

# NUMERISCHE METHODEN IN DER PHYSIK

## Dritte Übung WS 2012/2013 C

### Eigenwerte und Eigenvektoren symmetrischer Matrizen

In dieser Übung sollen Sie das von mir im Skriptum, Kap. 7, ausführlich besprochene *Jacobi-Verfahren* zur numerischen Lösung von physikalisch interessanten Problemen aus der Festkörperphysik verwenden.

Dafür stelle ich Ihnen per Internet die folgenden Routinen zur Verfügung:

`jacobi.c` (nach Struktogramm 22)

`testmatrix.txt`

`hpsort.c`

`foulit.txt`

### Liste der Aufgaben im Rahmen dieser Übung:

1. Verwendung der C-Version des Jacobi-Programms.  
Ein Testprogramm für *jacobi.c*.
2. Berechnung des Eigenschwingungsspektrums eines Kristalls mit CsCl-Struktur.
3. Berechnung der Energie-Bandstruktur der Valenzelektronen in metallischem Lithium.

### Verwendung der C-Version des Jacobi-Programms:

Dieses Programm entspricht dem Struktogramm Nr. 22 im Skriptum mit der Variation von S. 217 unten, und auch die Ein- und Ausgabeparameter sind im Skriptum, Kap. 7.4.3, genau erläutert:

```
void jacobi(double **a, int n, int tmax, double **eigvek, int *fehler)
{
    .
    .
}
```

Gegenüber dem Skriptum ist die Parameterliste allerdings noch um den Integer-Output-Parameter 'fehler' erweitert:

`fehler = 0` Diagonalisierung der Matrix `a` war erfolgreich.

`fehler = 1` Der Diagonalisierungsprozess konnte innerhalb von `tmax` Jacobi-Zyklen nicht erfolgreich beendet werden.

## 1. Aufgabe

### Ein Testproblem für JACOBI.C

Wenden Sie das Programm JACOBI.C auf die von mir bereitgestellte 60x60-Matrix *testmatrix.txt* an. Das Einlesen der Matrixelemente kann wie folgt geschehen:

```
FILE *input;
n=60;
mat=dmatrix(1,n,1,n);
eigvek=dmatrix(1,n,1,n);

input=fopen("testmatrix.txt","r");
for(i=1;i<=n;i++) for(j=1;j<=n;j++) fscanf(input," %lf",&mat[i][j]);
```

Die erhaltenen (60) Eigenwerte sollen vor dem Output ihrer Größe nach geordnet werden. Dazu stelle ich Ihnen aus den NumRec die Routine *hpsort.c* zur Verfügung:

```
Headline:      void hpsort(int n, double ra[])
                //      n = Zahl der zu ordnenden Zahlen
                //      ra = eindimensionales Feld der zu ordnenden Zahlen;
                //      zurueckgegeben wird das Feld ra mit den nach
                //      ihrer Groesse geordneten Zahlen.
                .
                .
```

- Sie sollten die folgenden Eigenwerte erhalten:

Testbeispiel, sym. Matrix mit (60x60) random numbers:

```
Eigenwerte:
-4.014589   -3.823420   -3.695216   -3.445452   -3.362132
-3.062323   -2.907019   -2.863972   -2.715425   -2.621645
-2.343525   -2.314417   -2.025249   -1.874812   -1.807307
-1.652122   -1.426396   -1.374281   -1.251680   -1.165419
-1.107392   -0.961883   -0.809430   -0.679751   -0.660283
-0.566220   -0.353678   -0.283009   -0.100582   -0.016696
 0.148849    0.307498    0.355414    0.439615    0.573969
 0.825879    1.018658    1.084441    1.238186    1.278522
 1.368024    1.497746    1.570101    1.727773    1.785274
 1.939771    1.988275    2.163576    2.285083    2.567903
 2.670753    2.807774    2.935905    3.050654    3.111521
 3.614670    3.681981    3.920081    4.352922    30.271743
```

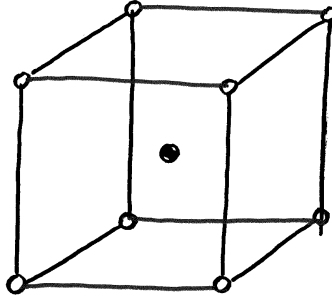


Abbildung 1: Die Einheitszelle eines CsCl-Kristalls.

## 2. Aufgabe

### Die Eigenschwingungen eines Kristalls mit CsCl-Struktur

Im folgenden soll ein kurzer Einblick in die Theorie der *Gitterschwingungen* eines idealen (d. h. fehlerfrei aufgebauten) Kristalls gegeben werden. Eine ausführliche Darstellung der *Phononentheorie* ist im Rahmen dieser Lehrveranstaltung nicht möglich und wird auch nicht angestrebt<sup>1</sup>.

Die Eigenfrequenzen  $\omega$  von Schwingungszuständen eines Kristallgitters erhält man durch Lösung des Eigenwertproblems

$$[D - \omega^2 I] \cdot \mathbf{b} = 0. \quad (1)$$

Dabei ist  $I$  die Einheitsmatrix, und  $D$  ist die *dynamische Matrix* des Kristallgitters, deren Eigenwerte die Quadrate der gesuchten Eigenfrequenzen der möglichen Schwingungsfrequenzen sind; die zugehörigen Eigenvektoren  $\mathbf{b}$  enthalten Informationen über die Amplituden dieser Schwingungen.

Die konkrete Berechnung der symmetrischen Matrix  $D$  ist keine leichte Aufgabe und kann hier nicht im Detail dargestellt werden; im folgenden werden nur die wichtigsten Eigenschaften dieser Matrix diskutiert:

Wie groß ist die dynamische Matrix? Zur Beantwortung dieser Frage sehen Sie sich die Abbildung 1 an. Das Bauelement (die *Einheitszelle*) eines *Caesiumchlorid-Kristalls* (CsCl-Kristalls) ist sehr einfach: im Zentrum eines Kubus mit der Seitenlänge  $2a$  befindet sich ein Atom der Sorte A (z.B. ein Caesium-Atom). Dieses Atom ist von 8 Atomen des Typs B (Chlor-Atomen) umgeben, die an den Eckpunkten des Würfels sitzen. Dabei ist zu beachten, daß jeder der Eckpunkte zu 8 Einheitszellen gehört; dementsprechend enthält jede Einheitszelle ein Atom vom Typ A und ebenfalls 1 Atom (8 mal  $1/8$ ) vom Typ B. Da nun jedes dieser Atome 3 Schwingungs-Freiheitsgrade hat (in Richtung  $x$ ,  $y$  und  $z$ ), gibt es für den CsCl-Kristall 2 mal  $3 = 6$  verschiedene Eigenschwingungsarten (Schwingungsmoden).

---

<sup>1</sup>Die Grundlagen der Phononentheorie finden Sie in jedem Lehrbuch für Theoretische Festkörperphysik, z. B. auch im Vorlesungsskriptum Schachinger-Sormann 'Theoretische Festkörperphysik', Kap.19.

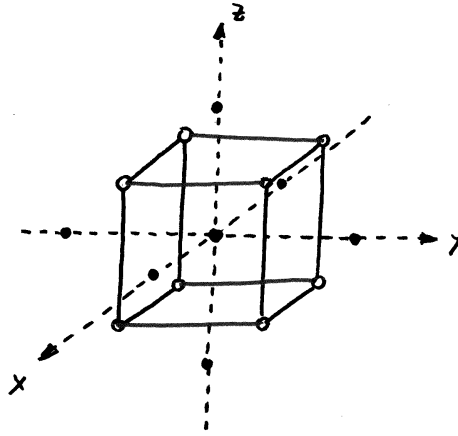


Abbildung 2: Die nächsten und zweitnächsten Nachbarn im CsCl-Kristall.

Diese Aussage gilt allgemein: *Ein Kristall mit  $r$  Atomen pro Einheitszelle besitzt  $3r$  Schwingungsmoden.*

Dementsprechend muß die dynamische Matrix  $D$  des CsCl-Kristalls 6 Zeilen und Spalten haben. Da die Herleitung dieser Matrix außerhalb des Rahmens dieser LV liegt, soll im folgenden nur das Ergebnis angegeben werden<sup>2</sup>:

$$D(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} r_x/m_1 & 0 & 0 & -\sigma c_x c_y c_z & \sigma s_x s_y c_z & \sigma s_x c_y s_z \\ 0 & r_y/m_1 & 0 & \sigma s_x s_y c_z & -\sigma c_x c_y c_z & \sigma c_x s_y s_z \\ 0 & 0 & r_z/m_1 & \sigma s_x c_y s_z & \sigma c_x s_y s_z & -\sigma c_x c_y c_z \\ -\sigma c_x c_y c_z & \sigma s_x s_y c_z & \sigma s_x c_y s_z & r_x/m_2 & 0 & 0 \\ \sigma s_x s_y c_z & -\sigma c_x c_y c_z & \sigma c_x s_y s_z & 0 & r_y/m_2 & 0 \\ \sigma s_x c_y s_z & \sigma c_x s_y s_z & -\sigma c_x c_y c_z & 0 & 0 & r_z/m_2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

mit den Abkürzungen

$$c_x \equiv \cos(\pi k_x) \quad s_x \equiv \sin(\pi k_x) \quad c_{2x} \equiv \cos(2\pi k_x) \quad \text{usw.}$$

sowie

$$\sigma \equiv \frac{8}{3} \gamma_1 (m_1 m_2)^{-1/2} \quad \text{und} \quad r_x \equiv \frac{8}{3} \gamma_1 + 2\gamma_2 (1 - c_{2x}) \quad \text{usw.}$$

$m_1$  und  $m_2$  sind die Massen der Atome A und B, und  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  sind die *Kraftkonstanten* für die *nächsten* bzw. für die *zweitnächsten* Nachbaratome. Aus der Abb. 2 geht hervor, daß jedes Atom 8 nächste Nachbarn der anderen Atomsorte sowie 6 zweitnächste Nachbarn derselben Atomsorte hat. Die Stärke dieser Wechselwirkungen wird im Sinne eines linearen Kraftgesetzes durch die Konstanten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  angegeben.

Nun soll noch auf einen wichtigen Aspekt der Rechnung eingegangen werden, nämlich auf die Tatsache, daß die Komponenten der dynamischen Matrix und

<sup>2</sup>nach Johnston, Keeler, Rollins, and Spiklemire, *Solid State Physics Simulations*, Wiley, New York, 1996.

damit auch die Eigenfrequenzen und Eigenvektoren der Gitterschwingungen vom sogenannten *Blochvektor*  $k$  abhängen. Dieser Vektor beschreibt die Ausbreitungsrichtung und die Wellenlänge einer elastischen Welle (Schallwelle), die den Kristall durchsetzt. Zu jedem Blochvektor  $\mathbf{k}$  gibt es gemäß der Matrix (2) die sechs Eigenfrequenzen

$$\omega_j = \omega_j(\mathbf{k}) \quad j = 1, \dots, 6 \quad (3)$$

Funktionen wie diese werden als *Dispersionsrelationen* bezeichnet, und die Gesamtheit dieser Relationen ergibt die *Phononen-Bandstruktur* des Kristalls<sup>3</sup>, die im Falle der CsCl-Struktur aus 6 Phononenbändern besteht.

Nun noch zur Frage, welche Informationen man aus den zugehörigen Eigenvektoren

$$\mathbf{b}_j(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ b_5 \\ b_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{1x} \\ b_{1y} \\ b_{1z} \\ b_{2x} \\ b_{2y} \\ b_{2z} \end{pmatrix} \quad (4)$$

gewinnen kann: die Komponenten

$$\frac{b_{1x}}{\sqrt{m_1}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{b_{2x}}{\sqrt{m_2}} \quad \text{usw.}$$

bedeuten die *Schwingungsamplituden des ersten bzw. des zweiten Atoms in der x-Richtung usw.*

### Aufgabenstellung:

- Erstellen Sie ein Programm, mit dem man die 6 Phononenbänder eines CsCl-Kristalls für beliebige Atommassen  $m_1$ ,  $m_2$  und für beliebige Kraftkonstanten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  sowie für beliebige Blochvektoren  $\mathbf{k}$  berechnen kann.
- Verwenden Sie für die Lösung des Eigenwertproblems das Jacobi-Verfahren.
- Verwenden Sie die folgenden Parameter:

$$m_1 = 1.0 \quad m_2 = 2.0 \quad \gamma_1 = 1.0 \quad \gamma_2 = 0.5$$

- Berechnen Sie Phononen-Bandstrukturen für Blochvektoren in den Richtungen [100], [110] und [111], wobei die Phononenbänder grafisch als Funktionen der Beträge der jeweiligen  $\mathbf{k}$ -Vektoren dargestellt werden sollen (für jede Richtung ein eigenes Diagramm):

$$\text{Richtung [100]} \quad \mathbf{k} = k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad 0 \leq k \leq \frac{1}{2}$$

---

<sup>3</sup>Der Name kommt daher, daß eine Gitterschwingung=Schallwelle im Sinne der Quantenmechanik als Quasiteilchen betrachtet werden kann, welches man Phonon (Schallteilchen) nennt.

$$\text{Richtung [110]} \quad \mathbf{k} = \frac{k}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad 0 \leq k \leq \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\text{Richtung [111]} \quad \mathbf{k} = \frac{k}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad 0 \leq k \leq \frac{\sqrt{3}}{2}$$

- Untersuchen Sie speziell die Schwingungszustände für den Blochvektor

$$\mathbf{k} = \frac{0.2}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} :$$

In welche Raumrichtung schwingen die beiden Atommassen in bezug auf die durch  $\mathbf{k}$  gegebene Ausbreitungsrichtung der Schwingungswelle?

Diese *Phononen-Analyse* ist nicht ganz einfach. Aus diesem Grund möchte ich Ihnen im Folgenden noch deutlicher sagen, was ich in diesem Zusammenhang von Ihnen will:

ANMERKUNGEN ZUR ANALYSE DER PHONONEN-ZUSTAENDE FUER EINEN BLOCHVEKTOR  
3. UEBUNG      AUFGABE 2

=====

Was die Analyse des speziellen Blochzustandes  $0.2/\text{sqrt}(2)[1 \ 1 \ 0]$  betrifft, so ist es wichtig, dass Sie die 6 Phononen-Frequenzen mit den dazugehoerenden Eigenvektoren kombinieren. In diesem Fall hat es keinen Sinn, wenn Sie die erhaltenen Eigenwerte sortieren, ohne auch in gleicher Weise die Spaltenvektoren in der Eigenvektor-Matrix umzustellen.

Beachten Sie bitte auch, dass es fuer die korrekte Berechnung der Schwingungsamplituden erforderlich ist, die Komponenten der Eigenvektoren durch die Quadratwurzeln der Atommassen zu dividieren (s. Uebungsbeschreibung S. 5).

Wenn Sie diese Rechnungen durchgefuehrt haben, gehen Sie bei der Analyse wie folgt vor:

Nehmen Sie einen Frequenzwert und betrachten Sie die Schwingungsamplituden:

Frage 1: "Sind die Schwingungsamplituden der beiden Atome (Cs bzw. Cl) GLEICHGERICHTET oder ENTGEGENGERICHTET ?"

Im ersten Fall wird der Phononenzustand AKUSTISCH genannt, im zweiten Fall OPTISCH.

Frage 2: "Schwingen die Atome IN DER RICHTUNG der Ausbreitung der Schallwelle, welche durch die Richtung des Blochvektors (110) gegeben ist, oder schwingen die Teilchen RECHTWINKELIG zu dieser Ausbreitungsrichtung?"

Im ersten Fall wird der Phononenzustand LONGITUDINAL genannt, im zweiten Fall TRANSVERSAL.

Untersuchen Sie diese Eigenschaften fuer alle 6 Phononen-Frequenzen.

### 3. Aufgabe

**Die Energie-Bandstruktur der Valenzelektronen in metallischem Lithium.**

#### Theoretische Grundlagen

Die einfachste Methode, die stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi = E\Psi \quad (5)$$

für **gitterperiodische** Potentiale

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (6)$$

zu lösen ( $\mathbf{R}$ : ein Vektor des realen Kristallgitters), besteht in der Entwicklung der Wellenfunktion  $\Psi$  nach ebenen Wellen:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} b_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{K}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} \quad (7)$$

In (7) bedeuten:

$n$  Bandindex des entsprechenden Energiebandes

$\mathbf{k}$  Bloch-Vektor

$\Omega$  Kristallvolumen

$\mathbf{K}$  irgendein Vektor des reziproken Gitters<sup>4</sup>

$b_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{K})$  Entwicklungsfaktoren

Durch Einsetzen der Funktion (7) in die Schrödingergleichung (5) ergibt sich sofort

$$\sum_{\mathbf{K}} b_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{K}) \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 + V(\mathbf{r}) - E \right\} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} = 0 \quad .$$

Diesen Ausdruck multipliziert man nun mit dem Term  $\exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{K}')\mathbf{r}]$  und integriert über das Volumen  $\Omega$ :

$$\sum_{\mathbf{K}} b_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{K}) \left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 - E \right] \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\mathbf{r}} + \int_{\Omega} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\mathbf{r}} \right\} = 0 \quad (8)$$

Bevor man an die Auswertung der obigen Ortsintegrale geht, ist es sinnvoll, von den MKS-Einheiten auf die in der theoretischen Festkörperphysik üblichen **atomaren Einheiten** überzugehen, d.h. alle Energien in Rydberg (1 Ryd = 13.6 eV =  $2.18 \cdot 10^{-18}$  J) und alle Längen in Bohr'schen Einheiten (1  $a_B = 5.29 \cdot 10^{-11}$  m) anzugeben. In diesem Einheitensystem hat die Konstante  $(\hbar^2/2m)$  exakt den Wert 1!

Nun zu den Integralen in (8): das erste Integral ist leicht auszuwerten:

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\mathbf{r}} = \Omega \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} \quad . \quad (9)$$

---

<sup>4</sup>Zum Thema 'reales und reziprokes Kristallgitter' s. jedes Lehrbuch über Grundlagen der Theoretischen Festkörperphysik.



Da der Integrand des zweiten Integrals **gitterperiodisch** ist, braucht dieses Integral nur über das Volumen einer Einheitszelle (Volumen  $\Omega_o$ ) ausgeführt zu werden, wobei das Ergebnis mit der Anzahl der Einheitszellen im Kristallvolumen ( $G$ ) multipliziert werden muß:

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{K}' - \mathbf{K})\mathbf{r}} = G \int_{\Omega_o} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{K}' - \mathbf{K})\mathbf{r}}$$

Das Integral rechts ist aber nichts anderes als der Fourier-Koeffizient des Potentials  $V(\mathbf{r})$  zum Argument  $\mathbf{K}' - \mathbf{K}$  bzgl. des Volumens  $\Omega_o$ . Es gilt also:

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{K}' - \mathbf{K})\mathbf{r}} = GV(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \quad . \quad (10)$$

Setzt man nun die Ergebnisse (9) und (10) in die Gleichung (8) ein, so erhält man

$$\Omega \sum_{\mathbf{K}} b_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{K}) \{ [|\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 - E] \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} + GV(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \} = 0$$

bzw. nach Division durch  $\Omega$  unter Berücksichtigung von  $\Omega = G\Omega_o$ :

$$\sum_{\mathbf{K}} b_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{K}) \{ [|\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 - E] \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} + \frac{1}{\Omega_o} V(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \} = 0 \quad . \quad (11)$$

(11) stellt ein homogenes, lineares Gleichungssystem zur Berechnung der  $b_{n,\mathbf{k}}$  dar. Die Elemente der Koeffizientenmatrix dieses Systems sind durch die geschwungene Klammer in (11) gegeben. Definiert man nun eine Matrix  $M$  mit den Diagonalelementen

$$M_{\mathbf{K},\mathbf{K}} = |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 + \frac{1}{\Omega_o} V(0) \quad (12)$$

sowie den Nicht-Diagonalelementen

$$M_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} = \frac{1}{\Omega_o} V(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \quad , \quad (13)$$

so stellt (11) ein lineares System der Form

$$[M - EI]\mathbf{b} = 0 \quad (14)$$

dar ( $I$  ist die Einheitsmatrix). (14) ist also offenbar ein reguläres Eigenwertproblem der reellen Matrix  $M$ , wobei die Eigenwerte dieser Matrix die quantenmechanisch erlaubten Energien sind, die Elektronen im Potential  $V(\mathbf{r})$  aufweisen können.

Besonders wichtig ist der häufig realisierbare Fall, daß das Potential  $V(\mathbf{r})$  innerhalb der Elementarzelle näherungsweise radialsymmetrisch ist (also  $V(\mathbf{r}) \approx V(r)$ ). In diesem Fall hängen nämlich die Fourier-Koeffizienten nur mehr vom Betrag des Vektor-Arguments ab, was zur Folge hat, daß die Matrix  $M$  in (14) **symmetrisch** wird:

$$M_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} = M_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} = \frac{1}{\Omega_o} V(|\mathbf{K}' - \mathbf{K}|) \quad . \quad (15)$$

## Die Berechnung der reziproken Gittervektoren für das reale bcc-Gitter:

(14) ist im Prinzip ein lineares System der Ordnung  $\infty$ . Für die numerische Auswertung muß man natürlich mit endlichen Ordnungen arbeiten d.h. man nimmt für die Plane-Wave-Entwicklung nur eine endliche Anzahl von reziproken Gittervektoren  $\mathbf{K}_i \quad i = 1, \dots, n$ .

Für das reale kubisch-raumzentrierte Kristallgitter (bcc-Gitter), wie es z.B. für Alkalimetalle vorliegt, ergeben sich die rez. Gittervektoren nach der Formel

$$\mathbf{K}_{n_1, n_2, n_3} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} n_2 + n_3 \\ n_1 + n_3 \\ n_1 + n_2 \end{pmatrix} \quad n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (16)$$

$a$  ist die Gitterkonstante im realen Gitter, welche für das Lithium-Metall den Wert  $a=6.5183 a_B$  hat. Da dieser Wert recht nahe bei  $2\pi$  liegt, schwinde ich hier ein wenig und setze für diese Aufgabe

$$a = 2\pi.$$

Damit hat für das hier zu lösende Problem der lästige Vorfaktor in Glg. (16) den Wert Eins und braucht nicht mehr berücksichtigt zu werden. Das Zellen-Volumen lautet für ein bcc-Gitter  $a^3/2$ , also in unserem Fall

$$\Omega_0 = \frac{(2\pi)^3}{2} = 4\pi^3.$$

Bei der Auswahl der rez. Gittervektoren für die PW-Rechnung geht man meist so vor, daß man alle  $\mathbf{K}$ -Vektoren nimmt, deren Betrag kleiner/gleich einer fixen Grenze ist.

## Die numerische Berechnung der Matrixelemente:

Hat man sich für einen Satz von  $n$  reziproken Vektoren entschieden, ist die weitere Vorgangsweise kein Problem mehr. Man berechnet für einen gegebenen Blochvektor  $\mathbf{k}$  gemäß (12) und (15) die Matrixelemente

$$M_{i,i} = |\mathbf{k} + \mathbf{K}_i|^2 + \frac{1}{\Omega_0} V(0) \quad i = 1, \dots, n$$

bzw.

$$M_{i,j} = M_{j,i} = \frac{1}{\Omega_0} V(|\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j|) \quad i = 1, \dots, n-1 \quad j = i+1, \dots, n$$

(JACOBI braucht nur die Nicht-Diagonalelemente oberhalb der Hauptdiagonale, s. Skriptum S. 211).

Liegen die Matrixelemente vor, können die Energie-Eigenwerte berechnet werden. Da es sich um eine symmetrische Matrix handelt, eignet sich dafür das **Jacobi-Verfahren** besonders gut.

### Aufgabenstellung:

- Es ist ein Programm zu entwickeln, mit Hilfe dessen die Energie-Eigenwerte von Elektronen in bcc-Kristallen nach der Plane-Wave-Methode berechnet werden können.
- Für die numerische Ermittlung der Eigenwerte ist das Programm *jacobi.c* zu verwenden.
- Zu berechnen sind die Energiebänder von Elektronen in Lithium entlang der [111]-Richtung, d.h. für die Blochvektoren

$$\mathbf{k} = \frac{\kappa}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{für } 0 < \kappa < \frac{\sqrt{3}}{2}. \quad (17)$$

- Für die PW-Entwicklung nehmen Sie alle reziproken Gittervektoren [Glg. (12)] mit der Eigenschaft

$$|\mathbf{K}|^2 \leq K_{max}^2. \quad (18)$$

- Als Kristallpotential verwenden Sie das *Kohn-Rostoker-Potential* für Lithium<sup>5</sup>, dessen Fourier-Koeffizienten im Datenfile *foulit.txt* enthalten sind:

$ \mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j ^2$	$V( \mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j )$
0	-138.800
2	-25.040
·	·
·	·
54	-1.855
56	-1.626

- Tragen Sie alle berechneten Energien  $\leq 3$  Rydberg für  $\kappa=0.5$  [s. Glg. (17)] in die folgende Tabelle ein. Verwenden Sie einen Satz von reziproken Gittervektoren gemäß Glgen. (16) und (18) mit  $K_{max}^2 = 6$ .

Um die Konvergenz des Verfahrens in bezug auf die Zahl der verwendeten reziproken Gitterkonstanten zu testen, wiederholen Sie die Bandstrukturrechnung für  $\kappa = 0.5$  und für  $K_{max}^2 = 8$ .

---

<sup>5</sup>W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).

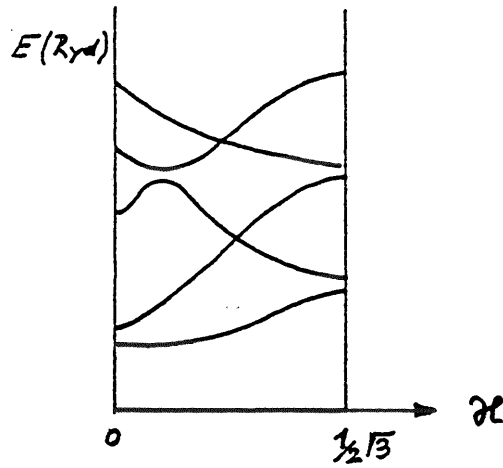


Abbildung 3: Beispiel für ein Bandstruktur-Diagramm (schematisch).

Tragen Sie die Ergebnisse ebenfalls in die Tabelle ein:

Energie-Eigenwerte in Lithium fuer kappa=0.5	
$K^2_{\max} = 6$	$K^2_{\max} = 8$
Zahl der rez. Gittervektoren:	Zahl der rez. Gittervektoren:
Energien [Ryd]:	Energien [Ryd]:
.	.
.	.

- Erstellen Sie für die Blochvektoren (17) sowie für  $K^2_{\max}=6$  ein Bandstruktur-Diagramm vom Typus Abb. 3 (Energiebereich bis 3 Rydberg). Was die Herstellung eines solchen Diagramms betrifft, beachten Sie die folgenden Hinweise:

Wenn Sie alle Energiewerte  $\leq 3$  Rydberg als Funktion von  $\kappa$  als Punkt auftragen, stellt die Gesamtheit dieser Punkte ein Bild von einander überlappenden bzw. sich kreuzenden Energiebändern dar.

- Voraussetzung für eine richtige Interpretation der Bänder ist nun, daß man die zusammengehörenden Energiepunkte kennt, was kein triviales Problem ist!

Eine relativ einfache Methode, die zusammengehörenden Energiepunkte zu ermitteln, ist die folgende:

*Lassen Sie sich zu jedem berechneten Energiewert auch noch jene Komponente des zugehörigen Eigenvektors  $\mathbf{b}$ , die zum reziproken Gittervektor  $\mathbf{K} = (000)$  gehört, ausdrücken.*

Sie werden sehen, daß diese Komponente in manchen Fällen von Null verschieden ist, in anderen Fällen jedoch gleich Null (oder, rundungsfehler-bedingt, nahezu Null). Viele jener Eigenwerte, die eine Null als Eigenvektor-Komponente haben, sind außerdem noch *zweifach entartet*, d.h. die entsprechende Energie kommt zweimal vor.

Man kann also drei verschiedene Arten von Eigenwerten unterscheiden:

1. Eigenwerte mit einer von Null verschiedenen Komponente für  $\mathbf{K} = (000)$ .
2. Eigenwerte mit einer Komponente Null und *nicht* entartet.
3. Eigenwerte mit einer Komponente Null und *zweifach* entartet.

Um die Eigenwerte einer der Gruppen 1, 2 oder 3 zuzuordnen, muß man abfragen, ob die entsprechenden Komponenten der Eigenvektoren Null oder Nicht-Null sind, bzw., ob zwei Eigenwerte gleich sind (Entartung!) oder nicht. *Bedenken Sie dabei, daß alle erhaltenen Werte rundungsfehler-behaftet sind. Es hat also keinen Sinn, auf die exakte Null abzufragen; die Abfrage muß vielmehr lauten, ob z.B. der Betrag einer Eigenvektor-Komponente kleiner ist als eine kleine positive Konstante EPS (Abfrage auf eine Pseudo-Null). Ich habe für meine Testrechnungen zu dieser Aufgabe den Wert  $EPS=10^{-6}$  gewählt.*

Erstellen Sie nun für jeden dieser drei Eigenwert-Typen einen eigenen Ergebnisfile (z.B.: ergeb1, ergeb2, ergeb3). Jeder dieser Files enthält zwei Spalten:

kappa	E [Ryd]
-----	
*	*
*	*
.	.
.	.

Beachten Sie, daß zu jedem Wert von  $\kappa$  eine Reihe von Energiewerten gehört!

- **Achtung:** Da diese Analyse der Lithium-Energiewerte nicht ganz einfach ist, gebe ich Ihnen noch eine Hilfestellung durch den File

`Lithiumband-Analyse.txt`

den Sie von der Homepage dieser LV. herunterladen können.

- Vorschlag für eine grafische Ausgabe mittels Matlab:

```
daten1=load('ergeb1')
daten2=load('ergeb2')
daten3=load('ergeb3')

plot(daten1(:,1),daten1(:,2),'*',
      daten2(:,1),daten2(:,2),'+',
      daten3(:,1),daten3(:,2),'o')
```

Beachten Sie, daß sich Bänder gleichen Typs niemals schneiden dürfen, Bänder verschiedenen Typs jedoch durchaus!

Es ist hier nicht der Ort, im Detail auf die Gründe einzugehen, auf denen die obigen Regeln beruhen. Hier sei nur soviel gesagt, daß jeder Elektronenzustand ein ganz bestimmtes Symmetrieverhalten hat: Im konkreten Fall ist unsere Bandstruktur ein Gemisch von drei verschiedenen Symmetrieklassen. Genaueres zu diesem Thema finden Sie in der Fachliteratur.