n(E_F) > 0$, to mamy do czynienia z metalem, a jeżeli $n(E_F) = 0$, to układ w stanie podstawowym jest półprzewodnikiem (lub izolatorem).

W następnym paragrafie zobaczymy, jak formalizm ten zastosowany do najprostszego przypadku – cząstki swobodnej – prowadzi do dobrze znanej pierwiastkowej zależności gęstości stanów od energii, tj. $n(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$.

Funkcja Greena dla cząstki swobodnej

Jednym z elementarnych problemów mechaniki kwantowej jest zagadnienie ruchu cząstki swobodnej opisywane równaniem Schrödingera . Hamiltonian w reprezentacji pędowej ma tutaj postać:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m} = \boldsymbol{k}^2 \tag{1.20}$$

natomiast funkcjami własnymi są fale płaskie:

$$\langle \boldsymbol{r} | \boldsymbol{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}.$$
(1.21)

Operator Greena $\mathcal{G}_0(z)$ zgodnie z definicją 1.2 to:

$$\mathcal{G}_0(z) = (z - \mathcal{H})^{-1} = \frac{1}{z - k^2}.$$
 (1.22)

Widzimy zatem, że nie jest on określony w punktach $z = k^2$, które odpowiadają wartościom własnym energii $\epsilon_k = k^2$. Funkcje Greena wyliczymy zgodnie z 1.4:

$$\langle \boldsymbol{r} | \mathcal{G}_{0}^{+}(\epsilon) | \boldsymbol{r}' \rangle = \int \langle \boldsymbol{r} | \boldsymbol{k} \rangle \langle \boldsymbol{k} | \mathcal{G}_{0}^{+}(\epsilon) | \boldsymbol{k}' \rangle \langle \boldsymbol{k}' | \boldsymbol{r}' \rangle d\boldsymbol{k} d\boldsymbol{k}' =$$

$$\int \langle \boldsymbol{r} | \boldsymbol{k} \rangle \frac{\langle \boldsymbol{k} | \boldsymbol{k}' \rangle}{\epsilon - \boldsymbol{k}^{2} + i\eta} \langle \boldsymbol{k}' | \boldsymbol{r}' \rangle d\boldsymbol{k} d\boldsymbol{k}' = (2\pi)^{-3} \int \frac{exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')]}{\epsilon - \boldsymbol{k}^{2} + i\eta} d\boldsymbol{k}$$

$$(1.23)$$

³wzbogacając formalizm o zmienną spinową

gdzie skorzystano z zupełności $\int |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = 1$ i ortogonalności $\langle \mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ bazy stanów $|\mathbf{k}\rangle$. Musimy teraz obliczyć powyższą całkę. Przechodząc do współrzędnych sferycznych i całkując po kątach otrzymamy:

$$\mathsf{G}^{+}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\boldsymbol{\epsilon}) = \frac{1}{4i\pi^{2}} \frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k \; exp[ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|]}{\boldsymbol{\epsilon}-k^{2}+i\eta} dk \tag{1.24}$$

Pozostała do obliczenia niewłaściwa całka jednowymiarowa, którą znajdujemy korzystając z twierdzenia o residuach (całkując po konturze w górnej półpłaszczyźnie zespolonej). Na mocy lematu Jordana, wkład do całki po półokręgu znika, a funkcja podcałkowa ma wewnątrz konturu jeden biegun z residuum równym: ⁴

$$res\{k = (\epsilon + i\eta)^{1/2}\} = -\frac{1}{2}e^{i(\epsilon + i\eta)^{1/2}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$
(1.25)

Mnożąc teraz residuum przez $2\pi i$, podstawiając wynik w miejsce całki w 1.24 i biorąc granicę $\eta \rightarrow 0^+$ otrzymamy funkcję Greena dla cząstki swobodnej:

$$\mathsf{G}^{+}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\boldsymbol{\epsilon}) = -\frac{e^{i\kappa|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{4\pi|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{1.26}$$

gdzie $\kappa = \sqrt{\epsilon}, \epsilon > 0$. Mając wyznaczoną GF bez trudu obliczymy gęstość stanów 1.18:

$$n(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \int d\mathbf{r} \lim_{r \to r'} \operatorname{Im} \frac{e^{i\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{4\pi^2} \int d\mathbf{r} \lim_{r \to r'} \kappa \frac{\sin(\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$
 (1.27)

Wiedząc teraz, że $\lim_{x\to 0} \sin(x)/x = 1$, otrzymamy ostatecznie:

$$n(\epsilon) = \frac{\sqrt{\epsilon}}{4\pi^2} \tag{1.28}$$

czyli dobrze znany wzór na gęstość stanów (znormalizowaną do jednostki objętości) w podstawowym modelu fizyki ciała stałego – modelu elektronów swobodnych.

W tym prostym przykładzie wykorzystaliśmy znajomość funkcji własnych dla rozważanego problemu. Nie jest to jednak konieczne. Moglibyśmy wystartować z definicji 1.3, używając Hamiltonianu w reprezentacji położeniowej (wówczas $1 = \delta(r - r')$). Następnie, używając transformaty Fouriera, zamienilibyśmy równanie różniczkowe na algebraiczne. Po wyliczeniu funkcji Greena, wrócilibyśmy do reprezentacji położeniowej przez transformatę odwrotną. Technika taka jest często używana do rozwiązywania prostszych problemów (patrz np. [9]).

⁴Pierwiastek zespolony jest funkcją wieloznaczną. Skrótowo zapisana tutaj wartość $\xi = (\epsilon + i\eta)^{1/2}$ oznacza $(\epsilon^2 + \eta^2)^{1/4} e^{i\theta/2}$, czyli liczbę leżącą w I ćw. Drugi biegun $-\xi$ jest przesunięty o π i leży w III ćw.

1.2 Funkcje Greena w teorii rozpraszania

W poprzednim paragrafie pokazaliśmy, jak wykorzystać formalizm funkcji Greena w najprostszym przypadku cząstki swobodnej. Teraz pokażemy jak postępować, gdy ruch cząstki jest zaburzony przez oddziaływanie z polem zewnętrznym \mathcal{V} . Hamiltonian dla takiego układu będzie sumą:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V},\tag{1.29}$$

 \mathcal{H}_0 jest Hamiltonianem dla cząstki swobodnej. Operator Greena w naszym problemie ma więc postać:

$$\mathcal{G}(z) = (z - \mathcal{H}_0 - \mathcal{V})^{-1}.$$
(1.30)

Używając operatora Greena dla cząstki swobodnej $\mathbf{1} = \mathcal{G}_0(z)(z - \mathcal{H}_0)$ lewa strona równania 1.30 przybierze postać:

$$\mathcal{G}_{0}(z)(z-\mathcal{H}_{0})(z-\mathcal{H}_{0}-\mathcal{V})^{-1} = \mathcal{G}_{0}(z)\left(\frac{z-\mathcal{H}_{0}-\mathcal{V}+\mathcal{V}}{z-\mathcal{H}_{0}-\mathcal{V}}\right)$$
(1.31)
$$= \mathcal{G}_{0}(z)\left(1+\mathcal{V}\frac{1}{z-\mathcal{H}_{0}-\mathcal{V}}\right) = \mathcal{G}_{0}(z)(1+\mathcal{V}\mathcal{G}(z)).$$

Wyprowadziliśmy w ten sposób samouzgodnione *równanie Dysona* na funkcje Greena dla Hamiltonianu 1.29:

$$\mathcal{G}(z) = \mathcal{G}_0(z) + \mathcal{G}_0(z)\mathcal{VG}(z). \tag{1.32}$$

Rozwiązywać je możemy iteracyjnie – otrzymamy wówczas nieskończony szereg:

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \mathcal{V} \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \mathcal{V} \mathcal{G}_0 \mathcal{V} \mathcal{G}_0 + \dots \qquad (1.33)$$

Widzimy zatem, że znalezienie ścisłej funkcji Greena dla układu oddziałującego, może być w praktyce niewykonalne.

Obok operatora Greena wprowadza się pomocniczy operator rozpraszania T(z):

$$\mathsf{T}(z) \equiv \mathcal{V} + \mathcal{V}\mathcal{G}(z)\mathcal{V}. \tag{1.34}$$

T(z) ma takie same własności, jak $\mathcal{G}(z)$, czyli jest analityczny poza punktami, w których \mathcal{H} ma wartości własne. W tych punktach T(z) ma bieguny pierwszego rzędu. Dla $z = \epsilon$, analogicznie jak w przypadku operatora Greena, definiuje się operatory $T^{\pm}(\epsilon)$ (równ. 1.9). Pokażemy teraz, jak, przy pomocy stanów własnych dla problemu niezaburzonego, otrzymać rozwiązanie dla przypadku z oddziaływaniem \mathcal{V} . Startujemy z równań Schrödingera :

$$(\epsilon - \mathcal{H}_0)|\phi\rangle = 0 \tag{1.35}$$

$$(\epsilon - \mathcal{H}_0)|\psi\rangle = \mathcal{V}|\psi\rangle.$$
 (1.36)

Stan rozproszony na potencjale \mathcal{V} , $|\psi^+\rangle$, spełnia zatem równanie samouzgodnione:⁵

$$|\psi^{+}\rangle = (\epsilon - \mathcal{H}_{0})^{-1}\mathcal{V}|\psi^{+}\rangle = \mathcal{G}_{0}^{+}(\epsilon)\mathcal{V}|\psi^{+}\rangle.$$
(1.37)

W powyższym równaniu należy jeszcze uwzględnić rozwiązanie równania jednorodnego 1.35, które możemy interpretować jako falę padającą. Ostatecznie otrzymamy więc:

$$|\psi^{+}\rangle = |\phi\rangle + \mathcal{G}_{0}^{+}(\epsilon)\mathcal{V}|\psi^{+}\rangle.$$
(1.38)

⁵Rozwiązaniami najbardziej interesującymi od strony fizyczniej są te, które generowane są przez $\mathcal{G}^+(\epsilon)$, ponieważ odpowiadają falom rozchodzącym się od danego centrum rozpraszającego – patrz np. [15]

Równanie powyższe jest równaniem *Lippmanna–Schwingera* dla $|\psi^+\rangle$, które jest podstawowym narzędziem w teoretycznej analizie rozpraszania. W reprezentacji położeniowej ma ono znaną postać:

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \int \mathsf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \mathsf{V}(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$
(1.39)

Jedną z najczęściej używanych technik jego rozwiązywania jest metoda szeregu Borna (w *przybliżeniu Borna* ograniczamy się do dwóch wyrazów tego szeregu).

Wynik 1.38 przekształcimy jeszcze do postaci, wiążącej wprost stany rozproszone z "padającymi". Najpierw skorzystamy z tożsamości:

$$|\psi\rangle = \mathcal{G}\mathcal{G}^{-1}|\psi\rangle = (\mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0\mathcal{V}\mathcal{G})\mathcal{G}^{-1}|\psi\rangle = \mathcal{G}_0\mathcal{G}^{-1}|\psi\rangle + \mathcal{G}_0\mathcal{V}|\psi\rangle.$$
(1.40)

Równanie 1.38 dostarcza nam związku : $|\psi\rangle - \mathcal{G}_0 \mathcal{V} |\psi\rangle = |\phi\rangle$, po podstawieniu którego otrzymamy:

$$|\phi\rangle = \mathcal{G}_0 \mathcal{G}^{-1} |\psi\rangle \Rightarrow |\psi\rangle = \mathcal{G} \mathcal{G}_0^{-1} |\phi\rangle.$$
(1.41)

Następnie używając relacji :

$$\mathcal{G}\mathcal{G}_0^{-1} = (\epsilon - \mathcal{H}_0 - \mathcal{V})^{-1}(\epsilon - \mathcal{H}_0 - \mathcal{V} + \mathcal{V}) = (1 + \mathcal{G}\mathcal{V})$$
(1.42)

 $\mathcal{G}_0 \mathsf{T} = \mathcal{G}_0(\mathbf{1} + \mathcal{V}\mathcal{G})\mathcal{V} = \mathcal{G}\mathcal{V}$ (1.43)

równanie 1.41 przekształcimy do najczęściej spotykanych postaci:

$$|\psi^{+}\rangle = (1 + \mathcal{G}^{+}(\epsilon) \mathcal{V})|\phi\rangle$$
(1.44)

$$|\psi^{+}\rangle = (\mathbf{1} + \mathcal{G}_{0}^{+}(\epsilon)\mathsf{T}^{+}(\epsilon))|\phi\rangle.$$
(1.45)

Równania powyższe są poszukiwanymi równaniami Lippmanna–Schwingera, łączącymi bezpośrednio $|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$. Jak widać z przedstawionego powyżej formalizmu, trudno nie docenić jego użyteczności nie tylko w zagadnieniach rozpraszania, ale również w całej mechanice kwantowej. Znając bowiem operator Greena \mathcal{G} (lub operator rozpraszania T) potrafimy precyzyjnie scharakteryzować analizowany układ, tj. podać jego energie własne, gęstości stanów, czy postać funkcji falowych.

Do opisu struktury elektronowej kryształów potencjał \mathcal{V} , w którym poruszają się elektrony, ma niestety dość skomplikowaną postać . W paragrafie 0.1 wyprowadziliśmy efektywne jednocząstkowe równania Kohna–Shama 15 i powiedzieliśmy, że ich rozwiązanie może dostarczyć nam informacji o podstawowych własnościach ciała stałego (m.in. strukturę pasmową). W kolejnym paragrafie przedstawimy, jak zastosować metodę funkcji Greena, i teorię rozpraszania, właśnie w celu określenia struktury pasmowej.

1.3 KKR i teoria wielokrotnego rozpraszania

Metoda funkcji Greena obliczeń struktury elektronowej materii skondensowanej, nosi nazwę metody KKR, która z kolei pochodzi od nazwisk jej twórców: Korringi [10], oraz Kohna i Rostokera [11]. Oryginalnie metoda ta sformułowana została w odmienny sposób, niż zostanie tu zaprezentowany. Z uwagi na prostszą postać do implementacji numerycznej (jest ona podstawą używanego programu RKKR), oraz często używany model *muffin-tin* potencjału krystalicznego, przedstawiamy ją w terminach teorii rozpraszania wielokrotnego (MST - *multiple scattering theory*). Formalizm MST jest dość rozbudowany i szczegółowe przedstawienie go wykracza poza zakres pracy, stąd zostanie podany w dużym skrócie. Więcej szczegółów można znaleźć na przykład w pracach [7] oraz [12].

Na problem zachowania się elektronów w sieci krystalicznej możemy spojrzeć, jako na zagadnienie propagacji cząstek w obecności bardzo wielu potencjałów rozpraszających. Korzystając

z teorii DFT wyprowadziliśmy efektywny potencjał $V_{eff}(r)$ 14, który będzie naszym potencjałem rozpraszającym. W celu uproszczenia problemu, przedstawiamy go w przybliżeniu *muffin–tin* (MT), w postaci sumy nieprzekrywających się, sferycznych potencjałów, których środki umieszczone są w węzłach sieci krystalicznej:

$$V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r}) \equiv V(\boldsymbol{r}) = \sum_{i} V_i(\boldsymbol{r}_i)$$
(1.46)

gdzie r_i jest położeniem określonym względem i-tego węzła (centrum i-tej komórki Wignera– Seitza w sieci monoatomowej):

$$\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i. \tag{1.47}$$

Poza sferami MT, o promieniu R_i^{MT} , przyjmujemy, że potencjał ma wartość zero:

$$\mathsf{V}_{i}(\boldsymbol{r}_{i}) = \begin{cases} \mathsf{V}_{i}(r_{i}), & |\boldsymbol{r}_{i}| = r_{i} \leqslant R_{i}^{MT} \\ 0, & r_{i} > R_{i}^{MT} \end{cases}$$
(1.48)

Operator dla potencjału 1.46 zapiszemy w postaci:

$$\mathcal{V} = \sum_{i} \mathcal{V}_i. \tag{1.49}$$

Zadaniem naszym będzie znalezienie wyrażenia na operator rozpraszania T, z którego, jak wiemy, będziemy mogli wyznaczyć np. energie elektronów – strukturę pasmową. Z definicji 1.34 oraz związku 1.43 otrzymamy równanie na $T^+(\epsilon)$ dla potencjału 1.49:

$$\mathsf{T}^{+}(\epsilon) = \sum_{i} (\mathcal{V}_{i} + \mathcal{V}_{i} \ \mathcal{G}_{0}^{+}(\epsilon) \ \mathsf{T}^{+}(\epsilon)) \equiv \sum_{i} \mathcal{Q}_{i}^{+}(\epsilon).$$
(1.50)

Zdefiniowaliśmy pomocniczą wielkość $Q_i^+(\epsilon)$, którą możemy interpretować, jako operator opisujący rozpraszanie elektronów na danym węźle sieci *i*, uwzględniający obecność wszystkich innych węzłów. Przekształcimy go do postaci⁶:

$$Q_{i}(\epsilon) = \mathcal{V}_{i} + \mathcal{V}_{i}\mathcal{G}_{0}(\epsilon)\mathsf{T}(\epsilon) = \mathcal{V}_{i} + \mathcal{V}_{i}\mathcal{G}_{0}(\epsilon)\sum_{j}\mathcal{Q}_{j}(\epsilon)$$

$$= \mathcal{V}_{i} + \mathcal{V}_{i}\mathcal{G}_{0}(\epsilon)\mathcal{Q}_{i}(\epsilon) + \mathcal{V}_{i}\sum_{j\neq i}\mathcal{G}_{0}(\epsilon)\mathcal{Q}_{j}(\epsilon)$$
(1.51)

z której otrzymamy:

$$\mathcal{Q}_{i}(\epsilon) = [\mathbf{1} - \mathcal{V}_{i}\mathcal{G}_{0}(\epsilon)]^{-1}\mathcal{V}_{i}\left(\mathbf{1} + \sum_{j \neq i}\mathcal{G}_{0}(\epsilon)\mathcal{Q}_{j}(\epsilon)\right).$$
(1.52)

Jeżeli w naszym układzie znajdowałoby się tylko jedno centrum rozpraszające, operator $T(\epsilon)$ zredukowałby się do postaci:

$$T_{1}(\epsilon) \equiv t_{i}(\epsilon) = \mathcal{V}_{i} + \mathcal{V}_{i} \mathcal{G}_{0}(\epsilon) t_{i}(\epsilon),$$

$$t_{i}(\epsilon) = [\mathbf{1} - \mathcal{V}_{i} \mathcal{G}_{0}(\epsilon)]^{-1} \mathcal{V}_{i}.$$
(1.53)

Wprowadziliśmy w ten sposób operator rozpraszania *single–site* t_i dla pojedynczego centrum. Przy jego pomocy wyrażenie 1.52 na Q_i zapiszemy w użytecznej postaci:

$$Q_i(\epsilon) = t_i(\epsilon) + \sum_{j \neq i} t_i(\epsilon) \mathcal{G}_0(\epsilon) Q_j(\epsilon)$$
(1.54)

⁶W dalszym ciągu będziemy często opuszczać symbol '+'. Jeżeli pojawi się operator zależny od energii np. $\mathcal{G}(\epsilon)$ należy rozumieć, że jest to $\mathcal{G}^+(\epsilon)$.

podobnie zapiszemy T, wstawiając 1.54 do 1.50:

$$\mathsf{T}(\epsilon) = \sum_{i} \left(t_i(\epsilon) + \sum_{j \neq i} t_i(\epsilon) \mathcal{G}_0(\epsilon) \mathcal{Q}_j(\epsilon) \right).$$
(1.55)

Wykorzystując teraz otrzymane wyrażenia i podstawiając 1.54 do 1.55, dostajemy rozwinięcie operatora rozpraszania względem operatorów *single–site* t_i i Greena dla cząstki swobodnej \mathcal{G}_0 :

$$\mathsf{T}(\epsilon) = \sum_{i} t_i(\epsilon) + \sum_{j \neq i} t_i(\epsilon) \mathcal{G}_0(\epsilon) t_j(\epsilon) + \sum_{j \neq i} \sum_{m \neq j} t_i(\epsilon) \mathcal{G}_0(\epsilon) t_j(\epsilon) \mathcal{G}_0(\epsilon) t_m(\epsilon) + \dots$$
(1.56)

Wyrażenie to możemy zinterpretować następująco: stan kwantowy elektronu, propagującego się w sieci krystalicznej, jest superpozycją jednokrotnych rozproszeń na *wszystkich* pojedynczych centrach rozpraszających, następnie rozproszeń dwukrotnych, trzykrotnych, itd ...

Aby uprościć postać równania 1.56, wprowadzono jeszcze jedną wielkość pomocniczą – ścieżkowy operator rozpraszania τ^{ij} (tzw. path scattering operator), przy pomocy którego Q i T mogą być zapisane w zwarty sposób:

$$Q_i(\epsilon) = \sum_i \tau^{ij}(\epsilon) \tag{1.57}$$

$$\mathsf{T}(\epsilon) = \sum_{i,j}^{\circ} \tau^{ij}(\epsilon). \tag{1.58}$$

Dla zupełności należy jeszcze podać jawne wyrażenie na τ^{ij} :

$$\tau^{ij}(\epsilon) = t_i(\epsilon)\delta_{ij} + \sum_{m \neq i} t_i(\epsilon) \ \mathcal{G}_0(\epsilon) \ \tau^{jm}(\epsilon).$$
(1.59)

Sumując powyższe wyrażenie względem $\{i, j\}$ rzeczywiście otrzymamy rozwinięcie 1.56.

Fizycznie operator τ^{ij} opisuje ścieżkę rozpraszania fali – z węzła *i* do *j*. Widzimy zatem po raz kolejny, że w proces rozproszenia elektronu pomiędzy dwoma węzłami sieci: *i* oraz *j*, zaangażowane są wszystkie inne centra rozpraszające. Podczas propagacji, z punktu *i* do *j*, cząstka oddziałuje z potencjałem V_i a następnie z pozostałymi potencjałami V_m . Pełna funkcja falowa, którą moglibyśmy policzyć przy użyciu T, jest więc superpozycją po wszystkich możliwych ścieżkach rozproszenia. Można to rozumieć jako efekt delokalizacji elektronów w krysztale. Jest to być może bardziej obrazowa interpretacja równoważnego równania 1.56.

Operator τ^{ij} ma jeszcze jedną istotną własność w modelu *muffin–tin*. Podobnie, jak potencjał danego węzła, jego "obszar działania" rozciąga się tylko wewnątrz odpowiednich sfer MT:

$$\langle \boldsymbol{r} | \tau^{ij}(\epsilon) | \boldsymbol{r}' \rangle = \begin{cases} \tau^{ij}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}'_j; \epsilon), & r_i \leqslant R_i^{MT} \land r_j \leqslant R_j^{MT} \\ 0, & \text{w innym przypadku} \end{cases}$$
(1.60)

Przypomnijmy, że naszym głównym zadaniem jest znalezienie metody wyznaczenia biegunów operatora rozpraszania $T^+(\epsilon)$, które określą nam energie własne elektronów. Ponieważ ich położenie będzie się pokrywało z umiejscowieniem biegunów $\tau^{ij}(\epsilon)$, możemy alternatywnie poszukiwać biegunów drugiego z operatorów. Musimy oczywiście przejść od równań operatorowych, do ich funkcyjnych reprezentacji. Ze względu na lokalny charakter τ (1.60) i sferyczną symetrię potencjału, naturalnym wyborem bazy są *harmoniki sferyczne* $Y_{lm}(\hat{r})$ do opisu zależności kątowych, oraz *sferyczne funkcje Bessela j_l i Neumanna* n_l , odpowiadające radialnym rozwiązaniom równania Schrödingera .

Zaczynamy od przetransformowania elementów macierzowych 1.60 do przestrzeni k:

$$\tau^{ij}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}';\boldsymbol{\epsilon}) = \int e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_i}\tau^{ij}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}'_j;\boldsymbol{\epsilon})e^{i\boldsymbol{k}'\boldsymbol{r}'_j},$$
(1.61)

następnie rozwijamy je w bazie funkcji sferycznych: ($\{l, m\} \equiv L$)

$$\tau^{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \epsilon) = (4\pi)^2 \sum_{L,L'} Y_L(\mathbf{k}) \ \tau^{ij}_{LL'}(k, k'; \epsilon) \ Y_{L'}(\mathbf{k}').$$
(1.62)

Podobnie postępujemy z całym równaniem 1.59 (więcej szczegółów można znaleźć w pracy [14]). Ograniczając się do procesów, w których $k = k' \equiv \kappa = \sqrt{\epsilon}$ (elementy macierzowe *on the energy shell*) z równania 1.59 otrzymamy układ algebraicznych równań (*Appendix* w [14]):

$$\tau_{LL'}^{ij}(\kappa) = t_l^i(\kappa) \left[\delta_{ij}^{LL'} + \sum_{mL''} B_{LL''}^{im}(\kappa) \ \tau_{L''L'}^{mj}(\kappa) \right].$$
(1.63)

W powyższym równaniu wprowadziliśmy ważną macierz $B_{LL'}^{im}$, która zależy tylko od symetrii sieci, ponieważ jest odpowiednim rozwinięciem funkcji Greena cząstki swobodnej 1.26:

$$\mathsf{G}_0(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'; \boldsymbol{\epsilon}) = \sum_{LL'} Y_L(\boldsymbol{r}_i) j_l(\kappa r_i) B_{LL'}^{im}(\kappa) j_{l'}(\kappa r'_j) Y_{L'}(\boldsymbol{r}'_j). \tag{1.64}$$

Zależność od potencjału rozpraszającego jest całkowicie zawarta w macierzy rozpraszania t, która może zostać wyznaczona z definicji 1.53. Jest ona również związana z *l-tym przesunięciem fazowym* δ_l rozproszonej fali parcjalnej:

$$t_l^i(\kappa) = -\kappa^{-1} e^{i\delta_l^i(\kappa)} \sin[\delta_l^i(\kappa)].$$
(1.65)

Przesunięcie fazowe δ_l określa asymptotyczną postać fali rozproszonej na pojedynczym centrum (patrz np. [15]).

Z uwagi na to, że rozpatrujemy idealny kryształ z niezaburzoną dyskretną symetrią translacyjną,⁷ wszystkie wielkości zależeć będą wyłącznie od względnego położenia węzłów $R_i - R_j$. Przy diagonalizacji równania 1.63 możemy się zatem posłużyć sieciowymi transformatami Fouriera. Przekształcenie będzie miało postać :

$$\tau_{LL'}^{\boldsymbol{q}}(\kappa) = N^{-1} \sum_{i,j} \exp\left[-i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)\right] \tau_{LL'}^{i-j}(\kappa), \qquad (1.66)$$

gdzie q jest wektorem z pierwszej strefy Brillouina, a N to liczba węzłów sieci (definicja dla układu z 1 atomem na komórkę elementarną). Wynikiem transformacji równania 1.63 jest następujące wyrażenie:

$$\tau^{\boldsymbol{q}}(\kappa) = t(\kappa)[1 + B_{\boldsymbol{q}}(\kappa)\tau^{\boldsymbol{q}}(\kappa)]$$
(1.67)

(w powyższym zapisie pominięte zostały indeksy $\{LL'\}$). Możemy więc teraz wyznaczyć ostateczne równanie na τ :

$$\tau^{\mathbf{q}}(\kappa) = [t^{-1}(\kappa) - B_{\mathbf{q}}(\kappa)]^{-1}.$$
(1.68)

Jest to równanie macierzowe, zatem poszukiwane bieguny ścieżkowego operatora rozpraszania będą określone warunkiem znikania wyznacznika równania 1.68:

$$det[t^{-1}(\kappa) - B_{q}(\kappa)] = 0.$$
(1.69)

Powyższe równanie jest głównym wynikiem naszego żmudnego rachunku, pozwala bowiem na wyznaczenie relacji dyspersji $\epsilon(q)$ dla elektronów w krysztale. Zauważmy, że w wyprowadzonym równaniu uzyskaliśmy pewną separację atomowych i geometrycznych własności ciała stałego. Przypomnijmy, że macierz $B_q(\kappa)$ zależy wyłącznie od geometrii układu (jest to tzw. *macierz stałych struktury KKR*). Podstawową własnością równania sekularnego 1.69 i korzyścią w bezpośrednich

⁷Używając metody KKR możliwy jest również opis struktur nieuporządkowanych (stopów) np. w ramach przybliżenia koherentnego potencjału CPA (*coherent potential approximation*).

obliczeniach numerycznych jest to, że macierz *B* wystarczy wyznaczyć jednokrotnie podczas wykonywania pierwszej iteracji obliczeń samouzgodnionych. Zależność od rodzaju atomów (od kształtu potencjału rozpraszającego) zawarta jest w macierzy rozpraszania *single–site t*. Widać zatem bardzo czytelnie, że struktura pasmowa ciała stałego wyrasta z połączenia tych dwóch, fundamentalnych charakterystyk materiału: przestrzennego rozkładu atomów, oraz ich lokalnych własności elektronowych, zdeterminowanych rodzajem atomów budujących kryształ.

Wyznaczenie ścieżkowego operatora rozpraszania τ pozwala również na znalezienie pełnej funkcji Greena. Z definicji 1.34 mamy:

$$\mathcal{G}^{+}(\epsilon) = \mathcal{V}^{-1}\mathsf{T}^{+}(\epsilon)\mathcal{V}^{-1} - \mathcal{V}^{-1}$$
(1.70)

gdzie $T^+(\epsilon)$ jest związany z $\tau^{ij}(\epsilon)$ poprzez definicję 1.58. Można wykazać, że funkcja Greena w reprezentacji położeniowej będzie miała postać: [7]

$$\mathsf{G}^{+}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\boldsymbol{\epsilon}) = \sum_{LL'} Z_{L}^{i}(\boldsymbol{r}_{i},\boldsymbol{\epsilon})\tau_{LL'}^{ij}(\boldsymbol{\epsilon})Z_{L'}^{j}(\boldsymbol{r}'_{j},\boldsymbol{\epsilon}) - Z_{L}^{i}(\boldsymbol{r}_{i},\boldsymbol{\epsilon})J_{L'}^{j}(\boldsymbol{r}'_{j},\boldsymbol{\epsilon})\delta_{ij}^{LL'}.$$
(1.71)

Funkcja $Z_L^i(\mathbf{r}_i, \epsilon)$ jest tzw. rozwiązaniem rozproszonym równania Schrödingera :

$$Z_L(\mathbf{r},\epsilon) = \kappa n_l(\kappa r) - \kappa \tan^{-1}(\delta_l) j_l(\kappa r), \qquad (1.72)$$

natomiast druga część równania 1.71, zawierająca funkcje $J_L^i(\mathbf{r}_i, \epsilon)$:

$$J_L(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\epsilon}) = j_l(\kappa r) Y_L(\boldsymbol{r}), \qquad (1.73)$$

jest nieregularną częścią rozwiązania (amplituda jest rozbieżna dla $r \rightarrow 0$). Wyposażeni w funkcję Greena możemy teraz, na podstawie równania 1.18, znaleźć gęstość stanów elektronowych w krysztale. Widzimy również, że część nieregularna, ponieważ jest rzeczywista, nie odgrywa tutaj dużej roli. Wkład do gęstości stanów daje bowiem jedynie część urojona G⁺⁸.

Podsumowując rozdział dotyczący metody KKR możemy stwierdzić, że przedstawiona technika jest bardzo ogólna, nie wymaga wielu drobiazgowych założeń. Startując prawie całkowicie *z pierwszych zasad* jesteśmy w stanie podać, w dużej zgodności z doświadczeniem, wielkości charakteryzujące ciało stałe. Sposób wyznaczenia dwóch z nich – krzywych dyspersji i gęstości stanów – został opisany bardziej szczegółowo. Jedynym parametrem "doświadczalnym", który powinniśmy znać przystępując do obliczeń, to struktura krystaliczna związku, czyli stałe sieci oraz pozycje atomów w komórce elementarnej. Nie jest to jednak absolutnie konieczne. Można bowiem, analizując energię całkowitą hipotetycznych układów (przynajmniej w prostszych przypadkach), znaleźć strukturę o minimalnej energii, która powinna odpowiadać tej realizowanej w przyrodzie. Na przykład, badając możliwe struktury dla miedzi, otrzymujemy najniższą energię w układzie *fcc* ze stałą sieci bliską $a_0 = 6.83 \ a_B$. Należy jednak podkreślić, że analiza taka byłaby zdecydowanie bardziej czasochłonna i nie zawsze jednoznaczna dla złożonych ciał stałych.

Głównymi założeniami, ograniczającymi użyteczność metody KKR (jak również innych metod typu *ab inito*), są przybliżenia potencjału krystalicznego LDA oraz *muffin-tin*. Pierwsze z nich, jak wspomnieliśmy w paragrafie 0.2, uniemożliwia opis stanu podstawowego układów silnie skorelowanych. Natomiast założenie sferyczności potencjału ogranicza badanie związków o silnie

⁸Warto dodać, że ostatnio w ramach formalizmu KKR udało się wypracować nową postać równania sekularnego KKR 1.68, ze względu na zmienioną normalizację funkcji falowych na brzegach sfer *muffin-tin*. Pozwala ona precyzyjnie, jednoznacznie i szybko "wyłuskiwać" miejsca zerowe funkcji (wartości) własnych z równania 1.68 dla danego wektora *k*. Umożliwia to ich quasi–liniowa zależność od energii [13] (w równaniu "tradycyjnym" jest ona silnie nieliniowa). Problem ten staje się rzeczywiście krytyczny w przypadku układów bardzo złożonych, gdzie duża ilość atomów w komórce elementarnej pociąga za sobą pojawianie się ogromnej liczby pasm energetycznych $\epsilon_n(k)$ w niewielkim przedziale energii.

anizotropowych własnościach elektronowych. Odrzucenie założenia sferyczności jest możliwe, ale prowadzi oczywiście do znacznego skomplikowania teorii⁹.

Rozszerzając teorię funkcjonału gęstości o możliwość wystąpienia polaryzacji spinowej (*spin–DFT*), i uogólniając odpowiednio metodę KKR, otrzymamy bardzo skuteczne narzędzie do badania struktur magnetycznych. Umożliwi nam to badanie własności magnetycznych materiałów, poprzez obliczenie wartości atomowych momentów magnetycznych, czy pól nadsubtelnych na jądrach dla kolinearnych struktur magnetycznych (ferromagnetyzm, ferrimagnetyzm, antyferromagnetyzm).

⁹Dostępne są już odpowiednie pakiety obliczeń struktury elektronowej z pełnym potencjałem, np. FLAPW WIEN2k : www.wien2k.at

Bibliografia

- [1] J. Callaway, N. H. March "Density Functional Methods: Theory and Applications", in: *Solid State Physics vol. 38.* ed. H. Ehrenreich, D. Turnbull. Academic Press, 1984.
- [2] R. M. Dreizler, J. da Providencia (ed.) "Density Functional Methods in Physics" Plenum Press 1985.
- [3] K. Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory", cond-mat/0211443 v2.
- [4] J. Kübler and V. Eyert : "Electronic Structure Calculations", in: *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, ed. K. Buschow. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992
- [5] F. Aryasetiavan, O. Gunnarsson : The GW method, Rep. Prog. Phys. 61, 237 (1998).
- [6] J. Muscat, A. Wander, N.M. Harrison: On the prediction of band gaps from hybrid functional theory, Chem. Phys. Lett. **342**, 397 (2001).
- [7] P. Weinberger : "Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter". Clarendon Press, Oxford 1990
- [8] E.N. Economou : "Green's Functions in Quantum Physics". Springer-Verlag, Berlin 1979.
- [9] F.W. Byron, R.W. Fuller : "Matematyka w Fizyce Klasycznej i Kwantowej", t.2. PWN, Warszawa 1975.
- [10] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947)
- [11] W. Kohn, N. Rostoker : Solution of the Shrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metalic Lithium. Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [12] S. Kaprzyk : "Multiple Scattering Study of Itinerant Electrons in Disordered Magnetic Solids". Wyd. AGH, Kraków 1985.
- [13] T. Stopa, S. Kaprzyk, J. Tobola : *Linear aspects of the KKR formalism*. cond-mat/0402357, przyjęte do J. Phys.: Condens. Matter (2004).
- [14] H. Ehrenreich, L.M. Schwartz , The Electronic Structure of Alloys", chapt. IX. in : Solid State Physics vol. 31. ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press, 1976.
- [15] A.S. Dawydow "Mechanika Kwantowa", rozdz. XI. PWN, Warszawa 1969
- [16] V. Heine "The Pseudopotential Concept" in: *Solid State Physics vol. 24.* ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press, 1970.
- [17] D. Vanderbilt: Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

- [18] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi: *Phonons and related properties* of extended systems from density-functional perturbaion theory. Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001)
- [19] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams "Calculated Electronic Properties of Metals". Pergamon Press, New York 1978.