

# **RMAPW-Verfahren und selbstkonsistente Bandstruktur von Gold**

Bernhard Schiek

RMAPW-Verfahren und selbstkonsistente Bandstruktur von Gold, Bernhard Schiek,  
Online-Publikation V-1.0, Januar 2012, Ulm.

©opyright: 1984-2012, D-89073 Ulm, B. Schiek.

Dieser Text ist auch zugänglich über: [www.mb-schickel.de/rmapw.pdf](http://www.mb-schickel.de/rmapw.pdf) .

Der Drucksatz der aktuellen Ausgabe erfolgte mit L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2.0.2,  
KOMA-Script v3.09 (02.04.2011), BibTeX-style natdin 3.0a4,  
pdfT<sub>E</sub>X 3.1415926-2.3-1.40.12 (T<sub>E</sub>X Live 2011)  
unter SuSE-Linux 12.1 (Kernel 3.1.0).

**RMAPW-Verfahren  
und selbstkonsistente  
Bandstruktur von Gold**

Dissertation  
der Fakultät für Physik  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Friedrich Bernhard Schiekel  
aus München

München, den 20. März 1984

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Bross
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 31.07.1984



## Abstract

The "Relativistic Modified Augmented Plane Wave" (RMAPW) method of Bross u. Hofmann (1969) was realized numerically in a slightly modified form and tested with the example of copper potential of Burdick (1963). With regard to future applications in the area of surface-bandstructures and surface-states this realization was done in a generalization of the RMAPW-method for complex  $\vec{k}$ -vectors ("complex RMAPW") of Wachutka (1978).

Starting from the "Overlapping Charge Density" (OCD) potential of gold in "Muffin Tin" (MT) form from Christensen u. Seraphin (1971) in this work a selfconsistent gold potential in "Warped Muffin Tin" (WMT) form was computed. As a modell for the electron-electron interaction the effective local single-particle-potential in the context of the "Local Density Approximation" (LDA) with relativistic adjustments for the exchange-term of MacDonald u. Vosko (1979) was used.

On the basis of the energy spectrum, the density of states, and the anisotropy of the fermi-surface the approximations of WMT and DFF/LDA are discussed. The most essential result is, that with the selfconsistent potential there is in the energy-scale a movement of the occupied d-bands slightly upwards and a broadening of the d-bandwidth, in contrast to some experiments. Neddermeyer (1981) suggested a drastic upshift of the 7. band - for that proposal there is no evidence in this work.

Because in this calculation exchange- and correlation-potentials are free from adjustable parameters, the author guesses, that in the difference between theory and experiment we have reached the limit of the local approximation (LDA).

This publication is 99% identical with the PhD-thesis of the author at LMU Munich in March 1984. Minor add-ons are given in brackets [...].

## Zusammenfassung

Das „Relativistic Modified Augmented Plane Wave“ (RMAPW) Verfahren nach Bross u. Hofmann (1969) wurde in leicht abgeänderter Form numerisch realisiert und am Beispiel des Kupfer Potentials von Burdick (1963) getestet. Im Hinblick auf zukünftige Anwendungen im Bereich von Oberflächenbandstrukturen / Oberflächenzuständen erfolgte die Realisierung gleich in der Verallgemeinerung des RMAPW-Verfahrens für komplexe  $\vec{k}$ -Vektoren („komplexes RMAPW“) von Wachutka (1978).

Ausgehend vom „Overlapping Charge Density“ (OCD) Potential von Gold in „Muffin Tin“ (MT) Form von Christensen u. Seraphin (1971) wurde ein selbstkonsistentes Gold Potential in „Warped Muffin Tin“ (WMT) Form berechnet. Das für die Elektron-Elektron Wechselwirkung zugrunde gelegte Modell ist ein effektives lokales Einteilchenpotential im Rahmen der „Lokalen Dichte Approximation“ (LDA) mit relativistischen Korrekturen zum Austausch-Term nach MacDonald u. Vosko (1979).

Anhand des Energie Spektrums, der Zustandsdichte und der Anisotropie der Fermifläche werden die Näherungen WMT und DFF/LDA diskutiert. Als wesentlichstes Ergebnis erhält man, daß für das selbstkonsistente Potential die besetzten d-Bänder auf der Energieskala leicht nach oben wandern und sich die d-Bandbreite vergrößert, wohingegen verschiedene Experimente den entgegengesetzten Trend fordern. Die von Neddermeyer (1981) vorgeschlagene drastische Hochverlegung des 7. Bandes findet in dieser Arbeit keine Bestätigung.

Da Austausch- und Korrelationspotential parameterfrei sind, scheint dem Autor bei diesem Unterschied zwischen Theorie und Experiment die Grenze der lokalen Näherung (LDA) erreicht.

Diese Publikation ist zu 99% identisch mit der Doktorarbeit des Authors an der LMU München im März 1984. Kleinere Ergänzungen sind mit eckigen Klammern gekennzeichnet [...].

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
1.1	Konventionen und Bezeichnungen . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Das komplexe RMAPW-Verfahren</b>	<b>15</b>
2.1	Ansatzfunktionen für Variationsverfahren . . . . .	19
2.2	Matrizelemente . . . . .	24
2.3	Zeit- und Raum-Inversionssymmetrie . . . . .	27
2.4	Eliminationsverfahren . . . . .	31
2.5	Eigenwertproblem . . . . .	37
2.6	Energiegradient . . . . .	37
<b>3</b>	<b><math>\vec{k}</math>-Raum Integration und Fermienergie</b>	<b>39</b>
3.1	Reduktion der $\vec{k}$ -Raum Integration auf BZ/48. . . . .	39
3.2	$\vec{k}$ -Raum Integration über BZ/48. . . . .	40
3.3	Fermienergie . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Ladungsdichten</b>	<b>43</b>
4.1	Fit nach kubisch Harmonischen . . . . .	44
4.2	Ortsdarstellung der Elektronendichte . . . . .	45
4.3	Fourierkoeffizienten der Elektronendichte (Formfaktoren) . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Potentialberechnung im „Warped Muffin Tin“ Modell</b>	<b>47</b>
5.1	Coulombpotential der Rumpfe . . . . .	47
5.2	Coulomb-Potential der konstanten Ladungsdichte . . . . .	48
5.3	Coulomb-Potential der übrigen Ladungsdichte . . . . .	48
5.4	XC-Potential . . . . .	52
<b>6</b>	<b>Numerische Ergebnisse</b>	<b>55</b>
6.1	Energieeigenwerte der Valenz- und Leitungsbänder . . . . .	56
6.2	Energieeigenwerte der Rumpfe . . . . .	62
6.3	Anisotropie der Fermifläche . . . . .	64
6.4	Zustandsdichte . . . . .	66
6.5	Formfaktoren und Ladungsdichten . . . . .	69
<b>7</b>	<b>Anhang: Kubisch Harmonische</b>	<b>79</b>
<b>8</b>	<b>Anhang: Anmerkung zum Abbruch der Fourierentwicklung</b>	<b>81</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>

<b>A</b>	<b>Nachträge im Jahr 2012</b>	<b>91</b>
A.1	Nachträge zur Dissertation des Autors . . . . .	91
A.1.1	Hardware . . . . .	91
A.1.2	Cu-Potential . . . . .	92
A.1.3	Au-Potential . . . . .	95
A.2	Einige interessante Folge-Dissertationen am Lehrstuhl Bross . . . . .	101
A.2.1	Die Arbeit von Wachutka zur elektronischen Struktur von Festkörpern mit planarer Symmetrie . . . . .	101
A.2.2	Die Arbeit von Reinisch zu Gold . . . . .	101
A.2.3	Die Arbeit von Theileis zu Gold und Platin . . . . .	103
<b>B</b>	<b>Literaturverzeichnis der Nachträge</b>	<b>105</b>

# 1 Einleitung

Die frühen relativistischen Rechnungen zur elektronischen Struktur in idealen Goldkristallen - Sommers u. Amar (1969), Kupratakuln (1970), Ramchandani (1970), Conolly u. Johnson (1970) - waren, von einem heutigen Standpunkt aus betrachtet, noch recht unpräzise und nur zur Beschreibung der besetzten Energiebänder geeignet, kaum zur Beschreibung der unbesetzten, oder gar der Wellenfunktionen.

Mit der Arbeit von Christensen u. Seraphin (1971), unter Verwendung der „Relativistic Augmented Plane Wave“ (RAPW) Methode, wurde dann zum erstenmal mRy Präzision (d.h. verfahrensinterne Konvergenzfehler  $\leq 3$  mRy) für besetzte und unbesetzte Energiebänder in der Nähe der Fermienergie erreicht.

Gelöst wurde eine Einteilchen Diracgleichung mit periodischen Randbedingungen und einem lokalen effektiven Einteilchenpotential - dabei wurde das Coulombpotential aus einer Überlagerung atomarer relativistischer Ladungsdichten von Liberman u. a. (1965) berechnet und für den Austausch das  $X_\alpha$  Potential  $V_x(\vec{r}) = -6\alpha(3\rho(\vec{r})/8\pi)^{1/3}$  mit  $\alpha = 1$  von Slater (1951) angenommen.

Im folgenden seien dieses und ähnlich konstruierte empirische Potentiale „Overlapping Charge Density“ (OCD) Potentiale genannt. Dieses Potential wurde dann noch auf „Muffin Tin“ (MT) Form reduziert, d.h. im Innern einer Kugel um jedes Atom herum wurde sphärische Symmetrie im Potential angenommen und außerhalb der Kugeln das Potential gleich einer geeigneten Konstante gesetzt.

Zu bemerken ist noch, daß das Slatersche  $X_\alpha$  Potential durch Mittelung über den nicht-relativistischen Hartree-Fock Austauschoperator und Multiplikation mit einer ad hoc eingeführten Konstanten  $\alpha$  entstanden ist.

Diese Arbeit von Christensen u. Seraphin (1971) war überaus fruchtbar und hatte für ein Jahrzehnt hindurch Gültigkeit. Sie war die Basis für die Interpretation einer ganzen Reihe von Experimenten:

Christensen (1976), Christensen (1978a), Christensen (1979), Christensen (1981a), Christensen (1981b), Christensen (1981c).

In der zweiten Hälfte der 70'er Jahre eröffnete eine neue Generation von schnellen Großrechnern die Möglichkeit, den Selbstkonsistenzprozeß (SC) von (relativistischen) Bandstrukturrechnungen in Angriff zu nehmen. An dieser Stelle sei auf den ganz hervorragenden Übersichtsartikel von Koelling (1981): „Self-consistent energy band calculations“ hingewiesen. Die neuen experimentellen Möglichkeiten der winkelaufgelösten Photoemissions-Spektroskopie (ARPES) gaben weitere Impulse, um die theoretischen Potentialmodelle erneut und präzise durchzurechnen und zu diskutieren. Elyashar u. Koelling (1976), Elyashar u. Koelling (1977) taten das sehr gründlich mit einer SC

RAPW-Rechnung am Beispiel von Niob - für den Austausch wählten sie das  $X_\alpha$  Potential mit  $\alpha = 1$  und außerdem berücksichtigten sie das Potential außerhalb der MT-Kugeln störungstheoretisch („Non Muffin Tin“ = NMT).

Im Jahr 1980 kam Takeda (1980) mit einer SC-RASW-Rechnung von Gold, die im wesentlichen den Einfluß einer verschiedenartigen Wahl von  $\alpha$  im  $X_\alpha$  Potential untersuchte, deren Genauigkeit nach Meinung des Autors dieser Arbeit wegen Verwendung der ASW Methode und der ASA Näherung (spärliche Symmetrie im Potential in der Wigner Seitz Kugel) aber nicht an die bei KKR, APW und MAPW üblichen Genauigkeiten heranreicht.

Jepsen u. a. (1981) verglichen Kupfer, Silber und Gold mit verschiedenen lokalen Potentialen mit einem SC-LMTO-Verfahren und der schon erwähnten ASA-Näherung; jedoch vernachlässigten sie die Spin-Bahn Wechselwirkung.

An dieser Stelle sei ein kurzer Ausflug in die Entwicklung der Theorie der Elektron-Elektron Wechselwirkung in Kristallen gestattet. Wie das Problem im Prinzip zu formulieren ist und für das homogene Elektronengas auch gelöst werden kann, weiß man schon lange und kann es in jedem guten Lehrbuch nachlesen (z.B. Fetter u. Walecka (1971), oder Stolz (1974)).

Allein, die Berechnung der Einteilchen Greenfunktion mit realistischen Kristallelektronenwellenfunktionen ist derart aufwendig und mühsam, daß erst in jüngster Zeit und an einfachen Systemen (keine d-Elektronen, keine relativistischen Effekte) dieser Weg versucht wurde - siehe Schreiber (1981) und Schreiber u. Bross (1983).

Das nächst Einfache sind dann das „Hartree-Fock“ (HF) und das relativistische „Dirac-Fock“ (DF) Verfahren, die in Atom- und Molekülrechnungen favorisierten Methoden. Wiewohl für die Rumpfe gut geeignet, versagt dieser Weg bei der Beschreibung von Kristallvalenzbändern, speziell bei d-Elektronen.

Die von Slater gegebene Ableitung des  $X_\alpha$  Potentials durch Mittelung über HF ist nun nicht nur sehr einschneidend, sondern erscheint auch vielen Leuten als recht willkürlich und theoretisch unbefriedigend (vielleicht nur eine Frage des Geschmacks). In dieser Situation entwickelten Hohenberg u. Kohn (1964), Kohn u. Sham (1965) und Sham u. Kohn (1966) den nach ihnen HKS benannten Formalismus, oder auch bekannt als „Dichte Funktional Formalismus“ (DFF) und „Lokale Dichte Approximation“ (LDA).

Die wichtigsten Aussagen sind:

1. Es existiert für das inhomogene Elektronengas ein eindeutiges Energiefunktional der Elektronendichte zu gegebenem externen Potential  $V_{ext}(\vec{r})$  (der Kerne oder Rumpfe).
2. Die Elektronendichte eines nicht entarteten Grundzustands minimiert das obige Energiefunktional; das führt auf selbstkonsistent zu lösende Einteilchengleichungen mit i.A. nichtlokalem und zunächst unbekanntem Austausch- und Korrelationspotential  $V_{xc}$ .
3. Für räumlich langsam veränderliche Elektronendichten (problematisch für die Rumpfe!) kann man lokal eine Gradientenentwicklung um die Dichte des homo-

genen Elektronengases herum vornehmen, um explizite Ausdrücke für  $V_{xc}$  zu erhalten. Läßt man in dieser Entwicklung alle Gradiententerme weg, so spricht man von LDA und erhält ein lokales Potential  $V_{xc}(\vec{r})$ .

4. Die Summe der Einteilchenenergien aus 2. ergibt die Grundzustandsgesamtenergie - die Einteilchenenergien haben zunächst nichts mit dem Quasiteilchenspektrum zu tun, das durch die Pole der exakten Einteilchen-Greenfunktion bestimmt ist.
5. Ignoriert man die langreichweitigen Anteile des Elektron-Elektron Selbstenergieoperators, so darf man in der Nähe der Fermienergie die Einteilchenenergien aus 2. mit den Elektron-Loch Anregungen des Vielelektronensystems identifizieren.

Der Formalismus erwies sich als überaus fruchtbar und gab zu vielen weiteren Untersuchungen Anlaß (Kohn u. Vashishta (1980)), von denen nur die hier relevanten kurz genannt werden sollen:

1. LDA, speziell Diskussion des Korrelationsterms - Hedin u. Lundqvist (1971), Gunnarsson u. a. (1974).  
Der Korrelationsausdruck der zweiten Arbeit wurde in der hier vorgelegten Untersuchung des Autors angewandt.
2. DFF für das relativistische inhomogene Elektronengas - Rajagopal u. Callaway (1973), Rajagopal (1978), Ramana u. Rajagopal (1981).
3. LDA für das relativistische inhomogene Elektronengas, d.h. relativistische Korrekturen (RX) zum Austauschterm, wegen  $V_c \ll V_x$  blieben bislang relativistische Korrekturen zum Korrelationsterm unberücksichtigt - MacDonald u. Vosko (1979).  
Dieses Austauschpotential wurde in der hier vorgelegten Untersuchung des Autors angewandt.

Man sieht also, daß in den letzten Jahren einige Entwicklungen stattgefunden haben, die es lohnend erscheinen lassen, die Güte von DFF + LDA in SC Bandstrukturen neuer Präzision zu untersuchen. Diese Idee hatte nun nicht nur der Autor - MacDonald u. a. (1981), MacDonald u. a. (1982) führten die nämliche Betrachtung zuerst an Pd, Pt, später dann an Cu, Ag, Au mit einem SC-RAPW-Verfahren durch, so daß im folgenden häufig auf die zweite Arbeit Bezug genommen wird.

Die hier vorgelegte Untersuchung unterscheidet sich von der oben zitierten Arbeit also im wesentlichen durch die angewandte Methode zur Lösung der Einteilchen-Diracgleichung mit lokalem gitterperiodischen Potential. Hier verwendet der Autor eine Verallgemeinerung des auf Bross (1964) zurückgehenden „Modified Augmented Plane Wave“ (MAPW) Verfahrens. Dieses hat gegenüber APW den Vorteil ein lineares Verfahren zu sein (kurze Rechenzeiten für die Bandstruktur) und (im relativistischen Fall) stetige Wellenfunktionen zu liefern. Der Vorteil der stetigen Wellenfunktionen wird jedoch erkaufte durch kompliziertere Ansatzfunktionen, d.h. größeren Programmieraufwand und längere Rechenzeiten bei der Ladungsdichteberechnung, verglichen mit APW.

Welche der Methoden ist die „bessere“?

Hier möchte der Autor Koelling (1981) zitieren:

"While emphasizing how basically simple a band calculation is, I do not wish to minimize the value of the expertise of the practitioner. Whether they are mundane or esoteric the innumerable details involved in utilizing a finite precision digital computer to do an analytic calculation must all be dealt with. The size of the problem is sufficient that approximations and shortcuts must be utilized. When can they be trusted? The computer programs constructed to execute the various methods are quite large and susceptible to errors (bugs). So it is the job of the practitioner to ensure that any remaining bugs do not affect the results. Band structure theory is still a long way from having a black box where you enter the atomic numbers of the constituents and press "start". As a result, unless there are enormously compelling reasons to change, the best technique is the one which is the most familiar. An immediate corollary is that any comparison of methods will be drastically biased toward the method most familiar to the comparer."

## 1.1 Konventionen und Bezeichnungen

Es werden atomare Einheiten verwendet mit  $\hbar = h/2\pi = 1$  ( $h$  = Plancksches Wirkungsquantum),  $a_0 = 1$  (1. Bohrscher Radius),  $Ry = 1$  (Rydberg Einheit). Daraus folgt  $e^2 = 2$  (Quadrat der Einheitsladung),  $m = 1/2$  (Elektronenmasse). [ $1 Ry = 13.606 eV \Leftrightarrow 1 eV = 73.5 mRy$  .]

Seien die  $\vec{a}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , die primitiven Gittervektoren eines Bravaisgitters, dann ist das Volumen der primitiven Einheitszelle gleich dem Volumen der Wigner-Seitz Zelle (WSZ):

$$V_{WSZ} := \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) . \quad (1.1.1)$$

Für ein kubisch flächenzentriertes Gitter (Au) mit der Gitterkonstanten  $a$  ist  $V_{WSZ} = a^3/4$ .

Die Gittervektoren im Ortsraum werden mit  $\vec{R}_n$  oder auch mit  $\vec{R} \in G_3$  bezeichnet. Sie seien auf den Makroblock (M) mit dem Volumen

$$V_M := N \cdot V_{WSZ} , \quad N := N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 \quad (1.1.2)$$

beschränkt, der durch  $N_i \cdot \vec{a}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , aufgespannt wird. Die Born-von Karmannschen Randbedingungen

$$f(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = f(\vec{r}) , \quad i = 1, 2, 3 , \quad (1.1.3)$$

liefern im quasikontinuierlichen Grenzfall  $N_i \rightarrow \infty$ :

$$\frac{1}{V_M} \sum_{\vec{k} \in BZ} (\dots) \rightarrow \int_{BZ} (\dots) d^3k \quad (1.1.4)$$

Dabei bezeichne BZ die Brillouin Zone,  $\vec{k}$  sei stets ein Vektor aus der BZ,  $\vec{K}^l$  ein Gittervektor des reziproken Gitters. Für die Oberfläche abweichende Bezeichnungen werden im Abschnitt 2.1 erläutert.

Blochfunktionen:

$$\langle n\vec{k} | \vec{r} \rangle := \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) := e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{mit } u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.1.5)$$

werden auf die WSZ normiert:

$$\int_{WSZ} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 d^3r = \int_{WSZ} |u_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 d^3r = 1. \quad (1.1.6)$$

Lineare Operatoren seien mit  $\hat{A}$  bezeichnet, Matrizen mit  $\underline{A}$ , die Matrixelemente linearer Operatoren bezüglich einer Hilbertraumbasis  $\{|m\rangle\}$  in Dirac Notation mit

$$A_{mm'} := (\underline{A})_{mm'} := A(m, m') := \langle m | \hat{A} | m' \rangle. \quad (1.1.7)$$

Wenn  $|m\rangle$  eine Blochfunktion  $|n\vec{k}\rangle$  ist, dann seien die Matrixelemente über dem Makroblock gebildet:

$$\langle n\vec{k} | \hat{A} | n'\vec{k}' \rangle := \frac{1}{N} \int_M \psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{A} \psi_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) d^3r. \quad (1.1.8)$$

Die Paulimatrizen werden in folgender Darstellung verwandt:

$$\underline{\underline{\vec{\sigma}}}^T := (\underline{\underline{\sigma_x}}, \underline{\underline{\sigma_y}}, \underline{\underline{\sigma_z}})^T \quad \text{mit} \quad (1.1.9)$$

$$\underline{\underline{\sigma_x}} := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{\sigma_y}} := \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{\sigma_z}} := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Die Paulispinoren sind:

$$\chi(+\frac{1}{2}) := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi(-\frac{1}{2}) := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.1.10)$$

Als Hamiltonoperator wird der folgende Diracoperator verwandt:

$$\hat{H} := c \underline{\underline{\vec{\alpha}}} \cdot \hat{\underline{\underline{p}}} + \underline{\underline{\beta}} mc^2 + V(\vec{r}) \quad (1.1.11)$$

mit einem lokalen, gitterperiodischen Potential  $V(\vec{r})$ :

$$V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r}) \quad \text{und} \quad (1.1.12)$$

$$\underline{\underline{\vec{\alpha}}} := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \underline{\underline{\vec{\sigma}}}, \quad \underline{\underline{\beta}} := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \underline{\underline{1}}. \quad (1.1.13)$$

Die bei Cu benutzte Gitterkonstante ist:  $6.8165 a_0$ ,  
der Radius der „Muffin Tin“ Kugel beträgt:  $2.410 a_0$ .

Die bei Au benutzte Gitterkonstante ist:  $7.6813 a_0$ ,  
der Radius der „Muffin Tin“ Kugel beträgt:  $2.5857 a_0$ .



## 2 Das komplexe RMAPW-Verfahren

Das „Modified Augmented Plane Wave“ (MAPW) Verfahren geht zurück auf Bross (1964). Im Gegensatz zur APW Methode sind die Wellenfunktionen überall stetig differenzierbar, daher treten in der Schrödinger Gleichung äquivalenten Variationsausdruck keine Oberflächenintegrale über die MT-Kugel auf.

Die Verallgemeinerung von MAPW auf beliebige, d.h. winkelabhängige Potential erfolgte von Bross (1968). Die „neue“ Version von MAPW - Bross u. a. (1970) - darf man mit Recht als das erste linearisierte APW-Verfahren bezeichnen. Hier werden die Stetigkeitsbedingungen als explizite Nebenbedingungen mittels Lagrange Parametern dem Variationsausdruck addiert und im darauf folgenden verallgemeinerten Eigenwertsystem numerisch eliminiert.

Alle anderen dem Autor bekannten linearen Methoden der Bandstruktur-Berechnung gehen auf die Arbeit von Andersen (1975) zurück, sollen hier jedoch nicht tiefer diskutiert werden (Interessierte seien wiederum verwiesen auf Koelling (1981) und Zitate dort).

Die relativistische MAPW-Methode, im folgenden mit RMAPW bezeichnet, geht auf Hofmann (1968) und Bross u. Hofmann (1969) zurück. Dabei tritt an die Stelle des Schrödinger Operators der Dirac Operator.

Waren die bisherigen Verfahren Modelle für den elektronischen Zustand im dreidimensional unendlichen Festkörper mit periodischen Randbedingungen, so interessiert man sich in jüngerer Zeit auch für Oberflächen (z.B. Halbraum) Ein Weg zur Behandlung der Eigenschaften von Festkörperoberflächen ist der Weg über die komplexe Bandstruktur: zu nennen wären hier: Kohn (1959), Heine (1963), Marcus u. Jepsen (1968), Bross (1977).

Auf andere interessante Wege, so z.B. den Streuformalismus nach Pendry (1976), soll hier nur am Rande hingewiesen werden.

Der Zugang zur komplexen Bandstruktur mittels MAPW und erste Rechnungen an Al stammen von Bross (1976), an Cu von Betz (1976). Die Verallgemeinerung auf den relativistischen Fall, d.h. das komplexe RMAPW-Verfahren, lieferte Wachutka (1978).

Dieses komplexe RMAPW-Verfahren hat nun der Autor programmiert und damit zunächst eine Überraschung erlebt.

Eine Testrechnung am wohlbekannten Kupfer mit dem MT-Potential von Burdick (1963) (und 10-facher Lichtgeschwindigkeit zur Simulation des nichtrelativistischen Grenzfalles, im folgenden als  $\text{RMAPW}_\infty$  bezeichnet) ergab z.B. bei 64 ebenen Wellen und 3 Radialfunktionen pro Drehimpuls als Ansatzfunktionen einen Energieunterschied

von 70 mRy im Bereich der besetzten d-Bänder, verglichen mit G. A. Burdicks APW-Rechnung. Darüberhinaus wurde eine schlechte Konvergenz bezüglich der Ansatzfunktionen festgestellt.

Umfangreiche und langwierige Testrechnungen zeigten einerseits die Richtigkeit des Verfahrens, wiesen andererseits aber nach, daß die langsame Konvergenz von der Forderung nach stetiger Differenzierbarkeit herrührte, oder allgemeiner ausgedrückt: kleinerer Testfunktionenraum führt zu langsamerer Konvergenz. Bei Ferreira u. a. (1974) findet sich, wie der Autor leider erst später feststellte, für den nichtrelativistischen Fall die nämliche Betrachtung.

Man kann nun die numerisch problematische Differenzierbarkeitsforderung von RMAPW abschwächen:

Seien  $\bar{\Omega} := \text{WSZ}$ ,  $\partial\Omega := \text{Oberfläche der MT-Kugel}$ ,  $\Omega := \bar{\Omega} \setminus \partial\Omega$ , dann gilt Stromerhaltung in  $\bar{\Omega}$ , wenn der Strom in  $\bar{\Omega}$  punktweise existiert und der Gaußsche Satz in  $\bar{\Omega}$  auf den Strom anwendbar ist; dafür ist hinreichend (siehe z.B. John (1978), S. 64), wenn der Strom aus  $C^1(\Omega) \cup C^0(\bar{\Omega})$  ist.

Das heißt jetzt, hinreichend für die Stromerhaltung ist als Testfunktionenraum für die Wellenfunktionen im nichtrelativistischen Fall  $C^2(\Omega) \cup C^1(\bar{\Omega})$  und im relativistischen Fall  $C^1(\Omega) \cup C^0(\bar{\Omega})$ .

Ein neues RMAPW-Verfahren, bei dem die Wellenfunktionen auf  $\partial\Omega$  jetzt nur noch stetig, nicht mehr stetig differenzierbar, gemacht wurden, brachte den gewünschten Erfolg, nämlich schnellere Konvergenz durch größeren Testfunktionenraum. Mit dem obigen Kupfer-Beispiel waren die Differenzen zu den G. A. Burdickschen Energieeigenwerten unterhalb der Fermienergie überall kleiner gleich 5 mRy und damit innerhalb der angestrebten Genauigkeit - siehe Tabelle 1. Der Vergleich mit der relativistischen RAPW-Rechnung an Gold von Christensen u. Seraphin (1971) fiel noch günstiger aus - siehe Tabelle 2.

Als Nachteil nimmt man dafür in Kauf, daß die Fourierkoeffizienten der Wellenfunktionen  $\langle \vec{p} | n\vec{k} \rangle$  für große  $\vec{p}$  nur noch mit  $1/p^3$  und nicht mehr wie bei MAPW mit  $1/p^4$  oder besser abfallen (Roth-Seefried u. Bross (1977)). Immer noch ist RMAPW hier aber günstiger als APW oder RAPW, die wegen einer leichten Unstetigkeit der Wellenfunktionen nur einen Abfall wie  $1/p^2$  liefern.

Tabelle 1: Energieeigenwerte in mRy bei Kupfer

$$E_{Vac} = 0, \quad E_{F(Burdick)} = -384.$$

APW : Burdick (1963), RMAPW $_{\infty}$  (nicht relativ. Näherung, Potential von Burdick (1963)), RMAPW (vollrelativistisch, Potential von Burdick (1963)) [hier spalten einzelne Bänder unter der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf]

**am BZ-Punkt  $\Gamma$ :**

APW:	-1043	-640	-582	1332	1421	1695		
RMAPW $_{\infty}$ :	-1043	-639	-579	1345	1480	1717		
RMAPW:	-1068	{ -659 -646	-594	1345	{ 1446 1471	{ 1708 1713		

**am BZ-Punkt  $X$ :**

APW:	-776	-739	-540	-527	-235	152	601	976	1103
RMAPW $_{\infty}$ :	-775	-738	-536	-522	-231	159	606	986	1113
RMAPW:	-788	-751	-555	{ -543 -533	-245	125	{ 582 597	977	1073

**am BZ-Punkt  $W$ :**

APW:	-723	-671	-585	-527	105	245	273	1733	1770
RMAPW $_{\infty}$ :	-720	-668	-581	-522	110	250	282	1744	1787
RMAPW:	-733	{ -686 -679	-597	-539	{ 89 99	234	237	1737	1767

**am BZ-Punkt  $L$ :**

APW:	-775	-642	-538	-429	-94	1191	—	1502
RMAPW $_{\infty}$ :	-774	-643	-534	-426	-88	1197	1263	1512
RMAPW:	-790	{ -665 -651	{ -554 -547	-438	-123	1196	{ 1231 1251	{ 1502 1507

**an den BZ-Punkten  $K$ , bzw.  $U$ :**

APW ( $K$ ):	-734	-711	-612	-572	-543	-33	59	186	749	1070	1754
APW ( $U$ ):	-739	-711	-612	-572	-543	-35	59	206	749	1070	1754
RMAPW $_{\infty}$ :	-733	-708	-609	-568	-537	-29	65	213	762	1079	1770
RMAPW:	-746	-722	-624	-585	-553	-45	45	177	744	1060	1751

Tabelle 2: Energieeigenwerte in mRy bei Gold  
 $E_{MuffinTin} = 0$ ,  $E_{Vac} = 1151$ ,  $E_{F(Christensen)} = 530$ .

RAPW : Christensen u. Seraphin (1971), RMAPW (mit Potential von Christensen u. Seraphin (1971))

**am BZ-Punkt  $\Gamma$ :**

RAPW:	-164	115	211	288	1676	1856	—
RMAPW:	-164	110	208	285	1673	1855	1945

**am BZ-Punkt  $X$ :**

RAPW:	-13	15	327	339	418	638	956	1257	1361	—
RMAPW:	-14	16	326	341	419	639	957	1257	1361	1767

**am BZ-Punkt  $W$ :**

RAPW:	54	100	155	273	375	896	963	1062	1213
RMAPW:	54	99	155	272	375	897	963	1062	1213

**am BZ-Punkt  $L$ :**

RAPW:	-10	103	196	324	376	477	751	1592	1778	—
RMAPW:	-10	103	196	324	377	478	754	1591	1778	1898

**an den BZ-Punkten  $K$ , bzw.  $U$ :**

RAPW:	29	71	226	282	358	828	891	1070	1496	—
RMAPW:	28	70	226	282	357	829	891	1070	1496	1834

## 2.1 Ansatzfunktionen für Variationsverfahren

Große Teile des Inhalts dieses wie des nächsten Abschnitts finden sich ausführlich in Hofmann (1968), Bross u. Hofmann (1969) und Wachutka (1978).

Hier sollen einerseits nur die Definitionen, Ansätze und die schließlichen Gleichungssysteme in der vom Autor verwendeten Nomenklatur als Bezugs- und Ausgangspunkt für spätere Überlegungen dargestellt werden. Zum anderen sollen einige der in obiger Literatur nicht behandelte Fragen, so z.B. die Lösung des Radial-DGL. Systems, ausgeführt werden.

Sei  $\mathcal{G} := \bigcup_{\vec{R}} \mathcal{G}_{\vec{R}} \subset \mathbb{R}^3$  eine andere Schreibweise für den Makroblock und  $\mathcal{G}_{\vec{R}}$  das Grundgebiet um das Atom am Gitterplatz  $\vec{R} \in G_3$  :

$$\mathcal{G}_{\vec{R}} := \mathcal{F}_{\vec{R}} + [0, a_{3\perp}] \cdot \vec{e}_z$$

mit der 2 dim. WSZ  $\mathcal{F}_{\vec{R}}$  für die Behandlung der Oberfläche, bzw.

$$\mathcal{G}_{\vec{R}} := 3 \text{ dim. WSZ}$$

für die Behandlung des 3 dim. unendlich ausgedehnten Kristalls („bulk“). Dieses Grundgebiet  $\mathcal{G}_{\vec{R}}$  wird nun noch unterteilt in das Innere der MT-Kugel, die Oberfläche der MT-Kugel und den Rest, also:

$$\mathcal{G}_{\vec{R}} := \mathcal{G}_{\vec{R}}^I + \partial\mathcal{G}_{\vec{R}}^I + \mathcal{G}_{\vec{R}}^{II} \quad \text{mit} \quad (2.1.1)$$

$$\mathcal{G}_{\vec{R}}^I := K(\vec{R}, r_0) \quad \text{und} \quad \mathcal{G}_{\vec{R}}^I \text{ offen,} \quad \partial\mathcal{G}_{\vec{R}}^I := \partial K(\vec{R}, r_0) \quad \text{und}$$

$$\mathcal{G}_{\vec{R}}^{II} := \mathcal{G}_{\vec{R}} \setminus \mathcal{G}_{\vec{R}}^I \setminus \partial\mathcal{G}_{\vec{R}}^I = \mathcal{G}_{\vec{R}} \setminus \overline{\mathcal{G}_{\vec{R}}^I}.$$

Dies ist die übliche Gebietsunterteilung, die den Coulombsingularitäten bei  $\vec{R}$  Rechnung trägt.

Sei nun  $\vec{k} \in BZ^0$  im Fall der Oberfläche, bzw.  $\vec{k} \in BZ$  beim „bulk“, dann sind die verwendeten Viererspinoren definiert als Elemente der Menge

$$V_{\vec{k}} := \{ f : \mathcal{G} \rightarrow \mathbb{C}^4 \mid f \in C^1(\mathcal{G} \setminus \bigcup_{\vec{R}} \partial\mathcal{G}_{\vec{R}}^I, \mathbb{C}^4) \cup C^0(\bigcup_{\vec{R}} \partial\mathcal{G}_{\vec{R}}^I, \mathbb{C}^4) \quad \text{und} \quad (2.1.2)$$

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} f(\vec{r}) \quad \text{für alle } \vec{r} \in \mathcal{G}, \vec{R} \in G_3 \}.$$

Im Fall der Oberfläche ist der Hamiltonoperator nicht mehr hermitesch wie beim „bulk“; das übliche Variationsprinzip von Swirls (1935)  $\langle \varphi \mid \hat{H} - E \cdot \hat{1} \mid \varphi \rangle \stackrel{!}{=} \text{stationär} \Leftrightarrow (\hat{H} - E \cdot \hat{1}) \mid \varphi \rangle \stackrel{!}{=} 0$  ist daher für einen biorthogonalen Satz von Funktionen zu verallgemeinern - siehe Wachutka (1978). Mit

$$\langle \chi \mid \varphi \rangle := \frac{1}{N} \int_{\mathcal{G}} \chi^\dagger(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d^3r \quad \text{für } \forall \varphi \in V_{\vec{R}}, \forall \chi \in V_{\vec{k}^*} \quad \text{und} \quad (2.1.3)$$

$$I : V_{\vec{k}^*} \times V_{\vec{k}} \rightarrow \mathbb{C}, I(\chi, \varphi) := \langle \chi | \hat{H} - E \cdot \hat{1} | \varphi \rangle \quad \text{gilt:} \quad (2.1.4)$$

$$\delta I = 0 \Leftrightarrow (\hat{H} - E \cdot \hat{1}) | \varphi \rangle = 0, (\hat{H} - E^* \cdot \hat{1}) | \chi \rangle = 0. \quad (2.1.5)$$

Obwohl  $\langle \chi | \hat{H} | \varphi \rangle = \langle \hat{H} \chi | \varphi \rangle$  ist, liegt kein hermitesches Problem vor, solange  $V_{\vec{k}^*} \neq V_{\vec{k}}$ , d.h. solange man die Oberfläche betrachtet.

Die RMAPW-Ansatzfunktionen als Viererspinoren im Sinne von 2.1.2 haben die folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{k}, \vec{r}) := & \left( \frac{1}{V_{WSZ}} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\substack{j'=1,N \\ s'=\pm 1/2}} v(\vec{k}, \vec{K}^{j'}, s') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \begin{bmatrix} (E^{j'} + mc^2) \chi(s') \\ \hbar c \underline{\underline{\sigma}}_{\vec{k}^{j'}} \chi(s') \end{bmatrix} \\ & + \Theta(r_0 - r) \left( \frac{1}{V_{WSZ}} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\substack{\kappa' \in \mathcal{K} \\ |\mu'| \leq |\kappa'| - 1/2}} \left\{ A(\kappa', \mu', n') \begin{bmatrix} g_{\kappa' n'}(r) \chi_{\kappa'}^{\mu'}(\vec{r}^0) \\ i f_{\kappa' n'}(r) \chi_{-\kappa'}^{\mu'}(\vec{r}^0) \end{bmatrix} \right. \\ & - \sum_{\substack{j'=1,N \\ s'=\pm 1/2}} v(\vec{k}, \vec{K}^{j'}, s') 4\pi i^{l'+2(\mu'-s')} C(l', \frac{1}{2}, j'(\kappa'), \mu' - s', s') \tilde{Y}_{l', s' - \mu'}(\vec{k}^{j'}) \\ & \left. \cdot \begin{bmatrix} (E^{j'} + mc^2) \tilde{j}_{l'}(k^{j'} r) \chi_{\kappa'}^{\mu'}(\vec{r}^0) \\ i \hbar c (k^{j'})^{l'+1-\bar{l}'} \text{sign}(\kappa') \tilde{j}_{l'}(k^{j'} r) \chi_{-\kappa'}^{\mu'}(\vec{r}^0) \end{bmatrix} \right\} \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

und

$$\begin{aligned} \chi^\dagger(\vec{k}, \vec{r}) := & \left( \frac{1}{V_{WSZ}} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\substack{j=1,N \\ s=\pm 1/2}} w^*(\vec{k}, \vec{K}^j, s) (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}})^* \begin{bmatrix} (E^{j^*} + mc^2) \chi(s) \\ \hbar c \underline{\underline{\sigma}}_{\vec{k}^{j^*}} \chi(s) \end{bmatrix}^\dagger \\ & + \Theta(r_0 - r) \left( \frac{1}{V_{WSZ}} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\substack{\kappa \in \mathcal{K} \\ |\mu| \leq |\kappa| - 1/2}} \left\{ B^*(\kappa, \mu, n) \begin{bmatrix} g_{\kappa n}(r) \chi_{\kappa}^{\mu}(\vec{r}^0) \\ i f_{\kappa n}(r) \chi_{-\kappa}^{\mu}(\vec{r}^0) \end{bmatrix}^\dagger \right. \\ & - \sum_{\substack{j=1,N \\ s=\pm 1/2}} w^*(\vec{k}, \vec{K}^j, s) 4\pi (-i)^{l+2(\mu-s)} C(l, \frac{1}{2}, j(\kappa), \mu - s, s) \tilde{Y}_{l, s - \mu}^*(\vec{k}^{j^*}) \\ & \left. \cdot \begin{bmatrix} (E^{j^*} + mc^2) \tilde{j}_l(k^{j^*} r) \chi_{\kappa}^{\mu}(\vec{r}^0) \\ i \hbar c (k^{j^*})^{l+1-\bar{l}} \text{sign}(\kappa) \tilde{j}_l(k^{j^*} r) \chi_{-\kappa}^{\mu}(\vec{r}^0) \end{bmatrix}^\dagger \right\}. \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

Das bedarf nun einiger Erläuterungen:

$\{\vec{K}^j\}$  mit  $j = 1, N$  ist eine Menge dreidimensionaler reziproker Gittervektoren,  
 $\vec{k}^j := \vec{k} + \vec{K}^j$ ,

$$E^j := [(\hbar c \vec{k}^j)^2 + (mc^2)^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.1.8)$$

Die Projektion auf Zustände positiver Energie erfolgt mit der Wahl  $\Re(E^j) > 0$  (unter der Annahme, daß  $\Im(k_{\perp})$  nicht zu groß wird).

$$\chi_{\kappa}^{\mu}(\vec{r}^0) := \sum_{s=\pm 1/2} C(l, \frac{1}{2}, j, \mu - s, s) Y_{l, \mu-s}(\vec{r}^0) \chi(s) \quad (2.1.9)$$

sind die Kugelspinoren mit den Spin Clebsch-Gordon Koeffizienten  $C(l, \frac{1}{2}, j, \mu - s, s)$  - siehe Rose (1961), S. 26 -

$\kappa \in \mathcal{K} := \{-4, -3, -2, -1, +1, +2, +3\}$  ist mit dem Bahndrehimpuls  $l = l(\kappa)$  und  $\bar{l} = l(-\kappa)$  und dem Gesamtdrehimpuls  $j = j(\kappa)$  verknüpft über:

$$l := \left\{ \begin{array}{ll} \kappa & \text{für } \kappa > 0 \\ -\kappa - 1 & \text{für } \kappa < 0 \end{array} \right\}, \quad \bar{l} := \left\{ \begin{array}{ll} \kappa - 1 & \text{für } \kappa > 0 \\ -\kappa & \text{für } \kappa < 0 \end{array} \right\}, \quad (2.1.10)$$

und  $j := l - \frac{1}{2} \text{sign}(\kappa)$ . Überall wo eine Verwechslung mit  $j$  aus  $\vec{K}^j$  auftreten könnte, wird  $j(\kappa)$  geschrieben. Ist  $\kappa \in \mathcal{K}$ , so durchläuft  $l$  alle Werte aus  $\{0, 1, 2, 3\}$ . Weiter werden die Funktionen

$$\tilde{Y}_{l,m}(\vec{k}) := k^l \cdot Y_{l,m}(\vec{k}^0) \quad \text{mit } k := (\vec{k}\vec{k})^{\frac{1}{2}}, \quad \arg(k) \in [0, \pi), \quad \vec{k}^0 := \frac{\vec{k}}{k}, \quad (2.1.11)$$

sowie

$$\tilde{j}_l(kr) := \left(\frac{1}{k}\right)^l j_l(kr) \quad \text{mit } r := |\vec{r}|, \quad \vec{r}^0 := \frac{\vec{r}}{r} \quad (2.1.12)$$

eingeführt, die sich für komplexe  $\vec{k}$  analytisch fortsetzen lassen (im Gegensatz zu  $Y_{l,m}(\vec{k}^0)$ , das aber stets im Produkt mit  $j_l(kr)$  auftritt). Also gilt:

$$j_l(kr) Y_{l,m}(\vec{k}^0) = \tilde{j}_l(kr) \tilde{Y}_{l,m}(\vec{k}). \quad (2.1.13)$$

Die Funktionen  $g_{\kappa,n}(r)$  und  $f_{\kappa,n}(r)$  sind die Radiallösungen der radialen Diracgleichung im Bereich  $\mathcal{G}_0^I$ . Sie erfüllen das DGL-System:

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} g_{\kappa n}(r) \\ f_{\kappa n}(r) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} -(\kappa + 1)\frac{1}{r}, & \frac{1}{\hbar c}(W_{\kappa n} - V(r) + mc^2) \\ -\frac{1}{\hbar c}(W_{\kappa n} - V(r) - mc^2), & (\kappa - 1)\frac{1}{r} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} g_{\kappa n}(r) \\ f_{\kappa n}(r) \end{bmatrix}, \quad (2.1.14)$$

mit den Randbedingungen:  $rg_{\kappa n}(r)$  und  $rf_{\kappa n}(r)$  regulär bei  $r = 0$ .

Dabei ist  $W_{\kappa n} := E_{\kappa n} + mc^2$  und die  $E_{\kappa n}$  sind zunächst offene Energieparameter, über deren Wahl nach Opportunitäts Gesichtspunkten entschieden wird: für fixiertes  $\kappa$  sollen die  $E_{\kappa n}$  den interessierenden Energiebereich gut abdecken, denn je näher schon die Testfunktionen an den wahren Lösungen liegen, desto schnellere Konvergenz liefert das Variationsverfahren. Tut man des Guten zuviel, d.h. wählt man die  $E_{\kappa n}$  zu nahe beieinander, so sind die Radiallösungen fast linear abhängig und man läuft im Eliminationsverfahren und/oder Eigenwertverfahren in eine Singularität, die sich an einer schlechten Konditionierung der Matrizen zeigt, gegebenenfalls auch im Auftauchen von Scheinlösungen (Geistern). RMAPW ist in dieser Hinsicht wegen der höheren Dimensionen und der doppelten Zahl von Radialfunktionen viel problematischer zu handhaben als MAPW.

Die folgende Tabelle zeigt die verwandten  $E_{\kappa n}$  für Kupfer und Gold.

Tabelle 3:  $E_{\kappa n}$  in Ry für Kupfer und Gold

	$l$	$\kappa$	$E_{\kappa 1}$	$E_{\kappa 2}$	$E_{\kappa 3}$
Cu	$l = 0$	-1	-8.70648	-0.8	+1.4
	$l = 1$	-2	-5.49900	-0.3	+2.8
	$l = 1$	+1	-5.68942	-0.3	+2.8
	$l = 2$	-3,+2	-0.68	+0.0	+1.6
	$l = 3$	-4,+3	+0.4	+3.6	—
Au	$l = 0$	-1	-7.42373	-0.2	+1.6
	$l = 1$	-2	-3.42443	-0.2	+1.4
	$l = 1$	+1	-4.71262	-0.2	+1.4
	$l = 2$	-3,+2	+0.1	+0.9	+1.8
	$l = 3$	-4	-5.79066	+0.5	+3.2
	$l = 3$	+3	-6.08793	+0.5	+3.2

Numerisch bearbeitet wurde jedoch nicht das obige DGL-System, sondern das folgende äquivalente und numerisch stabilere Problem:

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} G_{\kappa n}(r) \\ cF_{\kappa n}(r) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\kappa}{r}, & \frac{1}{\hbar c^2}(E_{\kappa n} - V(r) + 2mc^2) \\ \frac{1}{\hbar}(V(r) - E_{\kappa n}), & \frac{\kappa}{r} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} G_{\kappa n}(r) \\ cF_{\kappa n}(r) \end{bmatrix}, \quad (2.1.15)$$

mit  $G_{\kappa n}(r) := r g_{\kappa n}(r)$ ,  $F_{\kappa n}(r) := r f_{\kappa n}(r)$  und  $G_{\kappa n}(r)$  und  $F_{\kappa n}(r)$  regulär bei  $r = 0$ .

Gelöst wurde das System mit einem vom Autor programmierten sehr schnellen Runge-Kutta-Verfahren 5. Ordnung von Fehlberg (1969), mit zum Ursprung hin exponentiell dichter werdenden Stützstellen (wodurch ein Anwachsen der lokalen Lipschitzkonstanten zum Ursprung hin vermieden wird). Die Anfangswerte werden aus einer Potenzreihenentwicklung um den Ursprung berechnet:

$$\begin{aligned} G(r) &= r^\rho(\alpha_0 + \alpha_1 r + \alpha_2 r^2), \\ F(r) &= r^\rho(\beta_0 + \beta_1 r + \beta_2 r^2), \\ V(r) &= \xi_{11} r^{-1} + \xi_{12} + \xi_{13} r + \xi_{14} r^2. \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

Die am Ursprung reguläre Lösung wählt man aus mit:

$$\rho = [\kappa^2 - (\frac{\xi_{11}}{\hbar c})^2]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.1.17)$$

daraus ergeben sich dann für  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  und  $\beta_2$  längliche Ausdrücke.

Für den „empty lattice“ Test, d.h. für  $V(\vec{r}) = 0$ ,  $\vec{r} \in \mathcal{G}_0^I$ , empfiehlt sich als numerisch stabil wiederum ein anderes, äquivalentes DGL-System:

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} \tilde{G}_{\kappa n}(r) \\ c\tilde{F}_{\kappa n}(r) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-\kappa-l}{r}, & \frac{1}{\hbar c^2}(E_{\kappa n} - V(r) + 2mc^2) \cdot r^{l-\bar{l}} \\ \frac{1}{\hbar}(V(r) - E_{\kappa n}) \cdot r^{l-\bar{l}}, & \frac{\kappa-\bar{l}}{r} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{G}_{\kappa n}(r) \\ c\tilde{F}_{\kappa n}(r) \end{bmatrix}, \quad (2.1.18)$$

mit  $\tilde{G}_{\kappa n}(r) := r^{1-l} g_{\kappa n}(r)$  und  $\tilde{F}_{\kappa n}(r) := r^{1-\bar{l}} f_{\kappa n}(r)$ , sowie eine Potenzreihenentwicklung um den Ursprung mit:

$$\begin{aligned} G(r) &= r^{\rho_1}(\alpha_0 + \alpha_1 r + \alpha_2 r^2), \\ F(r) &= r^{\rho_2}(\beta_0 + \beta_1 r + \beta_2 r^2). \end{aligned} \quad (2.1.19)$$

Für Leser, die mit dem MAPW-Formalismus nicht vertraut sind, sei anhand der Entwicklung (Morse u. Feshbach (1953), S. 1466)

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{\substack{l=0,\infty \\ |m|\leq l}} i^l j_l(kr) Y_{l,m}^*(\vec{k}^0) Y_{l,m}(\vec{r}^0), \quad (2.1.20)$$

bzw. für  $k^2 \notin (-\infty, 0)$  ins Komplexe fortgesetzt zu

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{\substack{l=0,\infty \\ |m|\leq l}} i^l \tilde{j}_l(kr) \tilde{Y}_{l,m}^*(\vec{k}^*) Y_{l,m}(\vec{r}^0), \quad (2.1.21)$$

kurz auf den interessantesten Punkt der MAPW-Ansatzfunktionen hingewiesen. Setzt man für den ebene Wellen Anteil in  $\varphi(\vec{k}, \vec{r})$ , bzw.  $\chi^\dagger(\vec{k}, \vec{r})$ , die obige Drehimpulsentwicklung ein, so sieht man, daß alle  $l$ -Komponenten mit  $l > l_{max}(\mathcal{K})$ , hier speziell  $l_{max} = 3$ , in  $\mathcal{G}_0^I$  und  $\mathcal{G}_0^{II}$  identisch sind, also die Stetigkeitsforderung auf  $\partial\mathcal{G}_0^I$  automatisch erfüllen. Für die  $l$ -Komponenten mit  $0 \leq l \leq l_{max}$ , bzw.  $\kappa \in \mathcal{K}$ , muß man die Stetigkeitsforderung auf  $\partial\mathcal{G}_0^I$  explizit erfüllen, was auf die folgenden Zwangsbedingungen für die unbekanntenen Entwicklungskoeffizienten von  $\varphi(\vec{k}, \vec{r})$ , nämlich die  $v(\vec{k}, \vec{K}^{j'}, s')$  und  $A(\kappa', \mu', n')$ , führt. Für  $\forall \kappa' \in \mathcal{K}$ ,  $|\mu'| \leq |\kappa'| - \frac{1}{2}$  muß gelten:

$$\begin{aligned} & \sum_{n'=1, \mathcal{N}(\kappa')} g_{\kappa'n'}(r_0) A(\kappa', \mu', n') \\ & \stackrel{!}{=} 4\pi \sum_{\substack{j'=1, N \\ s'=\pm 1/2}} i^{l'+2(\mu'-s')} C(l', \frac{1}{2}, j'(\kappa'), \mu' - s', s') \\ & \cdot (E^{j'} + mc^2) \tilde{j}_{l'}(k^{j'} r_0) \tilde{Y}_{l', s' - \mu'}(\vec{k}^{j'}) v(\vec{k}, \vec{K}^{j'}, s'), \end{aligned} \quad (2.1.22)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{n'=1, \mathcal{N}(\kappa')} f_{\kappa'n'}(r_0) A(\kappa', \mu', n') \\ & \stackrel{!}{=} 4\pi \sum_{\substack{j'=1, N \\ s'=\pm 1/2}} i^{l'+2(\mu'-s')} C(l', \frac{1}{2}, j'(\kappa'), \mu' - s', s') \\ & \cdot \hbar c \text{sign}(\kappa') (k^{j'})^{l'+1-\bar{l}'} \tilde{j}_{l'}(k^{j'} r_0) \tilde{Y}_{l', s' - \mu'}(\vec{k}^{j'}) v(\vec{k}, \vec{K}^{j'}, s'). \end{aligned} \quad (2.1.23)$$

Analoge Gleichungen gelten für die Entwicklungskoeffizienten  $w^*(\vec{k}, \vec{K}^j, s)$  und  $B^*(\kappa, \mu, n)$  von  $\chi^\dagger(\vec{k}, \vec{r})$ .

## 2.2 Matricelemente

Das vollständige RMAPW-Funktional  $\tilde{I}$  entsteht nun, indem man die Entwicklungen für die Viererspinoren  $|\varphi\rangle$ ,  $\langle\chi|$  in das Energiefunktional  $I$  einsetzt, die erste Gruppe der

Stetigkeitsgleichungen für  $|\varphi\rangle$  (2.1.22) mit den Lagrange-Parametern  $\lambda(\nu' = 1, \kappa', \mu')$  multipliziert und zum Energiefunktional addiert, ebenso die zweite Gruppe der Stetigkeitsgleichungen für  $|\varphi\rangle$  (2.1.23) mit  $\lambda(\nu' = 2, \kappa', \mu')$  und analog die Stetigkeitsgleichungen für  $\langle\chi|$  mit  $\lambda'^*(\nu, \kappa, \mu)$ .

Das so entstandene RMAPW-Funktional  $\tilde{I}$  wird nun auf die übliche Weise stationär gemacht, d.h. die RMAPW-Gleichungen für die unbekanntenen Entwicklungskoeffizienten  $v(\vec{k}, \vec{K}^{j'}, s')$ ,  $A(\kappa', \mu', n')$  und die unbekanntenen Lagrange-Parameter  $\lambda(\nu', \kappa', \mu')$  folgen aus:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{I}}{\partial w^*(\vec{k}, \vec{K}^j, s)} &\stackrel{!}{=} 0, \\ \frac{\partial \tilde{I}}{\partial B^*(\kappa, \mu, n)} &\stackrel{!}{=} 0, \\ \frac{\partial \tilde{I}}{\partial \lambda'^*(\nu, \kappa, \mu)} &\stackrel{!}{=} 0. \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Diese RMAPW-Gleichungen bilden ein verallgemeinertes, nichthermitesches Eigenwertproblem mit  $E(\vec{k})$  als i.A. komplexem Energieeigenwert und  $(\vec{v}^T, \vec{A}^T, \vec{\lambda}^T)^T$  als Rechtseigenvektor:

$$\begin{bmatrix} \underline{HPW} & \underline{HNS2} & \underline{CP2} \\ \underline{HNS1} & \underline{HMT} & \underline{CM2} \\ \underline{CP1} & \underline{CM1} & \underline{0} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{v} \\ \vec{A} \\ \vec{\lambda} \end{pmatrix} = E(\vec{k}) \begin{bmatrix} \underline{SPW} & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{SMT} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{v} \\ \vec{A} \\ \vec{\lambda} \end{pmatrix}, \quad (2.2.2)$$

oder kurz  $\underline{H}\vec{x} = E(\vec{k})\underline{S}\vec{x}$ .

Die physikalisch sinnvollen Lösungen mit reellem  $E(\vec{k})$  definieren die „komplexe Bandstruktur“. Für die Behandlung von reinen „bulk“ Zuständen, d.h.  $\Im(k_\perp) = 0$ , ist das Eigenwertsystem wieder hermitesch,  $E(\vec{k})$  immer reell („reelle Bandstruktur“) und die Rechtseigenvektoren fallen mit den Linkseigenvektoren zusammen.

Dabei haben die einzelnen Untermatrizen die folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} SPW(j s, j' s') &:= \delta_{jj'} \delta_{ss'} (2E^j) (E^j + mc^2) \\ &- 4\pi \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} D^\kappa(\vec{k}^j, s, \vec{k}^{j'}, s') \\ &\cdot \left[ (E^j + mc^2)(E^{j'} + mc^2) \frac{4\pi}{V_{WSZ}} \int_0^{r_0} \tilde{j}_l(k^j r) \tilde{j}_l(k^{j'} r) r^2 dr \right. \\ &\left. + \hbar^2 c^2 (k^j k^{j'})^{l+1-\bar{l}} \frac{4\pi}{V_{WSZ}} \int_0^{r_0} \tilde{j}_l(k^j r) \tilde{j}_l(k^{j'} r) r^2 dr \right], \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

mit

$$D^\kappa(\vec{k}^j, s, \vec{k}^{j'}, s') := \sum_{|\mu| \leq |\kappa| - 1/2} (-i)^{2(\mu-s)} (i)^{2(\mu-s')} \cdot C(l, \frac{1}{2}, j(\kappa), \mu-s, s) C(l, \frac{1}{2}, j(\kappa), \mu-s', s') \tilde{Y}_{l, s-\mu}(\vec{k}^j) \tilde{Y}_{l, s'-\mu}(\vec{k}^{j'}) . \quad (2.2.4)$$

$$SMT(\kappa\mu n, \kappa'\mu'n') := \delta_{\kappa, \kappa'} \delta_{\mu, \mu'} \frac{1}{V_{WSZ}} \int_0^{r_0} [g_{\kappa n}(r) g_{\kappa' n'}(r) + f_{\kappa n}(r) f_{\kappa' n'}(r)] r^2 dr . \quad (2.2.5)$$

$$\begin{aligned} HPW(j s, j' s') &:= \delta_{j j'} \delta_{s s'} (E^j + E^{j'}) E^j (E^j + mc^2) \\ &+ \frac{1}{V_{WSZ}} \int_{WSZ} V(\vec{r}) e^{i(\vec{K}^{j'} - \vec{K}^j) \vec{r}} d^3 r \cdot \\ &\cdot [\delta_{s s'} (E^j + mc^2) (E^{j'} + mc^2) + \hbar^2 c^2 \chi^\dagger(s) (\underline{\vec{\sigma}} \vec{k}^j) (\underline{\vec{\sigma}} \vec{k}^{j'}) \chi(s')] \\ &- \frac{16\pi}{V_{WSZ}} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} D^\kappa(\vec{k}^j, s, \vec{k}^{j'}, s') \\ &\cdot \left\{ \frac{1}{2} (E^j + E^{j'}) \left[ (E^j + mc^2) (E^{j'} + mc^2) \int_0^{r_0} \tilde{j}_l(k^j r) \tilde{j}_l(k^{j'} r) r^2 dr \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \hbar^2 c^2 (k^j k^{j'})^{l+1-\bar{l}} \int_0^{r_0} \tilde{j}_l(k^j r) \tilde{j}_l(k^{j'} r) r^2 dr \right] \right. \\ &\quad \left. + \left[ (E^j + mc^2) (E^{j'} + mc^2) \int_0^{r_0} \tilde{j}_l(k^j r) \tilde{j}_l(k^{j'} r) V(r) r^2 dr \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \hbar^2 c^2 (k^j k^{j'})^{l+1-\bar{l}} \int_0^{r_0} \tilde{j}_l(k^j r) \tilde{j}_l(k^{j'} r) V(r) r^2 dr \right] \right\} , \quad (2.2.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HMT(\kappa\mu n, \kappa'\mu'n') &:= \delta_{\kappa, \kappa'} \delta_{\mu, \mu'} \frac{1}{2} (E_{\kappa n} + E_{\kappa' n'}) \\ &\cdot \frac{1}{V_{WSZ}} \int_0^{r_0} [g_{\kappa n}(r) g_{\kappa' n'}(r) + f_{\kappa n}(r) f_{\kappa' n'}(r)] r^2 dr . \quad (2.2.7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
HNS1(\kappa\mu n, j' s') &:= 0 \quad \text{im WMT-Modell,} \\
HNS2(j s, \kappa' \mu' n') &:= 0 \quad \text{im WMT-Modell.}
\end{aligned} \tag{2.2.8}$$

$$\begin{aligned}
CM1(\nu = 1, \kappa\mu; \kappa' \mu' n') &:= \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'} g_{\kappa' n'}(r_0), \\
CM1(\nu = 2, \kappa\mu; \kappa' \mu' n') &:= \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'} f_{\kappa' n'}(r_0),
\end{aligned} \tag{2.2.9}$$

$$\begin{aligned}
CM2(\kappa\mu n; \nu' = 1, \kappa' \mu') &:= \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'} g_{\kappa n}(r_0), \\
CM2(\kappa\mu n; \nu' = 2, \kappa' \mu') &:= \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'} f_{\kappa n}(r_0),
\end{aligned} \tag{2.2.10}$$

$$\begin{aligned}
CP1(\nu = 1, \kappa\mu; j' s') \\
&:= -4\pi(i)^{l+2(\mu-s')} C(l, \frac{1}{2}, j(\kappa), \mu - s', s') \tilde{Y}_{l, s' - \mu}(\vec{k}^{j'}) (E^{j'} + mc^2) \tilde{j}_l(k^{j'} r_0), \\
CP1(\nu = 2, \kappa\mu; j' s') \\
&:= -4\pi(i)^{l+2(\mu-s')} C(l, \frac{1}{2}, j(\kappa), \mu - s', s') \\
&\quad \cdot \tilde{Y}_{l, s' - \mu}(\vec{k}^{j'}) \hbar c \text{sign}(\kappa) (k^{j'})^{l+1-\bar{l}} \tilde{j}_l(k^{j'} r_0),
\end{aligned} \tag{2.2.11}$$

$$\begin{aligned}
CP2(j s; \nu' = 1, \kappa' \mu') \\
&:= -4\pi(-i)^{l'+2(\mu'-s)} C(l', \frac{1}{2}, j'(\kappa'), \mu' - s, s) \tilde{Y}_{l', s - \mu'}(\vec{k}^j) (E^j + mc^2) \tilde{j}_{l'}(k^j r_0), \\
CP2(j s; \nu' = 2, \kappa' \mu') \\
&:= -4\pi(-i)^{l'+2(\mu'-s)} C(l', \frac{1}{2}, j'(\kappa'), \mu' - s, s) \\
&\quad \cdot \tilde{Y}_{l', s - \mu'}(\vec{k}^j) \hbar c \text{sign}(\kappa') (k^j)^{l'+1-\bar{l}'} \tilde{j}_{l'}(k^j r_0).
\end{aligned} \tag{2.2.12}$$

## 2.3 Zeit- und Raum-Inversionssymmetrie

Bei der hohen Dimension dieses verallgemeinerten Eigenwertproblems drängt sich natürlich sofort die Frage auf, ob die Darstellung bezüglich der hier vorliegenden Zeit- und Raum-Inversionssymmetrie vielleicht reduzierbar ist?

Der erste Teil der Antwort ist der Satz von Kramers (1930): mit den Eigenschaften des weiter unten angegebenen Zeit-Inversionsoperators  $\hat{T}$ , nämlich  $\hat{T}^2 = -\hat{1}$  und  $\langle \hat{T}\psi | \hat{T}\varphi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle$  folgt sofort:

$$\langle \hat{T}\varphi | \varphi \rangle = \langle \hat{T}\varphi | \hat{T}^2\varphi \rangle = -\langle \hat{T}\varphi | \varphi \rangle = 0 ,$$

d.h.  $|\hat{T}\varphi\rangle$  ist orthogonal zu  $|\varphi\rangle$ , also sind alle Energie-Eigenwerte zumindest zweifach entartet („Kramers-Entartung“).

Der zweite Teil der Antwort lautet: die Kramers-Entartung läßt sich im Fall der Dirac-theorie nicht ausreduzieren. Der allgemeine Beweis bei gleichzeitigem Vorliegen einer räumlichen Punktgruppensymmetrie stammt von Wigner (1932), bzw. bei gleichzeitigem Vorliegen einer Raumgruppensymmetrie von Herring (1937) (siehe auch Tinkham (1964), S. 146, S. 297).

Für den Fall der reellen Bandstruktur finden sich darüberhinaus in der Literatur zwei kurze Diskussionen der Irreduzibilität anhand der ROPW-Matrixelemente (Soven (1965)) und der RAPW-Matrixelemente (Loucks (1967), S. 94).

Daß man nun die Zeit- und Raum-Inversionssymmetrie hier, wenn schon nicht zum Ausreduzieren, so doch aber auf andere Weise hilfreich einzusetzen vermag, soll im Folgenden dargestellt werden.

Seien

$$\varphi'(\vec{r}', t) := \hat{P}\varphi(\vec{r}, t) := \hat{\beta}\varphi(\vec{r}, t) \quad \text{bei } \vec{r}' := -\vec{r} \quad (2.3.1)$$

und

$$\varphi''(\vec{r}, t') := \hat{T}\varphi(\vec{r}, t) := \hat{T}_0\hat{K}\varphi(\vec{r}, t) , \quad (2.3.2)$$

mit

$$t' := -t, \quad \hat{T}_0 := -i\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_3 = \hat{T}_0^\dagger, \quad \hat{K} := \text{Operator der Komplexkonjugation} , \quad (2.3.3)$$

dann gilt:

$$[\hat{P}, \hat{T}_0] = 0, \quad [\hat{P}, \hat{K}] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{P}\hat{T}] = 0 \quad (2.3.4)$$

und

$$\hat{P} \circ \hat{K} : V_{\vec{k}} \rightarrow V_{\vec{k}^*}, \quad (-i)\hat{T}_0 : V_{\vec{k}^*} \rightarrow V_{\vec{k}^*} . \quad (2.3.5)$$

Also kann man die obige Variationsaufgabe auch alternativ formulieren:

$$\begin{aligned} \tilde{I} : V_{\vec{k}} * V_{\vec{k}} &\rightarrow \mathbb{C}, \quad \text{mit } \varphi, \psi \in V_{\vec{k}} : \\ \tilde{I}(\psi, \varphi) &:= \langle i\hat{P}\hat{T}\psi | (\hat{H} - E \cdot \hat{1}) | \varphi \rangle = \langle \hat{P}\hat{K}\psi | i\hat{T}_0(\hat{H} - E \cdot \hat{1}) | \varphi \rangle . \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

Wegen

$$\begin{aligned} \langle \hat{P}\hat{K}\psi | \hat{H} | \varphi \rangle &= \langle \hat{H}\hat{P}\hat{K}\psi | \varphi \rangle \quad \text{und} \\ \langle \hat{P}\psi | \hat{P}\varphi \rangle &= \langle \psi | \varphi \rangle, \quad \langle \hat{T}\psi | \hat{T}\varphi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

und

$$\begin{aligned} \hat{T}'_0 &:= (-i)\hat{T}_0, \quad \hat{T}'_0{}^2 = -\hat{1}, \\ -\hat{T}'_0 &= \hat{T}'_0{}^{-1} = \hat{T}'_0{}^\dagger, \quad [\hat{K}, \hat{T}'_0] = 0 \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

folgt

$$\begin{aligned} \langle \hat{P}\hat{K}\psi | \hat{T}'_0{}^{-1}\hat{H}\hat{T}'_0 | \varphi \rangle &= \langle \hat{P}\hat{K}\psi | \hat{T}'_0{}^\dagger\hat{H}\hat{T}'_0 | \varphi \rangle \\ &= \langle \hat{P}\hat{T}\psi | \hat{H}\hat{T}_0(\hat{P}\hat{K})^2 | \varphi \rangle = \langle \hat{P}\hat{T}\psi | \hat{H}(\hat{P}\hat{T}) | \hat{P}\hat{K}\varphi \rangle \\ &= \langle \hat{H}\hat{P}\hat{K}\varphi | \psi \rangle = \langle \hat{P}\hat{K}\varphi | \hat{H} | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

Mit

$$\hat{H}' := \hat{T}'_0{}^{-1}\hat{H}, \quad \hat{1}' := \hat{T}'_0{}^{-1}\hat{1}, \quad (2.3.10)$$

folgt

$$\begin{aligned} \langle \hat{P}\hat{K}\psi | \hat{H}' | \varphi \rangle &= \langle \hat{P}\hat{K}\psi | \hat{T}'_0{}^{-1}\hat{H} | \varphi \rangle \\ &= -\langle \hat{P}\hat{K}\psi | \hat{T}'_0{}^{-1}\hat{H}\hat{T}'_0\hat{T}'_0 | \varphi \rangle = -\langle \hat{P}\hat{K}\hat{T}'_0\varphi | \hat{H} | \psi \rangle \\ &= -\langle \hat{T}'_0\hat{P}\hat{K}\varphi | \hat{H} | \psi \rangle = -\langle \hat{P}\hat{K}\varphi | \hat{H}' | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

Analog ist

$$\langle \hat{P}\hat{K}\psi | \hat{1}' | \varphi \rangle = -\langle \hat{P}\hat{K}\varphi | \hat{1}' | \psi \rangle. \quad (2.3.12)$$

Dabei waren  $|\varphi\rangle, |\psi\rangle \in V_{\vec{k}}$ , also  $|\hat{P}\hat{K}\varphi\rangle \in V_{\vec{k}^*}, |\psi\rangle \in V_{\vec{k}}$ . Somit erhält man also das schöne Ergebnis, daß äquivalent zur ursprünglichen Variationsaufgabe

$$I : V_{\vec{k}^*} * V_{\vec{k}} \rightarrow \mathbb{C}, \quad \text{mit } I(\chi, \varphi) = \langle \chi | \hat{H} - E \cdot \hat{1} | \varphi \rangle \stackrel{!}{=} \text{stationär}$$

die folgende Variationsaufgabe ist:

$$I' : V_{\vec{k}^*} * V_{\vec{k}} \rightarrow \mathbb{C}, \quad \text{mit } I'(\chi, \varphi) = \langle \chi | \hat{H}' - E \cdot \hat{1}' | \varphi \rangle \stackrel{!}{=} \text{stationär}, \quad (2.3.13)$$

die sich durch

$$\langle \chi | \hat{H}' - E \cdot \hat{1}' | \varphi \rangle = -\langle \varphi | \hat{H}' - E \cdot \hat{1}' | \chi \rangle, \quad |\varphi\rangle \in V_{\vec{k}}, |\chi\rangle \in V_{\vec{k}^*} \quad (2.3.14)$$

auszeichnet.

Damit ist zwar die Dimension des verallgemeinerten Eigenwertproblems nicht kleiner geworden, aber schiefsymmetrische Matrizen benötigen nur den halben Speicherplatz und die halbe Rechenzeit im Vergleich zu unsymmetrischen Matrizen.

Aus dem Rückblick läßt sich sagen, daß erst dieses Ergebnis eine praktikable Realisierung des RMAPW-Verfahrens gestattet.

$\hat{T}'_0$  hat nun die folgende Form (im Raum der Viererspinoren):

$$\hat{T}'_0 = -i\hat{T}_0 = -\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_3 = \begin{bmatrix} \underline{i\sigma_y} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{i\sigma_y} \end{bmatrix}. \quad (2.3.15)$$

Daraus folgt die Darstellung  $D(\hat{T}'_0)$  im Raum der RMAPW-Basisfunktionen:

$$D(\hat{T}'_0) = \begin{bmatrix} \underline{R} & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{S} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{T} \end{bmatrix}, \quad \text{mit} \quad (2.3.16)$$

$$R(js, j's') := \delta_{jj'}\delta_{s,-s'}(-1)^{s-\frac{1}{2}}, \quad (2.3.17)$$

$$S(\kappa\mu n, \kappa'\mu'n') := \delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\mu,-\mu'}\delta_{nn'}(-1)^{\kappa-\mu+\frac{3}{2}}, \quad (2.3.18)$$

$$T(\nu\kappa\mu, \nu'\kappa'\mu') := \delta_{\nu\nu'}\delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\mu,-\mu'}(-1)^{\kappa-\mu+\frac{3}{2}}. \quad (2.3.19)$$

Anhand dieser Darstellung (auf anderem Weg gefunden) hat Wachutka (1979) gezeigt, daß sich das Eigenwertproblem nicht symmetrisieren läßt.

Die früher angegebenen RMAPW-Matrixelemente von  $\underline{H}$  und  $\underline{S}$  hängen nun mit den tatsächlich programmierten Matrixelementen von  $\underline{H}'$  und  $\underline{S}'$  wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} HPW'(js, j's') &= \sum_{j''s''} R^T(js, j''s'') HPW(j''s'', j's') \\ &= HPW(j, -s, j', s') \cdot (-1)^{-s-\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (2.3.20)$$

analog SPW' ,

$$\begin{aligned} HMT'(\kappa\mu n, \kappa'\mu'n') &= \sum_{\kappa''\mu''n''} S^T(\kappa\mu n, \kappa''\mu''n'') HMT(\kappa''\mu''n'', \kappa'\mu'n') \\ &= HMT'(\kappa, -\mu, n, \kappa', \mu', n') \cdot (-1)^{\kappa+\mu+\frac{3}{2}}, \end{aligned} \quad (2.3.21)$$

analog SMT' ,

$$\begin{aligned} HNS1'(\kappa\mu n, j' s') &= \sum_{\kappa''\mu''n''} S^T(\kappa\mu n, \kappa''\mu''n'') HNS1(\kappa''\mu''n'', j' s') \\ &= HNS1(\kappa, -\mu, n, j', s') \cdot (-1)^{\kappa+\mu+\frac{3}{2}}, \end{aligned} \quad (2.3.22)$$

$$HNS2'(j s, \kappa' \mu' n') = -HNS1'(\kappa' \mu' n', j s), \quad (2.3.23)$$

$$\begin{aligned} CP1'(\nu\kappa\mu, j' s') &= \sum_{\nu''\kappa''\mu''} T^T(\nu\kappa\mu, \nu''\kappa''\mu'') CP1(\nu''\kappa''\mu'', j' s') \\ &= CP1(\nu, \kappa, -\mu, j', s') \cdot (-1)^{\kappa+\mu+\frac{3}{2}}, \end{aligned} \quad (2.3.24)$$

$$CP2'(j s, \nu' \kappa' \mu') = -CP1'(\nu' \kappa' \mu', j s), \quad (2.3.25)$$

$$\begin{aligned} CM1'(\nu\kappa\mu, \kappa' \mu' n') &= \sum_{\nu''\kappa''\mu''} T^T(\nu\kappa\mu, \nu''\kappa''\mu'') CM1(\nu''\kappa''\mu'', \kappa' \mu' n') \\ &= CM1(\nu, \kappa, -\mu, \kappa' \mu' n') \cdot (-1)^{\kappa+\mu+\frac{3}{2}}, \end{aligned} \quad (2.3.26)$$

$$CM2'(\kappa\mu n, \nu' \kappa' \mu') = -CM1'(\nu' \kappa' \mu', \kappa\mu n). \quad (2.3.27)$$

## 2.4 Eliminationsverfahren

Die Dimension (über  $\mathbb{C}$ ) des Eigenwertproblems ist:

$$R = 2 \cdot [N + \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} (\mathcal{N}(\kappa) + 2)|\kappa|], \quad (2.4.1)$$

also bei realistischen Werten für Gold, z.B.  $N = 65$ ,  $\mathcal{K} = \{-4, -3, -2, -1, +1, +2, +3\}$ ,  $\mathcal{N}(-4) = \mathcal{N}(+3) = 2$ ,  $\mathcal{N}(-3) = \mathcal{N}(-2) = \mathcal{N}(-1) = \mathcal{N}(+1) = \mathcal{N}(+2) = 3$ , folgt:  $R = 256$ .

Durch das numerische Eliminieren der Neben- (Stetigkeits-) Bedingungen verkürzt sich die Dimension auf den effektiven Rang:

$$R = 2 \cdot [N + \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} (\mathcal{N}(\kappa) - 2)|\kappa|], \quad (2.4.2)$$

d.h. mit den obigen Beispielswerten:  $R_{eff} = 148$ , immer noch ein stattlicher Rang für ein verallgemeinertes Eigenwertproblem. Als eine Frage von entscheidender Bedeutung für die weitere Realisierung von RMAPW erwies sich die folgende Frage:

ist es möglich, den Eliminationsprozeß so zu führen, daß die Schiefsymmetrie der Matrizen  $\underline{H}'$  und  $\underline{S}'$  erhalten bleibt?

Die Literatur der Numerik der linearen Algebra hat sich nach Kenntnis des Autors und nach Auskunft von Reinsch (1980), siehe auch Wilkinson u. Reinsch (1971), noch kaum mit schiefsymmetrischen Matrizen befaßt. Hier soll jetzt der vom Autor entwickelte, die Schiefsymmetrie erhaltende Eliminationsalgorithmus vorgestellt werden, der vielleicht auch über das RMAPW-Verfahren hinaus von Interesse zu sein vermag.

Sei

$$\underline{H}'\vec{x} = \gamma \underline{S}'\vec{x} \quad \text{mit} \quad \underline{H}'^T = -\underline{H}', \quad \underline{S}'^T = -\underline{S}' \quad (2.4.3)$$

in der Form

$$\underline{H}'\vec{x} = \left[ \begin{array}{cccc|ccc} 0 & -h_{21} & \dots & -h_{n1} & -c_{11} & \dots & -c_{m1} \\ h_{21} & 0 & & & \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & \vdots & & \vdots \\ h_{n1} & \dots & \dots & 0 & -c_{n1} & \dots & -c_{mn} \\ \hline c_{11} & \dots & \dots & c_{1n} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & \dots & \dots & c_{mn} & 0 & \dots & 0 \end{array} \right] \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ y_n \\ \hline \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_m \end{pmatrix},$$

$$\gamma \underline{S}'\vec{x} = \gamma \left[ \begin{array}{cccc|ccc} 0 & -s_{21} & \dots & -s_{n1} & 0 & \dots & 0 \\ s_{21} & 0 & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ s_{n1} & \dots & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \end{array} \right] \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ y_n \\ \hline \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_m \end{pmatrix}.$$

Das Ziel ist es, die  $m$ -te Nebenbedingung zu eliminieren.

Äquivalent zum ursprünglichen Gleichungssystem ist das von links mit  $\underline{R}_1$  multiplizierte System

$$\underline{R}_1 \underline{H}'\vec{x} = \gamma \underline{R}_1 \underline{S}'\vec{x} \quad \text{mit} \quad (2.4.4)$$

$$\underline{\underline{R_1}} := \left[ \begin{array}{cccc|cccc} 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & \alpha_1 \\ 0 & \ddots & & \vdots & \vdots & & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots & \vdots & & & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots & \dots & 0 & \alpha_n \\ \hline 0 & \dots & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & \beta_1 \\ \vdots & & & \vdots & 0 & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots & \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots & \vdots & & & \ddots & \beta_{m-1} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & 1 \end{array} \right], \quad (2.4.5)$$

$$\alpha_i := \frac{h_{ni}}{c_{mn}}, \quad \beta_j := -\frac{c_{jn}}{c_{mn}}.$$

Es ist  $\underline{\underline{R_1}} \underline{\underline{S'}} = \underline{\underline{S'}}$ , d.h.  $\underline{\underline{R_1}}$  läuft leer bzgl.  $\underline{\underline{S'}}$ .

$$\underline{\underline{R_1}} \underline{\underline{H'}} = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} & & 0 & -c_{11} & \dots & -c_{m1} \\ & h_{ij}^1 & \vdots & \vdots & & \vdots \\ & & 0 & -c_{n1} & \dots & -c_{mn} \\ \hline & & 0 & 0 & \dots & 0 \\ & c_{ij}^1 & \vdots & \vdots & & \vdots \\ & & 0 & \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & \dots & c_{mn} & 0 & \dots & 0 \end{array} \right], \quad (2.4.6)$$

$$c_{mj}^1 := c_{mj} \quad \text{für } \forall j = 1, n,$$

$$c_{ij}^1 := c_{ij} - \frac{c_{in}}{c_{mn}} c_{mj} \quad \text{für } \forall i, j = 1, n; i \neq m,$$

$$h_{ij}^1 := h_{ij} + \frac{h_{ni}}{c_{mn}} c_{mj} \quad \text{für } \forall i, j = 1, n.$$

Äquivalent zu  $\underline{\underline{R_1}} \underline{\underline{H'}} \vec{x} = \gamma \underline{\underline{S'}} \vec{x}$  ist das System

$$\underline{\underline{R_1}} \underline{\underline{H'}} \underline{\underline{R_1}}^T (\underline{\underline{R_1}}^T)^{-1} \vec{x} = \gamma \underline{\underline{S'}} \underline{\underline{R_1}}^T (\underline{\underline{R_1}}^T)^{-1} \vec{x}. \quad (2.4.7)$$

Wiederum ist  $\underline{\underline{S'}} \underline{\underline{R_1}}^T = \underline{\underline{S'}}$ . Der Vektor

$$\vec{x}_1 := (\underline{\underline{R_1}}^T)^{-1} \vec{x} \quad (2.4.8)$$

stimmt in allen  $y_i$ ,  $i = 1, n$  und  $\lambda_j$ ,  $j = 1, m - 1$  mit  $\vec{x}$  selbst überein, nur der  $m$ -te Lagrange-Parameter  $\lambda_m$  wird geändert zu

$$\lambda_m^1 = \frac{1}{c_{mn}} \left( - \sum_{j=1}^n h_{nj} y_j + \sum_{j=1}^m c_{jn} \lambda_j \right). \quad (2.4.9)$$

Also ist

$$\underline{\underline{R_1}} \underline{\underline{H'}} \underline{\underline{R_1}}^T \vec{x}_1 = \gamma \underline{\underline{S'}} \vec{x}_1, \quad (2.4.10)$$

$$\underline{\underline{R_1}} \underline{\underline{H'}} \underline{\underline{R_1}}^T = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} & & 0 & & & -c_{m1} \\ & h_{ij}^2 & \vdots & -c_{ij}^1 & & \vdots \\ & \vdots & & & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & -c_{mn} \\ \hline & & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ & c_{ij}^1 & \vdots & \vdots & & & \vdots \\ & & 0 & \vdots & & & \vdots \\ c_{m1} & \dots & c_{mn} & 0 & \dots & \dots & 0 \end{array} \right], \quad (2.4.11)$$

$$h_{ij}^2 = h_{ij}^1 - \frac{h_{nj}}{c_{mn}} c_{mi} = h_{ij} + \frac{h_{ni}}{c_{mn}} c_{mj} - \frac{h_{nj}}{c_{mn}} c_{mi},$$

d.h.  $h_{ij}^2 = -h_{ji}^2$ , also ist  $\underline{\underline{h^2}}$  schiefsymmetrisch.

Die  $m$ -te Zeile im  $c$ -Block lautet jetzt

$$\sum_{i=1}^n c_{mi} y_i = 0, \text{ oder } y_n = \frac{1}{c_{mn}} \sum_{i=1}^{n-1} c_{mi} y_i, \quad (2.4.12)$$

ansonst kommt  $y_n$  auf der linken Seite von 2.4.10 nicht mehr vor.

Im weiteren soll jetzt die rechte Seite von 2.4.10 behandelt werden.

$\underline{\underline{R_1}} \underline{\underline{H'}} \underline{\underline{R_1}}^T \vec{x}_1 = \gamma \underline{\underline{S'}} \vec{x}_1$  ist äquivalent mit folgendem Gleichungssystem

$$\left[ \begin{array}{ccc|ccc} & & 0 & & & 0 \\ & h_{ij}^2 & \vdots & -c_{ij}^1 & & \vdots \\ & \vdots & & & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \hline & & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ & c_{ij}^1 & \vdots & \vdots & & & \vdots \\ & & 0 & \vdots & & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \end{array} \right] \vec{x}_2$$

$$= \gamma \left[ \begin{array}{ccc|ccc} & & & 0 & \dots & 0 & c_{m1} \\ & & s_{ij} & \vdots & & \vdots & \vdots \\ & & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ & & & 0 & \dots & 0 & c_{mn} \\ \hline 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \vdots & & & \vdots \\ -c_{m1} & \dots & -c_{mn} & 0 & \dots & \dots & 0 \end{array} \right] \vec{x}_2, \quad (2.4.13)$$

mit  $\vec{x}_2^T := (y_1, \dots, y_n, \lambda_1, \dots, \lambda_{m-1}, \lambda_m^2)^T$  und

$$\lambda_m^2 := \begin{cases} 0 & \text{für } \gamma = 0, \\ \frac{\lambda_m^1}{\gamma} & \text{für } \gamma \neq 0, \end{cases} \quad (2.4.14)$$

denn:

- die  $m$ -te Zeile im  $c$ -Block ist klar,
- die  $i$ -te Zeile im Hauptblock lautet ursprünglich

$$\sum_{j=1}^n h_{ij}^2 y_j + \sum_{j=1}^{m-1} (-c_{ij}^1) \lambda_j + (-c_{im}^1) \lambda_m^1 = \gamma \sum_{j=1}^n s_{ij} y_j$$

und das ist äquivalent zu

$$\sum_{j=1}^n h_{ij}^2 y_j + \sum_{j=1}^{m-1} (-c_{ij}^1) \lambda_j = \gamma \left( \sum_{j=1}^n s_{ij} y_j + c_{im}^1 \lambda_m^2 \right).$$

Dieses System nun werde bezeichnet mit

$$\underline{\underline{H}}_2' \vec{x}_2 = \gamma \underline{\underline{S}}_1' \vec{x}_2. \quad (2.4.15)$$

Äquivalent dazu ist

$$(-\underline{\underline{R}}_2) \underline{\underline{H}}_2' (-\underline{\underline{R}}_2^T) \vec{x}_3 = \gamma (-\underline{\underline{R}}_2) \underline{\underline{S}}_1' (-\underline{\underline{R}}_2^T) \vec{x}_3 \quad (2.4.16)$$

mit

$$\underline{\underline{R}}_2 := \left[ \begin{array}{cccc|cccc} 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & \delta_1 \\ 0 & \ddots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & \delta_n \\ \hline 0 & \dots & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & \vdots & 0 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots & \vdots & & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{array} \right], \quad (2.4.17)$$



## 2.5 Eigenwertproblem

Nach der numerischen Elimination der Nebenbedingungen bleibt ein nun kleineres ( $R_{eff}$ ), verallgemeinertes, schiefsymmetrisches Eigenwertproblem zu lösen übrig.

Der Gedanke, bei der Diagonalisierung ein Verfahren wie im vorigen Abschnitt beschrieben, anzuwenden, wurde aus Gründen der numerischen Stabilität verworfen, da ohne Pivotsuche, d.h. geeignete Permutationen von Zeilen und/oder Spalten, was sofort die Schiefsymmetrie zerstört, sich i.A. keine akzeptablen Eigenwert- bzw. Eigenvektor-Verfahren realisieren lassen (siehe z.B. Stoer u. Bulirsch (1973), 6.6.3).

Auch die in Bandstrukturrechnungen übliche Cholesky-Zerlegung (siehe z.B. Stoer (1972), 4.3) zur Überführung des verallgemeinerten Eigenwertproblems in ein einfaches Eigenwertproblem ist hier nicht anwendbar -  $\underline{S}$  ist nicht hermitesch.

Damit bleiben noch zwei Wege übrig, die getestet wurden:

- a. Das LZ-Verfahren für beliebige verallgemeinerte Eigenwertprobleme -  
Moler u. Stewart (1973) und Kaufmann (1975) -  
realisiert in dem Programm EIGZC der IMSL-Programmbibliothek des Leibnitz-Rechen-Zentrums (LRZ) -  
Vorteil: vermeidet Inversion von  $\underline{S}$ ,  
Nachteil: hoher Speicherplatzbedarf von  $6 \cdot R_{eff}^2$  Worten.
- b. Inversion von  $\underline{S}$  und Lösen des einfachen Eigenwertproblems  $\underline{S}^{-1}\underline{H} = \gamma\underline{1}$  mit
  - b1. LR-Verfahren (bzw. QR-Verfahren) -  
Wilkinson (1965), S. 485, und Smith u. a. (1974), S. 14, 169, 193 -  
realisiert im Programm EIGCC der IMSL-Programmbibliothek des LRZ,
  - b2. normreduzierendes Jacobi-artiges Verfahren -  
P. J. Eberlein in Wilkinson u. Reinsch (1971), S. 404 -  
realisiert im FORTRAN-Programm COMEIG des Autors (basierend auf P. J. Eberleins ALGOL Programm),  
Vorteil: Speicherplatzbedarf nur  $4 \cdot R_{eff}^2$  Worte,  
Nachteil: Inversion von  $\underline{S}$  (numerische Stabilität).

Die Alternative b2. ist extrem genau, aber für den Preis 6-10 facher Rechenzeit im Vergleich zu b1. Durch geeignete Wahl der Radiallösungen der RMAPW Ansatzfunktionen (siehe Tabelle 3) gelang es, die numerischen Fehler bei b1. bis hinab zur Größenordnung der Fehler bei b2. zu reduzieren. Alle weiteren Rechnungen erfolgten daher mit dieser „optimierten“ b1. Version.

## 2.6 Energiegradient

Die Richtungsableitung der Energie  $E(n, \vec{k})$  nach dem Wellenvektor  $\vec{k}$  eines nichtentarteten und damit in  $\vec{k}$  analytischen Energiebandes  $n$  (wobei die Kramers Entartung

als reine Verdopplung keine Rolle spielt) wird mit Hilfe einer Verallgemeinerung des „Hellmann-Feynman Theorems“ (Hellmann (1937) und Feynman (1939)) berechnet. Die Idee geht auf Bross (1980) zurück:

$$\underline{H}(\vec{k})\vec{x}(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k})\underline{S}(\vec{k})\vec{x}(n, \vec{k}) \quad \Rightarrow \quad (2.6.1)$$

$$\begin{aligned} & (\vec{\nabla}_{\vec{k}} \underline{H}(\vec{k}))\vec{x}(n, \vec{k}) - E(n, \vec{k})(\vec{\nabla}_{\vec{k}} \underline{S}(\vec{k}))\vec{x}(n, \vec{k}) \\ &= (\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(n, \vec{k}))\underline{S}(\vec{k})\vec{x}(n, \vec{k}) + (E(n, \vec{k})\underline{S}(\vec{k}) - \underline{H}(\vec{k}))(\vec{\nabla}_{\vec{k}} \vec{x}(n, \vec{k})) . \end{aligned} \quad (2.6.2)$$

Multipliziert man von links mit dem zu  $\vec{x}(n, \vec{k})$  biorthogonalen Linkseigenvektor  $\vec{y}^\dagger(n, \vec{k})$ , so folgt für reelle Energien  $E(n, \vec{k}) = E^*(n, \vec{k})$ :

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(n, \vec{k}) = \vec{y}^\dagger(n, \vec{k}) \cdot [\vec{\nabla}_{\vec{k}} \underline{H}(\vec{k}) - E(n, \vec{k})\vec{\nabla}_{\vec{k}} \underline{S}(\vec{k})] \cdot \vec{x}(n, \vec{k}) . \quad (2.6.3)$$

Für den „bulk“ (den 3-dim. unendlich ausgedehnten Kristall), d.h. reelle Ausbreitungsvektoren  $\vec{k}$ , fällt der Linkseigenvektor  $\vec{y}$  mit dem Rechtseigenvektor  $\vec{x}$  zusammen.

Auf die Ableitung der entsprechenden Matrixelemente von  $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \underline{H}(\vec{k})$  und  $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \underline{S}(\vec{k})$  soll hier verzichtet werden - der Weg ist klar, aber mühsam und die Ausdrücke sind doch recht umfangreich.

### 3 $\vec{k}$ -Raum Integration und Fermienergie

Im Selbstkonsistenzzyklus wird aus den Wellenfunktionen (Viererspinoren) die Ladungsdichte und daraus das neue Potential bestimmt. Die Berechnung der Ladungsdichte impliziert eine Summation (Integration) über alle besetzten Zustände, d.h. eine Integration über die quasikontinuierlichen  $\vec{k}$ -Vektoren aus der BZ und eine Summation über die besetzten Bänder, also (am absoluten Nullpunkt) bis zur Fermienergie.

#### 3.1 Reduktion der $\vec{k}$ -Raum Integration auf BZ/48.

Zu berechnen ist die Summe über alle besetzten Bänder des Integrals der Elektronendichten  $\tilde{\rho}_n(\vec{k}, \vec{K}^l)$ , bzw.  $\check{\rho}_n(\vec{k}, \vec{r})$  über die BZ (zur Zerlegung der Gesamtladungsdichte in einzelne Beiträge siehe Abschnitt 4):

$$I_2(\vec{K}^l) := \sum_n^{occ.} \int_{BZ} \tilde{\rho}_n(\vec{k}, \vec{K}^l) d^3k, \quad (3.1.1)$$

bzw.

$$I_3(\vec{r}) := \sum_n^{occ.} \int_{BZ} \check{\rho}_n(\vec{k}, \vec{r}) d^3k. \quad (3.1.2)$$

Die  $\vec{k}$ -Raum Integration über die BZ soll nun zurückgeführt werden auf eine  $\vec{k}$ -Raum Integration über den irreduziblen Teil der BZ (hier als BZ/48. bezeichnet).

Seien  $G_0$  eine Darstellung der vorliegenden Punktgruppe (hier der kubischen Gruppe  $O_h$ ), die Matrix  $\underline{\alpha}$  ein Element aus  $G_0$ ,  $N_2$  die Ordnung von  $G_0$  (hier  $N_2 = 48$ ),  $\vec{K}^l$  ein reziproker Gittervektor. Weiter seien die Untergruppe  $G(\vec{K}^l)$  von  $G_0$ , die „Gruppe von  $\vec{K}^l$ “, mit der Ordnung  $N_3$ :

$$G(\vec{K}^l) := \{\underline{\alpha} \in G_0 \mid \underline{\alpha}\vec{K}^l = \vec{K}^l\} \subseteq G_0 \quad (3.1.3)$$

und die Menge  $S(\vec{K}^l)$ , der „Stern von  $\vec{K}^l$ “, also

$$S(\vec{K}^l) := \{\vec{K}^l\} \cup \{\vec{K}'^l \mid \vec{K}'^l = \underline{\alpha}\vec{K}^l \neq \vec{K}^l, \underline{\alpha} \in G_0\}, \quad (3.1.4)$$

$$ST(\vec{K}^l) := \{\underline{1}\} \cup \{\underline{\alpha} \in G_0 \mid \underline{\alpha}\vec{K}^l \neq \vec{K}^l\}, \quad (3.1.5)$$

mit  $N_4$  der Zahl der Elemente von  $S(\vec{K}^l)$  bzw.  $ST(\vec{K}^l)$ . Dann gilt:

$$\forall \underline{\alpha} \in G_0 \exists \underline{\alpha}_1 \in ST(\vec{K}^l), \exists \underline{\alpha}_2 \in G(\vec{K}^l) \quad \text{mit}$$

$$\underline{\alpha} = \underline{\alpha}_2 \cdot \underline{\alpha}_1 \quad \text{und} \quad N_2 = N_3 \cdot N_4 .$$

$$\text{oder k\u00fcrzer : } G_0 = G(\vec{K}^l) \cdot ST(\vec{K}^l) . \quad (3.1.6)$$

Daraus folgt nun

$$I_3(\vec{r}) = \sum_n^{\text{occ.}} \int_{BZ} \check{\rho}_n(\vec{k}, \vec{r}) d^3k = \sum_n^{\text{occ.}} \int_{BZ/48} \sum_{\underline{\alpha} \in G_0} \check{\rho}_n(\underline{\alpha}\vec{k}, \vec{r}) d^3k . \quad (3.1.7)$$

Mit der \u00fcblichen Definition

$$\varphi_n(\underline{\alpha}\vec{k}, \vec{r}) := \varphi_n(\vec{k}, \underline{\alpha}^{-1}\vec{r}) \quad (3.1.8)$$

f\u00fcr das Transformationsverhalten der Wellenfunktionen ergibt sich also:

$$I_3(\vec{r}) = \sum_n^{\text{occ.}} \int_{BZ/48} \sum_{\underline{\alpha} \in G_0} \check{\rho}_n(\vec{k}, \underline{\alpha}^{-1}\vec{r}) d^3k . \quad (3.1.9)$$

Bei  $I_2(\vec{K}^l)$  kann man noch weiter gehen:

$$\begin{aligned} I_2(\vec{K}^l) &= \sum_n^{\text{occ.}} \int_{BZ/48} \sum_{\underline{\alpha} \in G_0} \tilde{\rho}_n(\vec{k}, \underline{\alpha}^{-1}\vec{K}^l) d^3k \\ &= \sum_n^{\text{occ.}} \int_{BZ/48} \sum_{\underline{\alpha}_1 \in ST(\vec{K}^l)} \sum_{\underline{\alpha}_2 \in G(\vec{K}^l)} \tilde{\rho}_n(\vec{k}, \underline{\alpha}_1^{-1} \cdot \underline{\alpha}_2^{-1}\vec{K}^l) d^3k \\ &= N_3 \sum_n^{\text{occ.}} \int_{BZ/48} \sum_{\underline{\alpha}_1 \in ST(\vec{K}^l)} \tilde{\rho}_n(\vec{k}, \underline{\alpha}_1^{-1}\vec{K}^l) d^3k \\ &= \frac{N_2}{N_4} \sum_n^{\text{occ.}} \int_{BZ/48} \sum_{\vec{K}^l \in S(\vec{K}^l)} \tilde{\rho}_n(\vec{k}, \vec{K}^l) d^3k . \end{aligned} \quad (3.1.10)$$

Damit bleibt jeweils nur noch das Integral \u00fcber BZ/48. auszuwerten, was im n\u00e4chsten Abschnitt geschehen soll.

## 3.2 $\vec{k}$ -Raum Integration \u00fcber BZ/48.

Zu berechnen ist also noch  $I_3(\vec{r})$ , bzw. ganz analog  $I_2(\vec{K}^l)$ :

$$I_3(\vec{r}) = N_2 \sum_n^{\text{occ.}} \int_{BZ/48} \check{\rho}_n(\vec{k}, \vec{r}) d^3k$$

$$= N_2 \sum_n^{occ.} \int_{BZ/48} \Theta(E_F - E(n, \vec{k})) \check{\rho}_n(\vec{k}, \vec{r}) d^3k. \quad (3.2.1)$$

[In der Dissertation 1984 fehlte hier der Faktor  $N_2$ .]

Der hier beschrittene Weg ist zweiteilig:

a) Zum Einen wählt man ein Integrationsschema mit speziellen Stützpunkten (Special Point Formula (SPF)), wie es zuerst von Chadi u. Cohen (1973), oder in anderer Form von H. J. Monkhorst u. J. D. Pack (1976) vorgeschlagen wurde - hier in der speziellen Form von Bross (1978).

Diese Schemata setzen voraus, daß eine Entwicklung des Integranden nach symmetrierten ebenen Wellen schnell konvergiert - eine Voraussetzung, die z.B. die Dichten der vollbesetzten Bänder erfüllen, die Dichte eines teilbesetzten Bandes ( $\Theta$ -Funktion) leider nicht.

b) Deshalb beachtet man zum Anderen, daß  $\Theta(E_F - E(n, \vec{k}))$  in  $\vec{k}$  viel schneller variiert als  $\check{\rho}_n(\vec{k}, \vec{r})$ , was den Gedanken an eine lokale Entwicklung des Arguments der  $\Theta$ -Funktion nahelegt. Das (lokale) Linearisieren der Fermifläche zum Zweck der Integration findet sich erstmals bei Gilat u. Raubenheimer (1966).

Seien  $\vec{k}^j$  die Integrationsstützpunkte aus a) mit den Gewichten  $GW_j$  und seien  $V_j$  die entsprechenden Würfelvolumina um  $\vec{k}^j$  in BZ/48., dann wird als Näherung für das zu berechnende Integral der folgende Ausdruck verwendet:

$$\sum_n \sum_{j=1}^m \int_{V_j} \Theta(E_F - E(n, \vec{k}^j) - (\vec{k} - \vec{k}^j) \vec{\nabla}_{\vec{k}^j} E(n, \vec{k}^j)) \cdot GW_j \cdot \check{\rho}_n(\vec{k}^j, \vec{r}) d^3k. \quad (3.2.2)$$

Das Integral über die im Argument linearisierte  $\Theta$ -Funktion läßt sich exakt berechnen, wie übrigens auch das analoge Integral mit der  $\delta$ -Funktion (Zustandsdichte), Bross (1978) - die dazu benötigten Programme THINT2 und THINT1 stellte freundlicherweise H. Bross dem Autor zur Verfügung.

Da die Dichte der Stützpunkte bei der  $\vec{k}$ -Raum Integration bzgl. der Antipoden Genauigkeit und Kosten (Rechenzeit) ein kritischer Punkt ist, seien ein Blick in die Literatur und kurze Anmerkungen zur hier erzielten Genauigkeit gestattet.

Eine Genauigkeitsabschätzung hinsichtlich des Zahlenwerts der Fermienergie für das fcc-Gitter geben Mattheis u. a. (1968), S. 128: 7 mRy Genauigkeit bei 6 Punkten auf kubischem Netz in BZ/48. und 0.7 mRy Genauigkeit bei 19 Punkten auf kubischem Netz in BZ/48.

Die „Klassiker“ Burdick (1963): APW-Rechnung an Cu, und Christensen u. Seraphin (1971): RAPW-Rechnung an Au, beide nichtselbstkonsistentes MT-Potential, verwenden 89 Punkte auf kubischem Netz in BZ/48.

Die neuen selbstkonsistenten RAPW-Rechnungen von MacDonald u. a. (1982) an Cu, Ag, Au wurden mit 55 Punkten auf kubischem Netz in BZ/48. durchgeführt (siehe auch

die früheren Rechnungen von Elyashar u. Koelling (1976) und Elyashar u. Koelling (1977) an Nb).

Für das Startpotential an Au mit der RMAPW-Methode findet man bei 10 speziellen Punkten in BZ/48. einen Wert für die Fermienergie von 0.524 Ry, bei 28 Punkten 0.527 Ry und bei 60 Punkten 0.528 Ry. [Energienullpunkt =  $E_{MuffinTin} = 0$ ,  $E_{Vac} = 1151$  .]

Der Autor hat daraufhin die selbstkonsistenten Rechnungen mit 10 speziellen Punkten in BZ/48. durchgeführt und glaubt eine Integrationsgenauigkeit von 4 mRy garantieren zu können.

Zustandsdichte und Fermienergie sowohl des Startpotentials als auch des selbstkonsistent auskonvergierten Potentials wurden dann mit 60 speziellen Punkten in BZ/48. berechnet. [Für das selbstkonsistent auskonvergierte Potential ergab sich eine Fermienergie von 0.540 Ry bei 10 spez. Punkten in BZ/48., 0.543 Ry bei 28 spez. Punkten, 0.544 Ry bei bei 60 spez. Punkten. Energienullpunkt wie oben].

### 3.3 Fermienergie

Die implizite Bestimmungsgleichung für die Fermienergie der  $m$ -ten Selbstkonsistenzschleife lautet:

$$\sum_{n, \vec{k}} \Theta(E_F^{(m)} - E^{(m)}(n, \vec{k})) - Z = 0, \quad (3.3.1)$$

mit  $Z :=$ Kernladungszahl.

Als Algorithmus eignet sich jedes beliebige Nullstellenverfahren mit dem Startwert  $E_F^{(m-1)}$  der Fermienergie der  $(m - 1)$ -ten Selbstkonsistenzschleife.

Hier wurde nach einer Anregung von Schreiber (1982) ein kombiniertes Tangenten-Sekanten-Verfahren benutzt, das rasch gegen  $E_F^{(m)}$  konvergiert.

## 4 Ladungsdichten

Beim RMAPW-Verfahren werden die tiefen Rumpfe absepariert und atomar behandelt (bei Au: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d mit der Ladungszahl  $Z_R = 46$ ). In jedem Zyklus des Selbstkonsistenzverfahrens werden die entsprechenden Energieeigenwerte dieser tiefen Rumpfe mit Hilfe des Radial-Differentialgleichungssystems und der Randbedingung des asymptotischen Verschwindens der Wellenfunktionen im Unendlichen gefunden.

Aus den Rumpfwellenfunktionen folgt die Rumpfladungsdichte:

$$\begin{aligned} \check{\rho}_R(\vec{r}) &:= \sum_{n=1}^{nmax} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} |R_{nl}(r)|^2 Y_{lm}^*(\vec{r}^0) Y_{lm}(\vec{r}^0) - Z_R \delta(\vec{r}) \\ &= \sum_{n=1}^{nmax} \sum_{l=0}^{n-1} \frac{2l+1}{4\pi} |R_{nl}(r)|^2 - \frac{Z_R}{4\pi} \delta(r) =: \rho_R(r) , \end{aligned} \quad (4.0.1)$$

mit

$$|R_{nl}(r)|^2 = \Theta(\kappa(l))(g_{\kappa,n}^2(r) + f_{\kappa,n}^2(r)) + \Theta(-\kappa(l))(g_{-\kappa-1,n}^2(r) + f_{-\kappa-1,n}^2(r)) .$$

Sie ist wegen der Summation über abgeschlossene Schalen radialsymmetrisch und lokalisiert innerhalb der MT-Kugel. Zur elektronischen Ladungsdichte wurde der entsprechende Kernladungsanteil bereits addiert. Die übrigen Elektronen (höhere Rumpfe, Valenz-, Leitungsband, bei Au: 4f, 5s, 5p, 5d, 6s mit der Ladungszahl  $Z_1 = 33$ ) werden explizit mit dem RMAPW-Variationsverfahren behandelt und in einer Entwicklung nach ebenen Wellen und nach kubisch Harmonischen dargestellt. Das führt zu der folgenden Gestalt für die Ladungsdichte:

$$\rho(\vec{r}) := \rho_1(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r}) + \rho_3(\vec{r}) , \quad \text{für } \vec{r} \in M \text{ (Makroblock)} , \quad (4.0.2)$$

mit

$$\rho_1(\vec{r}) := \rho_0 - Z_2 \sum_{\vec{R}_n} \delta(\vec{r} - \vec{R}_n) , \quad (4.0.3)$$

$$\rho_2(\vec{r}) := \sum_{\vec{K}^l \neq \vec{0}} \tilde{\rho}(\vec{K}^l) e^{i\vec{K}^l \vec{r}} =: \sum'_{\vec{K}^l} \tilde{\rho}(\vec{K}^l) e^{i\vec{K}^l \vec{r}} , \quad (4.0.4)$$

$$\rho_3(\vec{r}) := \sum_{\vec{R}_n} [\Theta(r_0 - |\vec{r} - \vec{R}_n|) \sum_L \rho_L(|\vec{r} - \vec{R}_n|) K_L((\vec{r} - \vec{R}_n)^0) - Z_1 \delta(\vec{r} - \vec{R}_n)] , \quad (4.0.5)$$

wobei

$$Z_1 := \sum_L \int_{WSZ} \Theta(r_0 - |\vec{r}|) \rho_L(r) K_L(\vec{r}^0) d^3r = 4\pi \int_0^{r_0} \rho_{L=0}(r) r^2 dr , \quad (4.0.6)$$

$$Z_2 := \rho_0 \cdot V_{WSZ} , \quad (4.0.7)$$

$$Z_L := Z_1 + Z_2 , \quad (4.0.8)$$

und den kubisch Harmonischen  $K_L(\vec{r})$  (siehe Anhang Kapitel 7).

Zu den elektronischen Ladungsdichteanteilen wurden, wie schon bei den Rumpfen, im Hinblick auf die schnellere Konvergenz bei der Potentialberechnung die Kernladungsdichten so addiert, daß jeweils „neutrale Pakete“ entstehen.

## 4.1 Fit nach kubisch Harmonischen

Die oben zitierten kubisch Harmonischen stellen im Raum der Funktionen mit kubischer Symmetrie ein vollständiges Orthogonalsystem dar - d.h. habe  $f(\vec{r}^0)$  kubische Symmetrie, dann existiert eine Entwicklung

$$f(\vec{r}^0) = \sum_{L=0} \alpha_L K_L(\vec{r}^0) , \quad \text{mit} \quad (4.1.1)$$

$$\alpha_L := \frac{\int f(\vec{r}^0) K_L(\vec{r}^0) d\Omega}{\int K_L(\vec{r}^0) K_L(\vec{r}^0) d\Omega} . \quad (4.1.2)$$

Die Integration erfolgt über die Oberfläche der Einheitskugel.

Da diese Entwicklung im Selbstkonsistenzzyklus sehr häufig erforderlich ist, wurden die Koeffizienten  $\alpha_L$  nicht über das Oberflächenintegral berechnet (zu hohe Rechenzeit) sondern einem Vorschlag von Scharpf (1963), S. 46, folgend mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (z.B. Stoer (1972), S. 171) approximiert:

$$f(\vec{r}^0) = \sum_{L=0} \tilde{\alpha}_L K_L(\vec{r}^0) , \quad \text{mit} \quad (4.1.3)$$

$$\tilde{\alpha}_L := \sum_{L'} (A^{-1})_{LL'} \beta_{L'} , \quad (4.1.4)$$

$$A_{LL'} := \sum_{i=1} K_L(\vec{r}_i^0) K_{L'}(\vec{r}_i^0) , \quad (4.1.5)$$

$$\beta_L := \sum_{i=1} f(\vec{r}_i^0) K_L(\vec{r}_i^0) . \quad (4.1.6)$$

Für die hier gewünschten Genauigkeit genügt es, sich auf die kubisch Harmonischen  $K_0$ ,  $K_4$ ,  $K_6$ ,  $K_8$ ,  $K_{10}$  und auf 6 Richtungen  $\vec{r}_i^0$  im Innern der WSZ/48. zu beschränken.

## 4.2 Ortsdarstellung der Elektronendichte

Die Ortsdarstellung der Elektronendichte wird hauptsächlich zur Berechnung des Austausch- und Korrelationspotentials  $V_{xc}(\vec{r}) \equiv \tilde{V}_{xc}[\rho(\vec{r})]$  benötigt.

Der elektronische Anteil von  $\rho_1(\vec{r})$  und  $\rho_3(\vec{r})$  liegt schon im Ortsraum vor - bleibt die Fouriersumme von  $\rho_2(\vec{r})$ , die sich noch vereinfachen läßt:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\vec{K}^l}' \tilde{\rho}(\vec{K}^l) e^{i\vec{K}^l \vec{r}} &= \sum_{S(\vec{K}^l)} \tilde{\rho}(\vec{K}^l) \sum_{\vec{K}^{l'} \in S(\vec{K}^l)} e^{i\vec{K}^{l'} \vec{r}} \\
 &= \sum_{S(\vec{K}^l)} \tilde{\rho}(\vec{K}^l) \sum_{\underline{\alpha} \in ST(\vec{K}^l)} e^{i(\underline{\alpha}\vec{K}^l) \vec{r}} \\
 &= \frac{1}{N_3} \sum_{S(\vec{K}^l)} \tilde{\rho}(\vec{K}^l) \sum_{\underline{\alpha} \in G_0} e^{i(\underline{\alpha}\vec{K}^l) \vec{r}} \\
 &= \frac{N_4}{N_2} \sum_{S(\vec{K}^l)} \tilde{\rho}(\vec{K}^l) SPW(\vec{K}^l \vec{r}), \tag{4.2.1}
 \end{aligned}$$

mit der Abkürzung für die symmetrisierten ebenen Wellen:

$$SPW(\vec{K}^l \vec{r}) := \sum_{\underline{\alpha} \in G_0} e^{i(\underline{\alpha}\vec{K}^l) \vec{r}}. \tag{4.2.2}$$

Hierbei geht die Summe nun nicht mehr über alle reziproken Gittervektoren  $\vec{K}^l$ , sondern nur noch über die verschiedenen Schalen (Sterne).

## 4.3 Fourierkoeffizienten der Elektronendichte (Formfaktoren)

Die Fourierkoeffizienten der Elektronendichte für  $\vec{K}^l \neq 0$  setzen sich zusammen aus den Fourierkoeffizienten  $\tilde{\rho}(\vec{K}^l)$  aus  $\rho_2(\vec{r})$  und der fouriertransformierten Ladungsdichte  $\sum_L \rho_L(r) K_L(\vec{r}^0)$  aus  $\rho_3(\vec{r})$ :

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{K}^l) &= \tilde{\rho}(\vec{K}^l) + \int_{WSZ} e^{-i\vec{K}^l \vec{r}} [\Theta(r_0 - |\vec{r}|) \sum_L \rho_L(r) K_L(\vec{r}^0)] d^3r \\
 &= \tilde{\rho}(\vec{K}^l) + \sum_L \int_0^{r_0} \rho_L(r) r^2 \int e^{-i\vec{K}^l \vec{r}} K_L(\vec{r}^0) d\Omega dr \\
 &= \tilde{\rho}(\vec{K}^l) + \sum_L 4\pi i^L K_L(\vec{K}^l) \int_0^{r_0} \rho_L(r) j_L(|\vec{K}^l|) r^2 dr. \tag{4.3.1}
 \end{aligned}$$



## 5 Potentialberechnung im „Warped Muffin Tin“ Modell

In der Metall-Festkörperphysik hat sich das „Muffin-Tin“ (MT) Modell für das elektronische Potential (d.h. radialsymmetrische Potentialverteilung innerhalb der MT-Kugeln vom Radius  $r_0$  um die Coulombsingularitäten bei  $\vec{R}$ , also in den Gebieten  $\mathcal{G}_R^I$ , und konstantes Potential außerhalb, also in den Gebieten  $\mathcal{G}_R^{II}$ ) bewährt. So sind unter anderem die früher zitierten Rechnungen von Burdick (1963) an Kupfer und Christensen u. Seraphin (1971), sowie Christensen (1976), an Gold erfolgreich mit dem MT-Modell durchgeführt worden.

Andererseits erscheint es aber gerade bei einem selbstkonsistenten Verfahren wünschenswert, in den Gebieten fern von der Coulombsingularität, also in  $\mathcal{G}_R^{II}$ , das exakte Potential zu benutzen - ansonsten könnten sich kleine Abweichungen bei einzelnen Iterationen im Selbstkonsistenzzyklus doch recht erheblich addieren. Behält man die Radialsymmetrie in  $\mathcal{G}_R^I$  bei spricht man vom „Warped Muffin Tin“ (WMT) Modell. Dieses Modell wurde in der vorliegenden Arbeit angewandt und in den Ergebnissen verglichen mit der Rechnung von MacDonald u. a. (1982), welche in den Gebieten  $\mathcal{G}_R^I$  im Potential näherungsweise noch Winkelanteile bzgl. der kubisch Harmonischen  $K_4$  und  $K_6$  berücksichtigten.

### 5.1 Coulombpotential der Rümpfe

Sei wie in 4.0.1  $\check{\rho}_R(\vec{r}) = \rho_R^{el}(\vec{r}) - Z_R\delta(\vec{r})$  radialsymmetrisch und lokalisiert in  $\mathcal{G}_0^I$  :

$$\begin{aligned}
 V_R(r) &= 2 \int_{\mathcal{G}_0^I} \frac{\check{\rho}_R(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \\
 &= -2 \frac{Z_R}{r} + 2 \sum_{l=0}^{\infty} \int [\Theta(r - 0_+) \frac{1}{r} \int_0^r \rho_R^{el}(r') \left(\frac{r'}{r}\right)^l P_l(\vec{r}^0 \cdot \vec{r}'^0) r'^2 dr' \\
 &\quad + \int_r^{r_0} \frac{1}{r'} \rho_R^{el}(r') \left(\frac{r'}{r}\right)^l P_l(\vec{r}^0 \cdot \vec{r}'^0) r'^2 dr'] d\Omega' \\
 &= -2 \frac{Z_R}{r} + 2[\Theta(r - 0_+) \frac{1}{r} \int_0^r \rho_R^{el}(r') r'^2 dr' + \int_r^{r_0} \rho_R^{el}(r') r' dr'] . \tag{5.1.1}
 \end{aligned}$$

## 5.2 Coulomb-Potential der konstanten Ladungsdichte

Sei wie in 4.0.3  $\rho_1(\vec{r}) = \rho_0 - Z_2 \sum_{\vec{R}_n} \delta(\vec{r} - \vec{R}_n)$  .

Für diese Ladungsdichte findet Scharpf (1963), S. 53, für das fcc-Gitter mit Hilfe eines Ewald-ähnlichen Verfahrens das folgende Potential:

$$V_1(\vec{r}) = Z_2 \left[ \frac{2}{a} \beta - \frac{2}{r} - \frac{16\pi}{a^3} r^2 - 2 \sum_L \beta_L r^L K_L(\vec{r}^0) \right], \quad (5.2.1)$$

mit  $\vec{r} \in \mathcal{G}_0 = WSZ$ ,  $L \in \{4, 6, 8, 10\}$ ,  $a = \text{Gitterkonstante}$ ,  
 $\beta = 4.5838$ ,  $\beta_4 = -0.51119 \cdot 10^{-3}$ ,  $\beta_6 = -0.38931 \cdot 10^{-4}$ ,  
 $\beta_8 = -0.25535 \cdot 10^{-5}$ ,  $\beta_{10} = -0.10317 \cdot 10^{-8}$ .

Das Nachrechnen erwies, daß Scharpf (1963) bei der Bestimmung von  $\beta$  ein kleiner Fehler unterlaufen ist - der richtige Wert von  $\beta$  findet sich z.B. bei Slater u. de Cicco (1963):  $\beta = 4.58485$ .

Dabei wurde über die Integrationskonstante dergestalt verfügt, daß gilt:

$$V_1(\vec{K}^l = \vec{0}) = \frac{1}{V_{WSZ}} \int_{WSZ} V_1(\vec{r}) d^3r = 0. \quad (5.2.2)$$

Wegen

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{K}^l) &= \frac{1}{V_{WSZ}} \int_{WSZ} [\rho_0 - Z_2 \delta(\vec{r})] e^{-i\vec{K}^l \vec{r}} d^3r \\ &= -\frac{Z_2}{V_{WSZ}} = -\rho_0 \quad \text{für } \vec{K}^l \neq \vec{0} \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

folgt:

$$V_1(\vec{K}^l) = -\frac{8\pi\rho_0}{|\vec{K}^l|^2} \quad \text{für } \vec{K}^l \neq \vec{0}. \quad (5.2.4)$$

## 5.3 Coulomb-Potential der übrigen Ladungsdichte

Hier folgt der Autor einem im Zusammenhang mit der Diplomarbeit von Gmal (1983) geäußerten Vorschlag von Bross (1981).

a) Sei wie in 4.0.4  $\rho_2(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}^l} \tilde{\rho}(\vec{K}^l) e^{i\vec{K}^l \vec{r}}$  , dann ist

$$V_2(\vec{r}) = 8\pi \sum_{\vec{K}^l} \frac{\tilde{\rho}(\vec{K}^l)}{|\vec{K}^l|^2} e^{i\vec{K}^l \vec{r}} \quad \text{für } \vec{r} \in \mathcal{G}_0^{II}. \quad (5.3.1)$$

Für  $\vec{r} \in \mathcal{G}_0^I$  muß man im WMT-Modell hieraus den radialsymmetrischen Anteil herausprojizieren:

$$V_2(r) = 8\pi \sum_{\vec{K}^l} \frac{\tilde{\rho}(\vec{K}^l)}{|\vec{K}^l|^2} j_0(|\vec{K}^l|r) \quad \text{für } r \leq r_0. \quad (5.3.2)$$

Man beachte jedoch, daß der Fourierkoeffizient dieses radialsymmetrischen  $V_2(r)$  jetzt nicht mehr einfach  $\tilde{\rho}(\vec{K}^l)/|\vec{K}^l|^2$  ist.

b) Etwas aufwendiger gestaltet sich die Berechnung des Coulombanteils aus der Ladungsdichte  $\rho_3(\vec{r})$  aus 4.0.5. Sei  $\vec{r} \in \mathcal{G}_0$ :

$$\begin{aligned} V_3(r) &= 2 \sum_{\vec{R}_n} \sum_L \int_M [\Theta(r_0 - |\vec{r}' - \vec{R}_n|) \rho_L(|\vec{r}' - \vec{R}_n|) \frac{K_L((\vec{r}' - \vec{R}_n)^0)}{|\vec{r}' - \vec{r}^*|}] d^3 r' \\ &\quad - 2 \sum_{\vec{R}_n} \frac{Z_1}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \\ &= 2 \sum_{\vec{R}_n} \sum_L \int_{\mathcal{G}_0^I} \rho_L(r') \frac{K_L(\vec{r}'^0)}{|\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}^*|} d^3 r' - 2 \sum_{\vec{R}_n} \frac{Z_1}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \\ &= \left\{ 2 \sum_L \int_{\mathcal{G}_0^I} \rho_L(r') \frac{K_L(\vec{r}'^0)}{|\vec{r} - \vec{r}^*|} d^3 r' - \frac{2Z_1}{r} \right\} \\ &\quad + \left\{ 2 \sum'_{\vec{R}_n} \sum_L \int_{\mathcal{G}_0^I} \rho_L(r') \frac{K_L(\vec{r}'^0)}{|\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}^*|} d^3 r' - 2 \sum'_{\vec{R}_n} \frac{Z_1}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \right\} \\ &= \left\{ 2 \sum_L \frac{4\pi}{2L+1} K_L(\vec{r}'^0) [\Theta(r - 0_+) \frac{1}{r} \int_0^r \rho_L(r') \left(\frac{r'}{r}\right)^L r'^2 dr' \right. \\ &\quad \left. + \int_r^{r_0} \rho_L(r') \frac{1}{r'} \left(\frac{r'}{r}\right)^L r'^2 dr'] - \frac{2Z_1}{r} \right\} \\ &\quad + \left\{ 2 \sum'_{\vec{R}_n} \sum_L \frac{4\pi}{2L+1} \frac{K_L((\vec{r} - \vec{R}_n)^0)}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \int_0^{r_0} \rho_L(r') r'^{L+2} dr' \right\}. \quad (5.3.3) \end{aligned}$$

Für den letzten Schritt wurden dabei die Identitäten

$$\int K_L(\vec{r}'^0) P_L((\vec{r}' - \vec{R}_n)^0 \cdot \vec{r}'^0) d\Omega = \frac{4\pi}{2L+1} K_L((\vec{r} - \vec{R}_n)^0) \delta_{l,L} \quad (5.3.4)$$

und

$$\sum_{\vec{R}_n} \frac{4\pi}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \int_0^{r_0} \rho_{L=0}(r') r'^2 dr' = \sum_{\vec{R}_n} \frac{Z_1}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \quad (5.3.5)$$

ausgenutzt.

An dieser Stelle ist es zweckmäßig eine Fallunterscheidung für die beiden Gebiete  $\mathcal{G}_0^I$  und  $\mathcal{G}_0^{II}$  vorzunehmen.

Im Außenraum  $\mathcal{G}_0^{II}$  hebt sich der  $L = 0$  Term gegen das Kernpotential weg, was auch schon in der letzten Gleichung ausgenutzt wurde und es bleibt:

$$V_3(\vec{r}) = 2 \sum'_{\vec{R}_n} \sum'_L \frac{4\pi}{2L+1} \frac{K_L((\vec{r} - \vec{R}_n)^0)}{|\vec{r} - \vec{R}_n|^{L+1}} \int_0^{r_0} \rho_L(r') r'^{L+2} dr' . \quad (5.3.6)$$

Benötigt wird davon eigentlich nur der partielle Fourierkoeffizient dieses Potentialanteils:

$$2 \sum'_L \frac{4\pi}{2L+1} C(L, \vec{K}^l) \int_0^{r_0} \rho_L(r') r'^{L+2} dr' . \quad (5.3.7)$$

Dabei wurden die Strukturfaktoren

$$C(L, \vec{K}^l) := \sum'_{\vec{R}_n} \int_{\mathcal{G}_0^{II}} \frac{K_L((\vec{r} - \vec{R}_n)^0)}{(|\vec{r} - \vec{R}_n|/a)^{L+1}} e^{-i\vec{K}^l \vec{r}} d^3r \quad (5.3.8)$$

durch eine sehr aufwendige numerische Integration (Romberg-Verfahren vom LRZ) berechnet - der Aufwand erscheint gerechtfertigt durch die Tatsache, daß diese Strukturfaktoren für jedes fcc-System (bei gleichem Verhältnis von  $r_0/a$ ) die gleichen sind und auch nicht von der speziellen Schleife im Selbstkonsistenzzyklus abhängen, somit also nur einmal berechnet werden müssen.

Es wurden absolute und relative Fehlerschranken von  $10^{-4}$  vorgegeben; dazu mußte die Gittersummation (immer über abgeschlossene Schalen) wie folgt ausgeführt werden:

L	Anzahl der Schalen	Repräsentant der äußersten Schale
4	68	(10 , 0 , 0)
6	19	( 4 , 3 , 3)
8	15	( 4 , 3 , 1)
10	11	( 4 , 1 , 1)

Der sphärisch symmetrische Anteil von  $V_3(\vec{r})$  im Innern der MT-Kugel, in  $\mathcal{G}_0^I$ , ist:

$$V_3(r) = 8\pi \left[ \Theta(r - 0_+) \frac{1}{r} \int_0^r \rho_0(r') r'^2 dr' + \int_r^{r_0} \rho_0(r') r' dr' \right] - \frac{2Z_1}{r}$$

$$+ \hat{P}_{L=0} \left[ 2 \sum'_{\vec{R}_n} \sum'_L \frac{4\pi}{2L+1} \frac{K_L((\vec{r} - \vec{R}_n)^0)}{|\vec{r} - \vec{R}_n|^{L+1}} \int_0^{r_0} \rho_L(r') r'^{L+2} dr' \right], \quad (5.3.9)$$

dabei sei  $\hat{P}_{L=0}$  der Projektor auf  $K_{L=0}(\vec{r}^0)$ , projiziere also gerade den sphärisch symmetrischen Anteil aus der eckigen Klammer heraus. Der erste Teil von  $V_3(r)$  besteht nur aus einfachen eindimensionalen Integralen und vom zweiten Teil von  $V_3(r)$ , nämlich von  $\hat{P}_{L=0}[\dots]$ , läßt sich zeigen, daß dies einfach eine Konstante ergibt. Der Beweis geht auf eine Anregung von Stöhr (1982) zurück.

BEWEIS. Gesucht ist der sphärische Anteil von

$$\sum'_{\vec{R}_n} \sum'_L \frac{K_L((\vec{r} - \vec{R}_n)^0)}{|\vec{r} - \vec{R}_n|^{L+1}}.$$

Sei  $h_L$  eine beliebige Linearkombination von sphärischen Besselfunktionen  $j_L$  und sphärischen Neumannfunktionen  $y_L$ , dann gilt die folgende Umentwicklung - Andersen (1971), S. 180, Gleichung 6:

$$Y_{LM}((\vec{r} - \vec{R}_n)^0) h_L(\sigma|\vec{r} - \vec{R}_n|) = 4\pi \sum_{L'} \sum_{M'} \sum_{L''} \sum_{M''} C_{LM,L'M',L''M''} i^{(-L+L'-L'')} \cdot Y_{L'M'}(\vec{r}^0) Y_{L''M''}^*(\vec{R}_n^0) j_{L'}(\sigma r) h_{L''}(\sigma R_n) \quad (5.3.10)$$

für  $r < R_n = |\vec{R}_n|$ . Mit  $h_{L''} = y_{L''}$  und

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} j_{L'}(\sigma r) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{\sigma^{L'} r^{L'}}{(2L'+1)!!}, \quad (5.3.11)$$

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} y_{L''}(\sigma R_n) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{-(2L''-1)!!}{\sigma^{L''+1} R_n^{L''+1}}, \quad (5.3.12)$$

folgt im Grenzübergang  $\sigma \rightarrow 0$ :

$$\begin{aligned} & \lim_{\sigma \rightarrow 0} Y_{LM}((\vec{r} - \vec{R}_n)^0) \frac{-(2L-1)!!}{\sigma^{L+1} |\vec{r} - \vec{R}_n|^{L+1}} \\ &= \lim_{\sigma \rightarrow 0} 4\pi \sum_{L'} \sum_{M'} \sum_{L''} \sum_{M''} C_{LM,L'M',L''M''} i^{(-L+L'-L'')} \\ & \cdot Y_{L'M'}(\vec{r}^0) Y_{L''M''}^*(\vec{R}_n^0) \frac{\sigma^{L'} r^{L'}}{(2L'+1)!!} \frac{-(2L''-1)!!}{\sigma^{L''+1} R_n^{L''+1}}. \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

Das geht im  $\lim_{\sigma \rightarrow 0}$  aber nur für  $L' = L'' - L$ :

$$Y_{LM}((\vec{r} - \vec{R}_n)^0) = 4\pi \sum_{L'} \sum_{M'} \sum_{L''} \sum_{M''} \delta_{L',L''-L} C_{LM,L'M',L''M''} i^{(-L+L'-L'')}$$

$$\cdot \frac{(2L'' - 1)!!}{(2L - 1)!! (2L' + 1)!!} \frac{r^{L'}}{R_n^{L''+1}} Y_{L'M'}(\vec{r}^0) Y_{L''M''}^*(\vec{R}_n^0) . \quad (5.3.14)$$

Hiervon der sphärische Anteil herausprojiziert - das ist der  $L' = 0$  Term und wegen der  $r^{L'}$  Abhängigkeit also eine Konstante. Mit der Bemerkung, daß  $K_L(\vec{r}_0)$  eine Linearkombination von  $Y_{LM}(\vec{r}_0)$  mit verschiedenen  $M$  ist, ist der Beweis abgeschlossen.  $\square$

Also gilt für den obigen Term  $\hat{P}_{L=0}[\dots]$  :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{L=0} & \left[ 2 \sum'_{\vec{R}_n} \sum'_L \frac{4\pi}{2L+1} \frac{K_L((\vec{r} - \vec{R}_n)^0)}{|\vec{r} - \vec{R}_n|^{L+1}} \int_0^{r_0} \rho_L(r') r'^{L+2} dr' \right] \\ & = \sum'_L \frac{8\pi}{2L+1} \int_0^{r_0} \rho_L(r') r'^{L+2} dr' \cdot \frac{C_0(L)}{a^{L+1}} , \end{aligned} \quad (5.3.15)$$

mit

$$C_0(L) := \sum'_{\vec{R}_n} K_L(\vec{R}_n^0) \cdot \left(\frac{a}{R_n}\right)^{L+1} . \quad (5.3.16)$$

Die Werte fürs fcc-Gitter sind:

L	$C_0(L)$	Anzahl der Schalen	Repräsentant der äußersten Schale
4	12.92	356	(16 , 12 , 0)
6	213.08	68	(10 , 0 , 0)
8	157.4525	68	(10 , 0 , 0)
10	9.005364	68	(10 , 0 , 0)

Wie zu erwarten, konvergierte  $C_0(4)$  am langsamsten.

## 5.4 XC-Potential

Wie bereits in der Einleitung erwähnt werden für Austausch und Korrelation der Dichte Funktional Formalismus (DFF) und die Lokale Dichte Approximation (LDA) verwandt. Der Austauschterm  $V_x^R$  enthält relativistische, genauer gesagt quantenelektrodynamische Korrekturen nach MacDonald u. Vosko (1979). Im Korrelationsterm  $V_c$  nach Gunnarsson u. a. (1974) sind keine relativistischen Korrekturen berücksichtigt (wegen  $V_c$  viel kleiner als  $V_x$  im Bereich hoher Dichten, d.h. im relativistischen Bereich).

$$V_x^R(\vec{r}) := V_x(\vec{r}) \cdot \left[ -\frac{1}{2} + 3 \frac{\ln \xi(\vec{r})}{2\beta(\vec{r})\eta(\vec{r})} \right] \quad \text{mit} \quad (5.4.1)$$

$$V_x(\vec{r}) := -2 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} , \quad (5.4.2)$$

$$\beta(\vec{r}) := \frac{\hbar}{mc} (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}, \quad (5.4.3)$$

$$\eta(\vec{r}) := (1 + \beta(\vec{r})^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.4.4)$$

$$\xi(\vec{r}) := \beta(\vec{r}) + \eta(\vec{r}). \quad (5.4.5)$$

$$V_c(\vec{r}) := V_x(\vec{r}) \cdot [0.05451 \cdot r_s(\vec{r}) \cdot \ln(1 + \frac{11.4}{r_s(\vec{r})})] \quad \text{mit} \quad (5.4.6)$$

$$r_s(\vec{r}) := \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5.4.7)$$

Dabei ist  $\rho(\vec{r})$  die elektronische Ladungsdichte.



## 6 Numerische Ergebnisse

Jeder einzelne Selbstkonsistenzzyklus beginnt mit der Berechnung der Energieeigenwerte, Energiegradienten, Wellenfunktionen und Ladungsdichten an den ausgewählten 10  $\vec{k}$ -Punkten in BZ/48., ausgehend vom alten Potential. Hier betragen die Rechenzeiten pro  $\vec{k}$ -Punkt 1 Min. für Energieeigenwerte und Gradienten und etwa 56 Min. für Wellenfunktionen und Ladungsdichten. Daran schließen sich die  $\vec{k}$ -Raum Integration zur Bestimmung der Fermienergie und der Gesamtladungsdichte (Summation über alle besetzten Zustände) an. Der letzte Schritt besteht in der Berechnung des neuen Potentials aus der Gesamtladungsdichte und dem Mischen von altem und neuem Potential zur Vermeidung von Oszillationen bei aufeinanderfolgenden Zyklen. Hier wird eine Rechenzeit von 30 Min. benötigt.

Als Startpotential diente das „Overlapping Charge Density“ (OCD) Potential von Christensen u. Seraphin (1971), das aus einer Überlagerung atomarer Elektronendichten erhalten wurde, die Liberman u. a. (1965) mit einem selbstkonsistenten Dirac-Fock-Verfahren und  $X_\alpha$  Austausch mit  $\alpha = 1$  berechnet hatten.

Alle Größen, die mit diesem Startpotential und dem RMAPW-Verfahren berechnet wurden, sollen im folgenden unter „RMAPW“ referiert werden, die sich dagegen auf das selbstkonsistente Potential beziehenden mit „SC-RMAPW“.

Der Selbstkonsistenzzyklus, beginnend mit dem Startpotential, wurde so oft durchlaufen, bis die Differenz der Energieeigenwerte zweier aufeinanderfolgender Zyklen kleiner als 0.2 mRy war. Dieses Kriterium wurde nach 12 Zyklen erfüllt. Die Beimischung des neuen Potentials zum alten wuchs linear von 10% im ersten Zyklus bis auf 90% im achten Zyklus und blieb dann konstant auf 95% bis zum zwölften Zyklus.

Für das selbstkonsistente Potential werden die folgenden Ergebnisse diskutiert:

- Energieeigenwerte der Valenz- und Leitungsbänder
- Energieeigenwerte der Rümpfe
- Anisotropie der Fermifläche
- Formfaktoren und Ladungsdichten.

Die Ergebnisse werden, wo dies möglich ist, mit Experimenten verglichen und ebenso mit den nachfolgend genannten, gleichzeitig und unabhängig entstandenen Bandstrukturechnungen:

- SC-RASW: Takeda (1980), verwendet  $X_\alpha$  Austausch mit  $\alpha = 2/3, 0.8, 0.9, 1.0$ .
- SC-RAPW: MacDonald u. a. (1982), verwenden das gleiche Austausch- und Korrelationsfunktional wie der Autor.

- SC-RLRC: Eckhardt u. a. (1984), verwenden  $X_\alpha$  Austausch mit  $\alpha = 0.85$  .

Zu den genannten Verfahren läßt sich in Kürze vergleichend das Folgende sagen. Die RLRC-Methode hat von den Ansatzfunktionen her große Ähnlichkeit mit der RLMTO- und der RASW-Methode. Ein Vorteil dieser RLRC-Rechnung gegenüber der LMTO-Rechnung von Jepsen u. a. (1981) liegt in der vollen Berücksichtigung der Spin-Bahn Wechselwirkung und der Tatsache, daß RLRC ohne die ASA-Näherung (Ersetzen der WS-Zelle durch die WS-Kugel) von LMTO auskommt, somit die Winkelanteile im Potential besser wiedergegeben werden. Das letzte Argument trifft auch auf die RASW-Rechnung von Takeda (1980) zu, die ebenfalls die ASA-Näherung verwendet. Ein gewichtiger Nachteil von RLRC ist jedoch in der Unstetigkeit der Wellenfunktionen am Rand der WSZ zu sehen. Die aufwendigeren Methoden RAPW und RMAPW behandeln Winkelanteile im Potential sorgfältiger und liefern zusätzlich noch verlässliche Energiebänder bis etwa 2 Ry oberhalb der Fermienergie. Das RMAPW-Verfahren des Autors arbeitet darüberhinaus im Gegensatz zum RAPW-Verfahren noch mit vollstetigen Wellenfunktionen (Viererspinoren) am Rand der MT-Kugel.

## 6.1 Energieeigenwerte der Valenz- und Leitungsbänder

Bild 1 zeigt die RMAPW-Bandstruktur der besetzten Bänder auf hochsymmetrischen Richtungen. Bild 2 erweitert die Energieskala der Bandstruktur weit in den Bereich der unbesetzten Bänder hinein (bis knapp 2 Ry über die Fermienergie), was die Interpretation von Experimenten zur winkelaufgelösten Photoemission (ARPES) ermöglicht. Diese beiden Bilder beziehen sich auf das Startpotential. Die Änderungen der Bandstruktur beim Übergang zum selbstkonsistenten Potential sind i.A. von der Größenordnung 10-30 mRy und bei den Maßstäben der beiden Bilder nicht auflösbar, sie sollen daher tabellarisch wiedergegeben werden (Tabelle 4). [So ist etwa  $E_{F(Start-RMAPW)} = -623$  mRy,  $E_{F(SC-RMAPW)} = -607$  mRy, bei Energienullpunkt  $E_{Vac} = 0$ ]. Diese Unterschiede sind aber für die Topologie der Äquienergieflächen im Bereich der flachen d-Bänder wesentlich. Global beobachtet man eine Absenkung der besetzten Bänder mit starkem s-Charakter (z.B. 39 mRy bei  $\Gamma_6^+$ , dem tiefsten Valenzbandeigenwert bei  $\Gamma$ ), eine Anhebung der unbesetzten Bänder mit starkem f-Charakter (z.B. 60 mRy bei  $\Gamma_6^-$ , dem hochliegenden ersten unbesetzten Eigenwert bei  $\Gamma$ ). Für die besetzten d-Bänder sieht man aus Tabelle 5, daß das oberste Band schwächer gebunden ist und die Breite der d-Bänder zunimmt.

Vergleicht man mit der SC-RAPW-Rechnung, so stellt man trotz der Verschiedenheit der Verfahren eine weitgehende Übereinstimmung in den Resultaten fest. Beide Rechnungen verwenden das gleiche Funktional für Austausch- und Korrelationsenergie, jedoch berücksichtigen MacDonald u. a. (1982) in der MT-Kugel störungstheoretisch noch Winkelanteile zu den kubisch Harmonischen  $K_4$  und  $K_6$  im Potential. Somit kann man die vom Autor hier vorgenommene Vernachlässigung dieser Winkelanteile, also das sogenannte WMT-Modell, als eine vernünftige Näherung bei Gold ansehen. Aus Tabelle 5 entnimmt man in der Spalte SC-RLRC, daß der  $X_\alpha$  Austausch mit  $\alpha = 0.85$  zu einer Absenkung der d-Bänder und einer Verkleinerung der Breite des d-Bandkomplexes

in der von den weiter unten diskutierten Experimenten gewünschten Richtung führt. Trotz dem riesigen Aufwand von 525  $\vec{k}$ -Punkten in BZ/48. bei der  $\vec{k}$ -Raum Integration liefert diese RLRC-Rechnung aber einen völlig indiskutablen Fermiflächenhals, siehe Abschnitt 6.3 dieser Arbeit. Damit bestätigt sich die schon von Takeda (1980) bei Gold getroffene Feststellung, daß es beim  $X_\alpha$  Austausch für jede interessierende physikalische Größe ein anderes „optimales“  $\alpha$  gibt. Hinsichtlich der unbesetzten Bänder bezweifelt der Autor die Konkurrenzfähigkeit von LMTO, RASW und RLRC gegenüber RMAPW oder RAPW. Da Takeda (1980) und Eckhardt u. a. (1984) aber keine Energieeigenwerte hochliegender Bänder angeben, läßt sich diese Frage hier nicht klären.

Bandstrukturrechnungen werden heute, dank großer experimenteller Fortschritte, häufig mit winkelaufgelösten Photoemissionsexperimenten (ARPES) verglichen, was hier auch geschehen soll. Dieser Vergleich steht aber unter mehreren Vorbehalten, d.h. ist nur sinnvoll bei näherungsweise Gültigkeit folgender Annahmen:

- Vernachlässigung von Matrixelement Effekten,
- Vernachlässigung von Selbstenergiekorrekturen bei den Endzustandsbändern,
- präzise Lokalisierung bestimmter Übergänge im  $\vec{k}$ -Raum.

Das bislang einzige ARPES Experiment bei Gold an einem hochsymmetrischen Punkt, bei  $\Gamma$ , Mills u. a. (1980), zeigt, daß die berechnete Breite der d-Bänder im Vergleich zum Experiment ganz vernünftig herauskommt, das oberste d-Band aber um 25-28 mRy zu schwach gebunden zu sein scheint.

Auf der  $\Lambda$ -Richtung, d.h. zwischen  $\Gamma$  und  $L$ , gibt es ein weiteres ARPES Experiment, welches die „Energy Coincidence Method“ (ECM) benutzt, Heimann u. a. (1979). Dieses Experiment beobachtet die besetzten d-Bänder etwa 26 mRy tiefer, das 7. Band (Endzustand) jedoch 3-4 eV (222-294 mRy) höher.

Christensen (1981b) hat dieses Experiment mit dem Hinweis kritisiert, daß die Winkelauflösung von  $5^\circ$  bei den flachen besetzten d-Bändern von Gold die  $\vec{k}$ -Vektoren auf  $\Lambda$  nur mit einer Unschärfe von  $\Gamma L/3$  lokalisiere. Diesem Argument hat Neddermeyer (1981) nach einer kritischen Neuauswertung der ursprünglichen Meßdaten widersprochen und fordert weiterhin eine Absenkung der besetzten d-Bänder um 20 mRy und eine Anhebung des 7. Bandes um 2.9 eV (213 mRy).

Eine Absenkung der besetzten d-Bänder auf der  $\overline{\Gamma X}$ -Richtung, der  $\overline{\Gamma K}$ -Richtung und der  $\overline{\Gamma L}$ -Richtung um etwa 15 mRy verlangt auch das ARPES Experiment von Hansson u. Flodström (1978), jedoch bei unveränderten Endzustandsbändern.

Rosei u. a. (1980) stützen hingegen die obige Behauptung von Heimann u. a. (1979) und Neddermeyer (1981) bezüglich der Endzustandsbänder. Ihr Experiment ist wiederum ARPES, aber mit der „Angle Appearance Method“ (AAM) und nicht auf einer hochsymmetrischen Richtung, sondern auf der Kontour der Fermifläche in der  $XLK$ -Ebene. Sie finden für die Differenz von experimenteller Endzustandsenergie  $E$  zur theoretischen RAPW-Energie  $E_t$  nach Christensen u. Seraphin (1971), die sich mit den RMAPW-Energien zum Startpotential deckt, einen Ausdruck der Form:

$$E - E_t \approx \gamma(E_t - E_F) \quad \text{mit } \gamma = 0.25 . \quad (6.1.1)$$

Bei Kupfer beträgt  $\gamma$  etwa 0.08 und ist von Janak u. a. (1975) auf Vielteilchenkorrekturen zurückgeführt worden. Die hier vorgelegte selbstkonsistente RMAPW-Rechnung liefert nicht die durch die Experimente geglaubte Absenkung der besetzten d-Bänder um 20 mRy, eher das Gegenteil, und die Endzustandsbänder wandern zwar nach oben, z.B. Band 7 um 60 mRy bei  $\Gamma$  und 18 mRy beim Übergang  $d'$  auf  $L$  im Experiment von Heimann u. a. (1979), doch gemessen am experimentellen Wert nur geringfügig.

Ein anderer Gesichtspunkt der häufig diskutiert wird, ist die Breite des „ $L$ -gap“, d.h. die Energiedifferenz zwischen 7. und 6. Band bei  $L$ . Hier finden piezo-optische Experimente 338 mRy (Szcepanek u. Glosser (1974)), bzw. 336 mRy (Chen u. Segall (1976)). Die Rechnung liefert fürs Startpotential (RMAPW) 276 mRy [für SC-RMAPW bei 10  $\vec{k}$ -Punkten: 273 mRy]. Mit verfeinertem  $\vec{k}$ -Raum Integrationsnetz (28 spezielle Punkte in BZ/48.) und nach drei weiteren vollen SC-Zyklen senkt sich bei  $L$  das 6. Band um 38 mRy und erhöht sich das 7. Band um 4 mRy, führt damit zu einem realistischeren „ $L$ -gap“ von 315 mRy und einem dadurch besseren Wert für den Fermihals (siehe Abschnitt 6.3). Diese Aussage steht allerdings unter dem Vorbehalt, daß aus Rechenzeitgründen die 28  $\vec{k}$ -Punkt Zyklen nicht bezüglich aller Resultate voll auskonvergiert werden konnten, die Tendenz erscheint jedoch vernünftig.

Zusammenfassend möchte der Autor die Vermutung äußern, daß für die gewünschte d-Band Absenkung nichtlokale Terme im Austausch- und Korrelationsfunktional (Gradiententerme der Dichte) verantwortlich sind, die im hier verwendeten lokalen Dichte Funktional Formalismus unberücksichtigt bleiben. Ein (nichtrelativistisches) nichtlokales Austausch- und Korrelationsfunktional wurde von Langreth u. Mehl (1981) vorgeschlagen, bislang aber nur an atomaren Systemen getestet.

Bei den Endzustandsbändern ist zunächst die experimentelle Situation noch widersprüchlich, jedoch weiß man, daß Selbstenergiekorrekturen sicherlich eine Rolle spielen (Grimvall (1970), Janak u. a. (1975), Schreiber (1981)).

Abbildung 1: RMAPW-Bandstruktur Au (Valenzbänder) auf hochsymmetrischen Richtungen in mRy,  $E_{Vac} = 0$ ,  $E_{F(Start-RMAPW)} = -623$  [bzw.  $E_{F(SC-RMAPW)} = -607$ ] ist die durchgezogene Gerade.

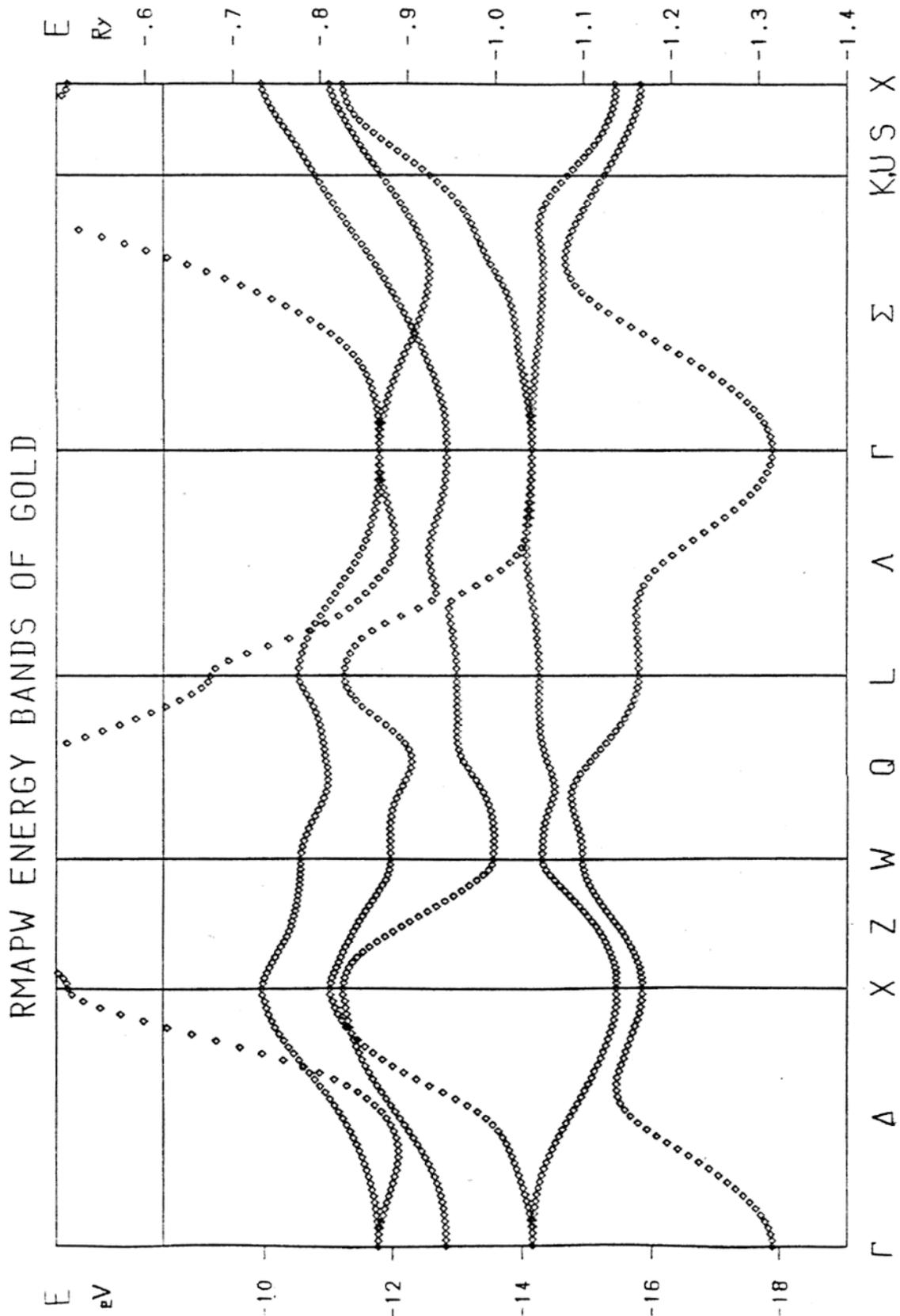


Abbildung 2: RMAPW-Bandstruktur Au (Valenz- und Leitungsbänder) auf hochsymmetrischen Richtungen im mRy,  $E_{Vac} = 0$ ,  $E_{F(Start-RMAPW)} = -623$  [bzw.  $E_{F(SC-RMAPW)} = -607$ ] ist die durchgezogene Gerade.

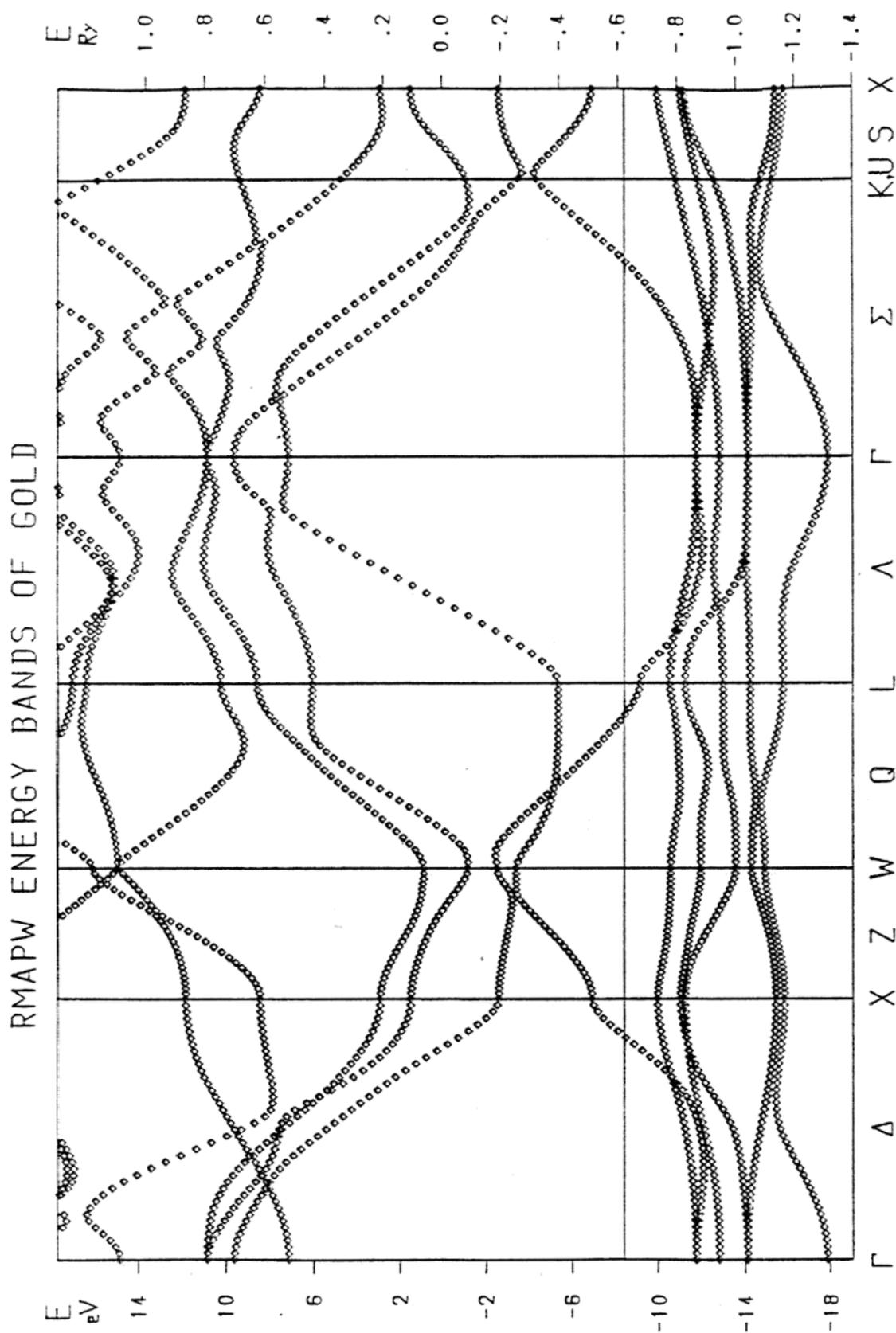


Tabelle 1: Energieeigenwerte in mRy bei Gold:  $E_{Vac} = 0$ ,  $E_{F(SC-RMAPW)} = -607$ .  
Das Experiment bei  $\Gamma$  ist ARPES von Mills u. a. (1980).

am BZ-Punkt  $\Gamma$ :

RMAPW:	-692	-418	-320	-243	1145	1327		
SC-RMAPW:	-731	-417	-330	-236	1205	1421		
Exp.	—	-434	-327	-261	—	—		

am BZ-Punkt  $X$ :

RMAPW:	-542	-512	-202	-187	-109	111	429	729	833
SC-RMAPW:	-535	-532	-178	-160	-86	42	424	685	798

am BZ-Punkt  $W$ :

RMAPW:	-474	-429	-373	-256	-153	369	435	534	685
SC-RMAPW:	-459	-435	-391	-253	-129	332	400	497	774

am BZ-Punkt  $L$ :

RMAPW:	-538	-425	-332	-204	-151	-50	226	1063	1250
SC-RMAPW:	-573	-423	-336	-182	-130	-51	222	1243	1275

an den BZ-Punkten  $K$ , bzw.  $U$ :

RMAPW:	-500	-458	-302	-246	-171	301	363	542	968
SC-RMAPW:	-507	-455	-309	-233	-155	264	329	580	941

Tabelle 2: Lage des obersten besetzten d-Bandes  
und Breite der d-Bänder in mRy bei Gold:

$$E_{Vac} = 607, \quad E_{F(SC-RMAPW)} = 0.$$

Das Experiment bei  $\Gamma$  ist ARPES von Mills u. a. (1980).

	Exp.	RMAPW	SC-RMAPW	SC-RAPW	SC-RLRC
$\Gamma$ : Lage	-261	-243	-236	-233	-249
$\Gamma$ : Breite	173	175	181	175	174
$X$ : Lage		-109	-86	-86	-126
$X$ : Breite		433	449	464	409
$W$ : Lage		-153	-129		
$W$ : Breite		321	330		
$L$ : Lage		-151	-130	-130	-168
$L$ : Breite		387	443	435	357
$K, U$ : Lage		-171	-155		
$K, U$ : Breite		329	352		

## 6.2 Energieeigenwerte der Rümpfe

Da die relativistischen Korrekturen zum Austauschfunktional nach MacDonald u. Vosko (1979) bei hoher Elektronendichte repulsiven Charakter haben, erwartet man eine deutliche Energieanhebung der tiefen Rümpfe. Tabelle 6 bestätigt diese Vermutung. Die Spalte Exp. bezieht sich auf XPS (bzw. ESCA) Experimente und wurde Bearden u. Burr (1967) und Sevier (1972) entnommen. Dabei wurde als Austrittsarbeit von Gold 0.4 Ry angenommen, siehe Hölzl u. Schulte (1979).

Der Vergleich von SC-RMAPW mit SC-RAPW zeigt, mit Ausnahme von 1s, eine sehr gute Übereinstimmung (Differenzen kleiner gleich 20 mRy). Auch die 2 Ry Differenz bei 1s bedeuten nur 0.3%. Dies kann man als eine weitere Rechtfertigung des WMT-Modells ansehen, da die störungstheoretische Behandlung von Winkelanteilen im Potential innerhalb der MT-Kugel bei der SC-RAPW-Rechnung keine relevanten Effekte

verursacht.

Tabelle 6 entnimmt man aber auch, daß das Startpotential (RMAPW) wesentlich besser mit den Experimenten übereinzustimmen scheint, als die SC-RMAPW- und SC-RAPW-Rechnungen. Dem ist entgegenzuhalten, daß bei den 3 theoretischen Rechnungen, im Gegensatz zu den XPS Experimenten, Einteilchenzustände des idealen Kristalls betrachtet werden, die keine Korrekturen für die Wechselwirkung mit dem tiefliegenden Loch berücksichtigen. Insofern ist der Vergleich mit dem Experiment hier nur von beschränkter Aussagekraft.

Tabelle 3: Rumpfergien von Gold ( $E_F - E$ ) in Ry

Schale	Exp.	RMAPW	SC-RMAPW	SC-RAPW
$1s_{\frac{1}{2}}$	5932.4	5953.2	5885.4	5883.4
$2s_{\frac{1}{2}}$	1054.5	1053.7	1038.7	1038.8
$2p_{\frac{1}{2}}$	1009.0	1012.1	996.6	996.6
$2p_{\frac{3}{2}}$	875.6	875.72	863.53	863.51
$3s_{\frac{1}{2}}$	251.3	249.65	245.10	245.10
$3p_{\frac{1}{2}}$	231.0	230.65	226.11	226.06
$3p_{\frac{3}{2}}$	201.2	200.43	196.70	196.70
$3d_{\frac{3}{2}}$	168.0	168.59	165.05	165.03
$3d_{\frac{5}{2}}$	161.7	162.05	158.69	158.67
$4s_{\frac{1}{2}}$	55.37	54.47	52.98	52.99
$4p_{\frac{1}{2}}$	46.91	46.27	44.86	44.88
$4p_{\frac{3}{2}}$	39.69	38.98	37.79	37.81
$4d_{\frac{3}{2}}$	25.47	25.46	24.46	24.48
$4d_{\frac{5}{2}}$	24.14	24.07	23.14	23.16
$4f_{\frac{5}{2}}$	6.05	6.616	5.963	5.984
$4f_{\frac{7}{2}}$	5.78	6.319	5.683	5.703
$5s_{\frac{1}{2}}$	7.52	7.952	7.722	7.739
$5p_{\frac{1}{2}}$	4.87	5.241	5.062	5.089
$5p_{\frac{3}{2}}$	3.91	3.953	3.823	3.871

### 6.3 Anisotropie der Fermifläche

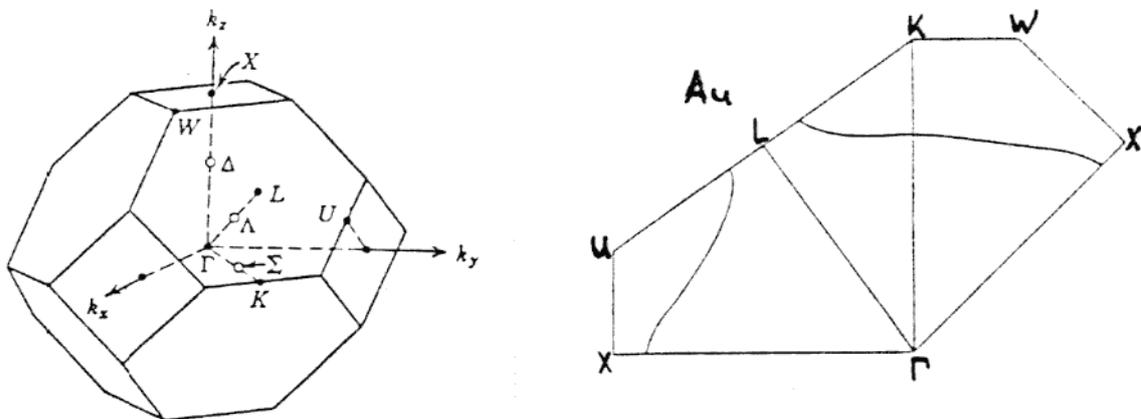
Die relativ gute Beschreibung der Fermifläche darf als ein Erfolg sowohl der RMAPW-Methode als auch des (parameterfreien!) relativistischen Austausch- und Korrelationsfunktionals nach MacDonald u. Vosko (1979) angesehen werden. Tabelle 7 gibt ausgezeichnete Radiusvektoren an, und zwar in Einheiten des Fermikugelradius freier Elektronen. Dieser ist bei Gold in atomaren Einheiten  $k_F^0 = 0.6393$ , bzw in cgs-Einheiten  $p_F^0 = 1.2741 * 10^{-19}$  gcm/s.

$k_F^{100}$  bezeichnet die Länge des Radiusvektors auf  $\overline{\Gamma X}$ ,  $k_F^{110}$  die Länge des Radiusvektors auf  $\overline{\Gamma K}$ ,  $k_F^N$  die Länge des Radiusvektors auf  $\overline{LK}$ , d.h. auf der Oberfläche der BZ (zur Geometrie siehe auch Bild 3, entnommen aus MacDonald u. a. (1982)). Die experimentellen Werte stammen aus de Haas-van Alphen Messungen von Coleridge u. Templeton (1972) und Coleridge u. Templeton (1982), Exp. 1, und Halse (1969), Exp. 2, und gehören zu den am besten verifizierten Zahlen über Gold von der experimentellen Seite her. Das Startpotential liefert schon ziemlich vernünftige Ergebnisse, bis auf den zu kleinen Halsradius als Folge des zu kleinen „L-gap“ in der Bandstruktur. Das selbstkonsistente Potential des Autors liefert  $k_F^{110}$  exakt, dagegen  $k_F^{100}$  zu groß und den Hals zu klein. Eine Suche nach möglichen Ursachen für diesen zu kleinen Hals führte zu drei weiteren vollen SC-Zyklen mit verfeinertem  $\vec{k}$ -Raum Integrationsraster (28 spezielle Punkte in BZ/48.) und ergab einen sehr vernünftigen Halsradius, der hier in Klammern angegeben ist (siehe den Vorbehalt bei der Diskussion des „L-gap“ unter Abschnitt 6.1). Die SC-RASW-Rechnung liefert einen guten Hals bei  $\alpha = 0.8$ , was aber in Widerspruch steht mit der neuen SC-RLRC-Rechnung, die bei  $\alpha = 0.85$  (und dem extrem aufwendigen  $\vec{k}$ -Raum Integrationsraster von 525 Punkten in BZ/48.) einen 36% zu kleinen Hals fand.

Man sieht hier ein Dilemma des gegenwärtigen Standes der Kunst relativistischer Bandstrukturrechnungen: gute Ansatzfunktionen (z.B. RMAPW) sind sehr zeitaufwendig und erlauben daher keine sehr feinen  $\vec{k}$ -Raum Integrationsnetze - einfache Ansatzfunktionen (z.B. RASW, RLRC, RLMTO) sind zwar schnell, erlauben feine  $\vec{k}$ -Raum Integrationsnetze, sind aber von den „wahren Wellenfunktionen“ weit entfernt.

Tabelle 4: Anisotropie der Fermifläche von Gold

	$k_F^{100}/k_F^0$	$k_F^{110}/k_F^0$	$k_F^N/k_F^0$
Exp. 1: Coleridge u. Templeton (1982)	1.123	0.942	0.179
Exp. 2: Halse (1969)	1.1306	0.9424	—
RMAPW	1.091	0.953	0.152
SC-RMAPW (10 $\vec{k}$ -Punkte)	1.164	0.942	0.142
SC-RMAPW (28 $\vec{k}$ -Punkte)			(0.173)
SC-RAPW	1.142	0.950	0.174
SC-RASW, $\alpha = 1.0$	1.077	—	0.100
SC-RASW, $\alpha = 0.9$	1.099	—	0.149
SC-RASW, $\alpha = 0.8$	1.122	—	0.176
SC-RASW, $\alpha = 2/3$	1.166	—	0.200
SC-RLRC, $\alpha = 0.85$	1.081	0.949	0.115

Abbildung 3: zur Geometrie der Fermifläche bei Gold (fcc)  
[Quelle: MacDonald u. a. (1982)]

## 6.4 Zustandsdichte

Bild 4 zeigt die Zustandsdichte der besetzten Bänder von Gold, die gestrichelte Linie für das Startpotential, die durchgezogene Linie für das selbstkonsistente Potential. Man sieht, wie schon in Abschnitt 6.1 festgestellt wurde, daß der Selbstkonsistenzprozeß mit dem verwendeten Austausch- und Korrelationsfunktional zu einer energetischen Absenkung der sp-Bänder und des tiefsten d-Bandes, aber zu einer leichten Anhebung der mittleren d-Bänder und einer deutlichen Anhebung des obersten d-Bandes führt.

Experimentell zugänglich ist der Wert der Zustandsdichte an der Fermifläche aus Messungen der elektronischen spezifischen Wärme. Es ist üblich die folgende Größe zu betrachten:

$$\gamma/\gamma_0 = N(E_F)/N_0(E_F) , \quad (6.4.1)$$

wobei der Index 0 das freie Elektronengas bedeute:

$$N_0(E_F) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot (E_F)^{\frac{1}{2}} = 3.6698 \quad \text{in a.u. für Gold} . \quad (6.4.2)$$

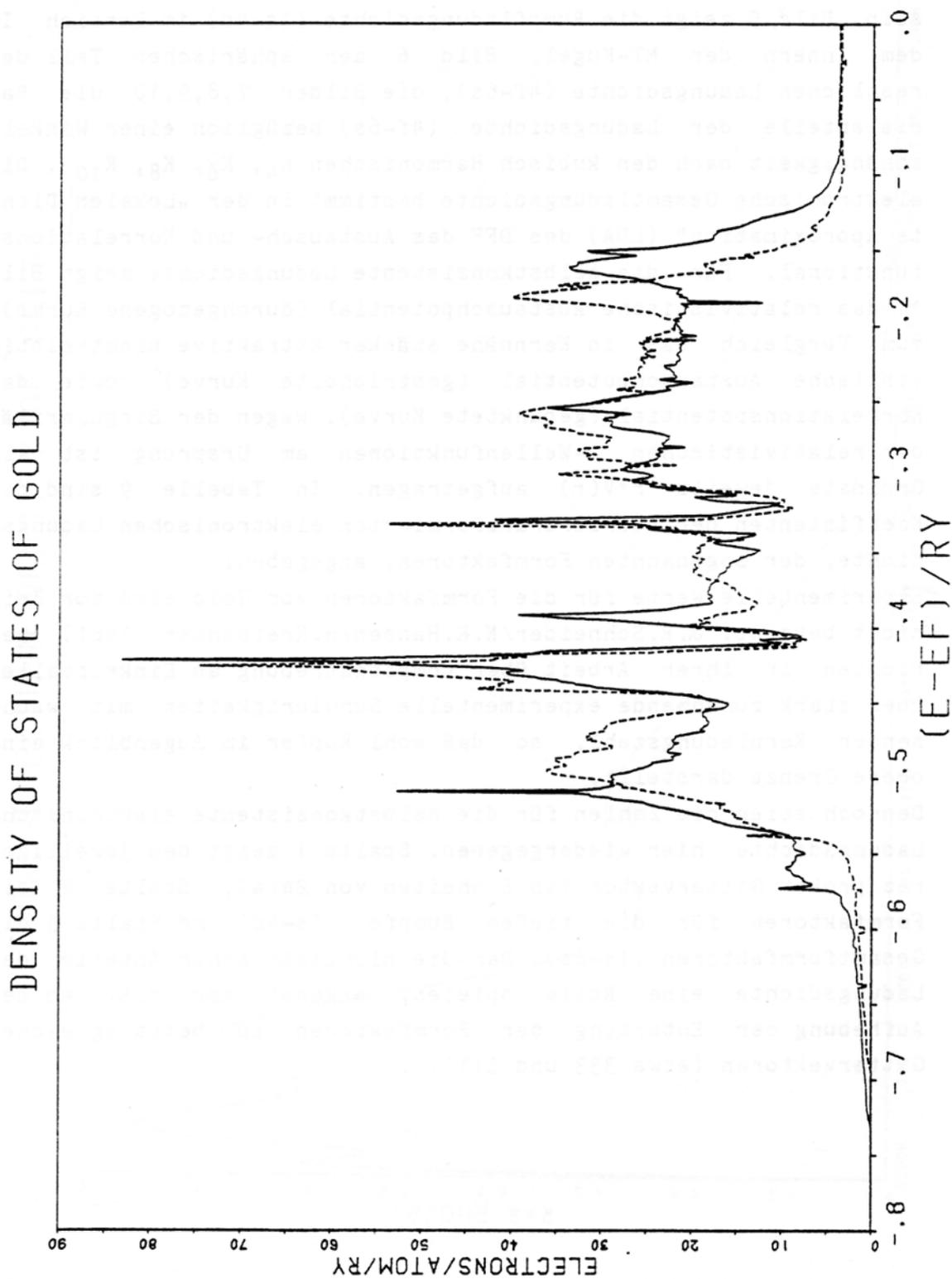
Will man die sehr genauen Messungen von Martin (1968) und Martin (1973) mit der Theorie vergleichen, so muß man die Experimente noch um Beiträge der Elektron-Phonon Wechselwirkung korrigieren. Der diesbezügliche „Phonon-enhancement“ Faktor wurde für Gold zu  $1.14 \pm 0.05$  abgeschätzt (siehe Grimvall (1976)). Die Fehlerangaben in Tabelle 8 beziehen sich auf die Unsicherheit dieses Faktors. Unberücksichtigt bleiben Beiträge der Elektron-Elektron Wechselwirkung, die nicht im Quasiteilchen Konzept beschrieben werden können.

Das Startpotential (RMAPW) schneidet am besten ab. Weiter fällt auf, daß SC-RLRC mit  $\alpha = 0.85$  nicht zwischen den SC-RASW Werten mit  $\alpha = 0.8$  und  $\alpha = 0.9$  liegt. Offensichtlich spielen hier Unterschiede in den Verfahren eine bedeutende Rolle. Für SC-RMAPW und SC-RAPW kann man sagen, daß die energetische Anhebung des obersten besetzten d-Bandes wohl die Ursache für die leicht zu großen Werte von  $N(E_F)$  sind.

Tabelle 5:  $\gamma/\gamma_0 = N(E_F)/N_0(E_F)$  von Gold

Martin (1968)	0.954 $\pm$ 0.046
Martin (1973)	0.953 $\pm$ 0.042
RMAPW	0.986
SC-RMAPW (10 $\vec{k}$ -Punkte)	1.048
SC-RAPW	1.052
SC-RAPW, $\alpha = 1.0$	0.561
SC-RASW, $\alpha = 0.9$	0.600
SC-RASW, $\alpha = 0.8$	0.821
SC-RASW, $\alpha = 2/3$	1.071
SC-RLRC, $\alpha = 0.85$	0.988

Abbildung 4: RMAPW-Zustandsdichte von Gold  
gestrichelt: Startpotential,  
durchgezogen: SC-Potential.



## 6.5 Formfaktoren und Ladungsdichten

Gemäß dem Dichte Funktional Formalismus (DFF) sollte die Elektronendichte als die Basisvariable, neben der Gesamtenergie, die best fundierte Größe der selbstkonsistenten Bandstrukturrechnung sein. Bild 5 zeigt die Rumpfladungsdichte (1s-4d) im Bereich I, dem Innern der MT-Kugel. Bild 6 zeigt den spärlichen Teil der restlichen Ladungsdichte (4f-6s), die Bilder 7, 8, 9, 10 die Radialanteile der Ladungsdichte (4f-6s) bezüglich einer Winkelabhängigkeit nach den kubisch Harmonischen  $K_4$ ,  $K_6$ ,  $K_8$ ,  $K_{10}$ . Die elektronische Gesamtladungsdichte bestimmt in der „Lokalen Dichte Approximation“ (LDA) des DFF das Austausch- und Korrelationsfunktional. Für die selbstkonsistente Ladungsdichte zeigt Bild 11 das relativistische Austauschpotential (durchgezogene Kurve), zum Vergleich das in Kernnähe stärker attraktive nichtrelativistische Austauschpotential (gestrichelte Kurve), sowie das Korrelationspotential (gepunktete Kurve). Wegen der Singularität der relativistischen s-Wellenfunktionen am Ursprung ist als Ordinate jeweils  $r \cdot V(r)$  aufgetragen. In Tabelle 9 sind die Koeffizienten der fouriertransformierten elektronischen Ladungsdichte, der sogenannten Formfaktoren, angegeben.

Experimentelle Werte für die Formfaktoren von Gold sind zur Zeit nicht bekannt. Schneider u. a. (1981) berichten in ihrer Arbeit über Comptonstreuung an Einkristallen über stark zunehmende experimentelle Schwierigkeiten mit wachsender Kernladungszahl, so daß wohl Kupfer im Augenblick eine obere Grenze darstellt.

Dennoch seien die Zahlen für die selbstkonsistente elektronische Ladungsdichte hier wiedergegeben. Spalte 1 zeigt den jeweiligen reziproken Gittervektor (in Einheiten von  $2\pi/a$ ), Spalte 2 die Formfaktoren für die tiefen Rumpfe (1s-4d) und Spalte 3 die Gesamtformfaktoren (1s-6s). Daß die nichtsphärischen Anteile der Ladungsdichte eine Rolle spielen, erkennt man z.B. an der Aufhebung der Entartung der Formfaktoren zu beitragsgleichen Gittervektoren (etwa 333 und 511).

Abbildung 5: SC-RMAPW Rumpfladungsdichte (1s-4d) von Gold

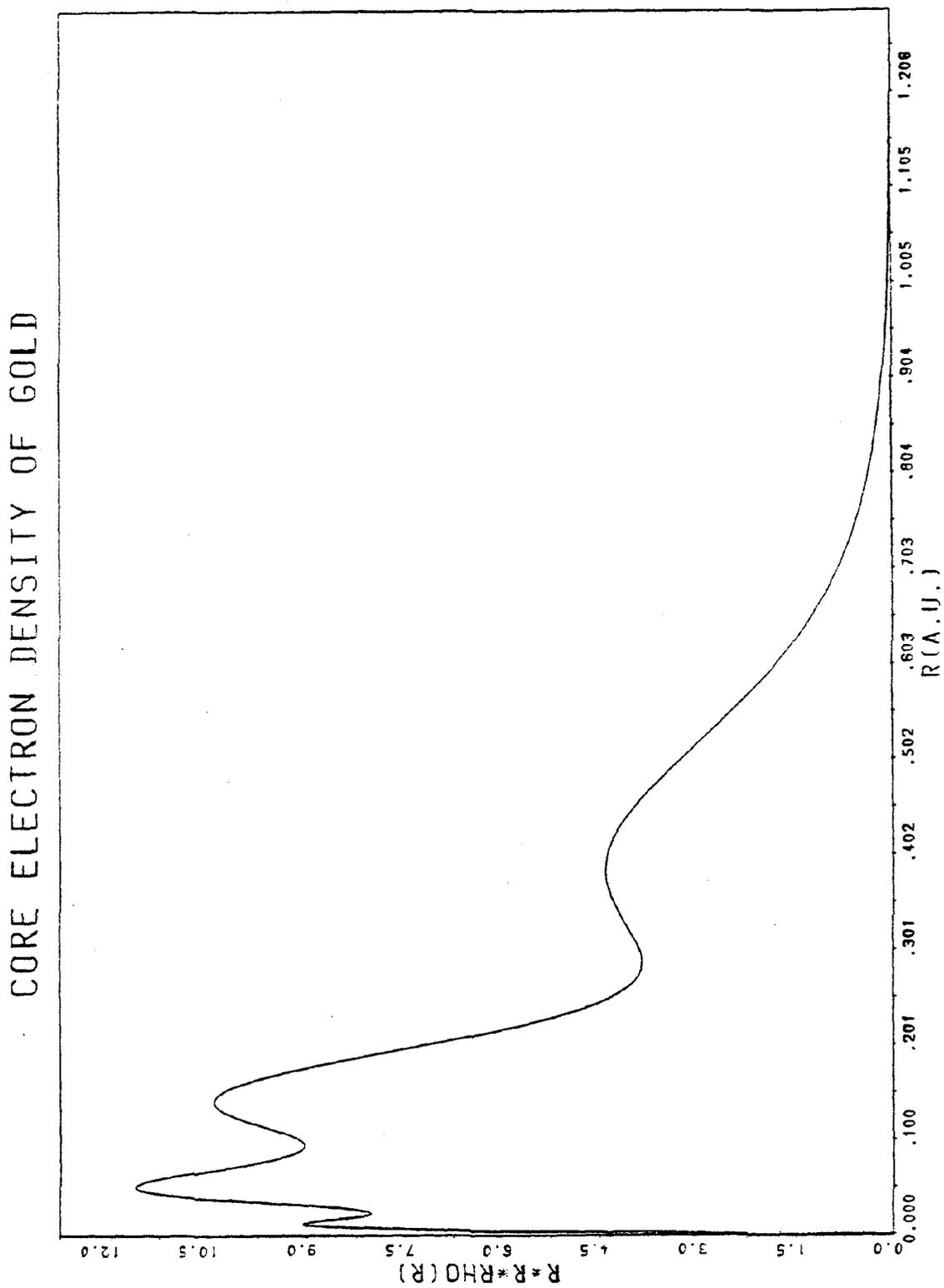


Abbildung 6: SC-RMAPW Sphärischer Teil der Ladungsdichte (4f-6s) von Gold

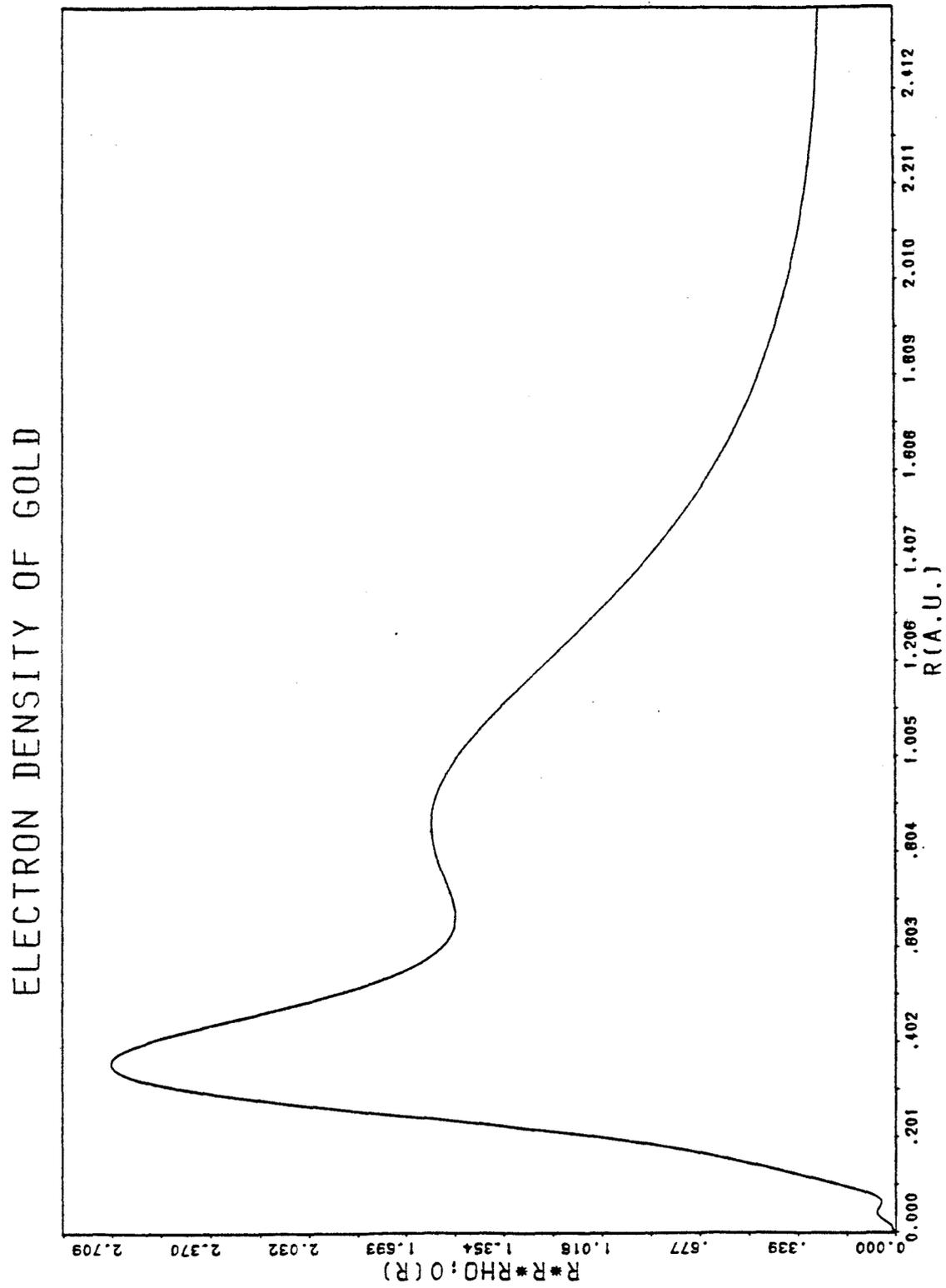


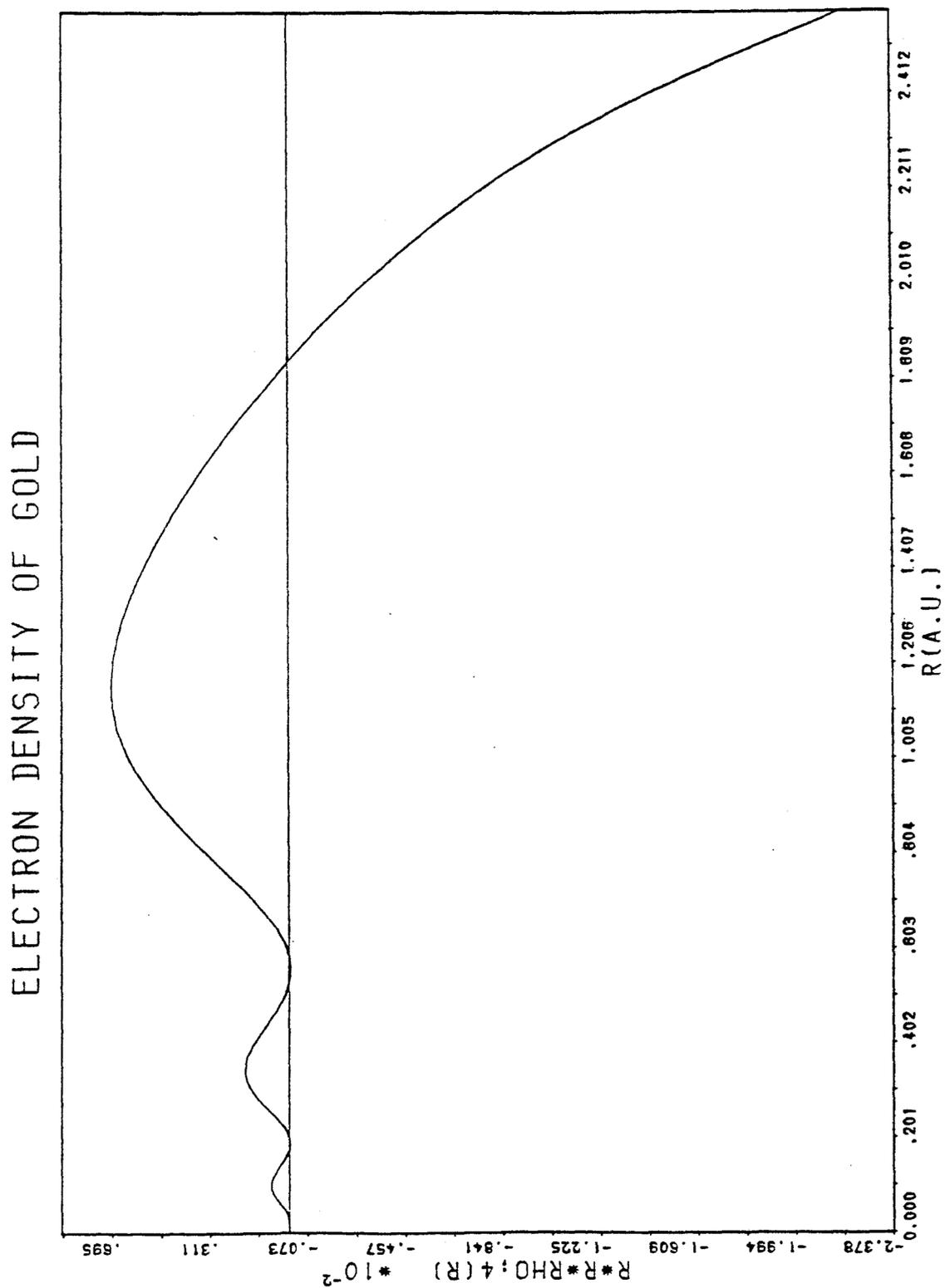
Abbildung 7: SC-RMAPW Radialanteil der  $K_4$  Ladungsdichte (4f-6s) von Gold

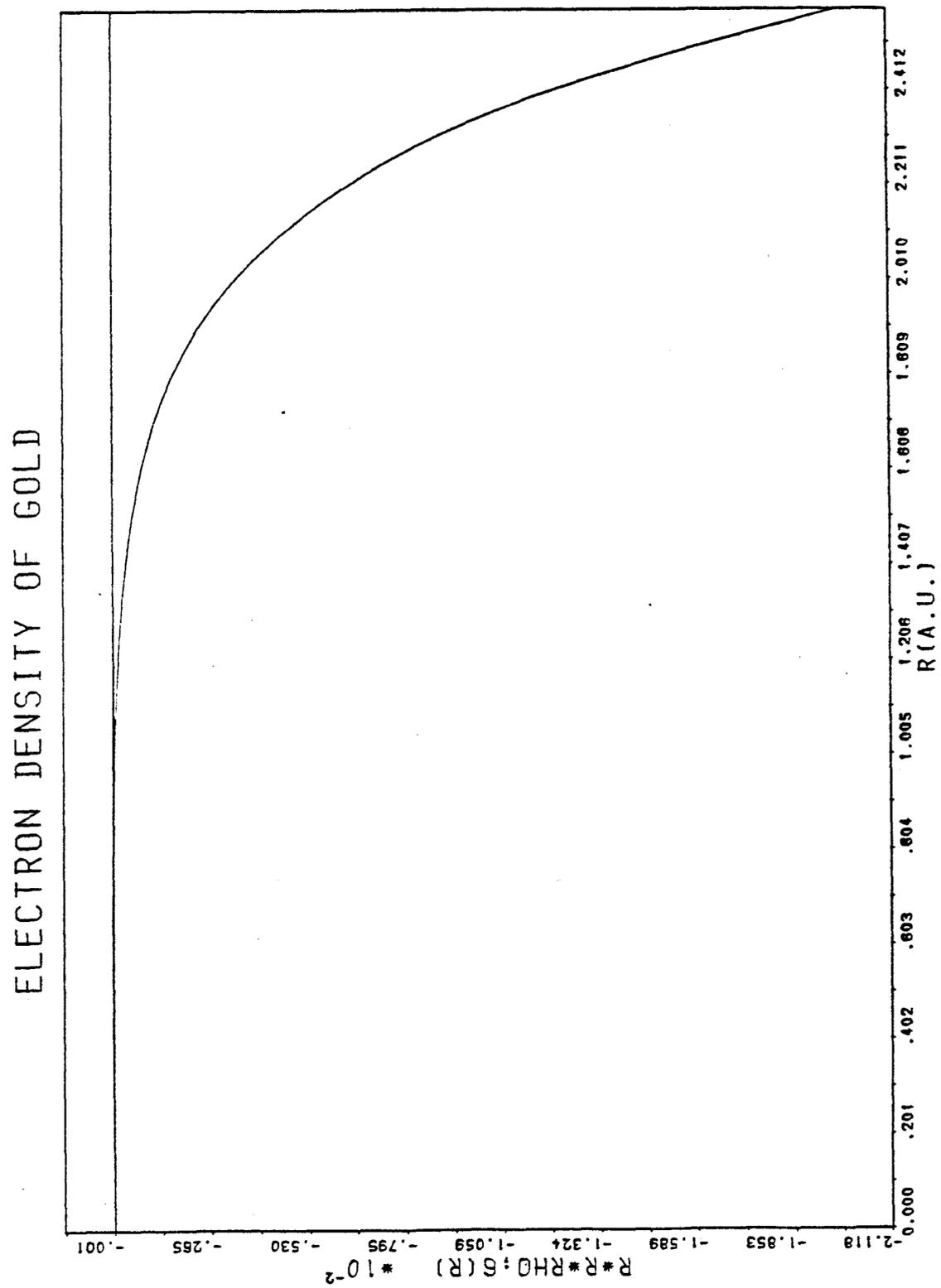
Abbildung 8: SC-RMAPW Radialanteil der  $K_6$  Ladungsdichte (4f-6s) von Gold

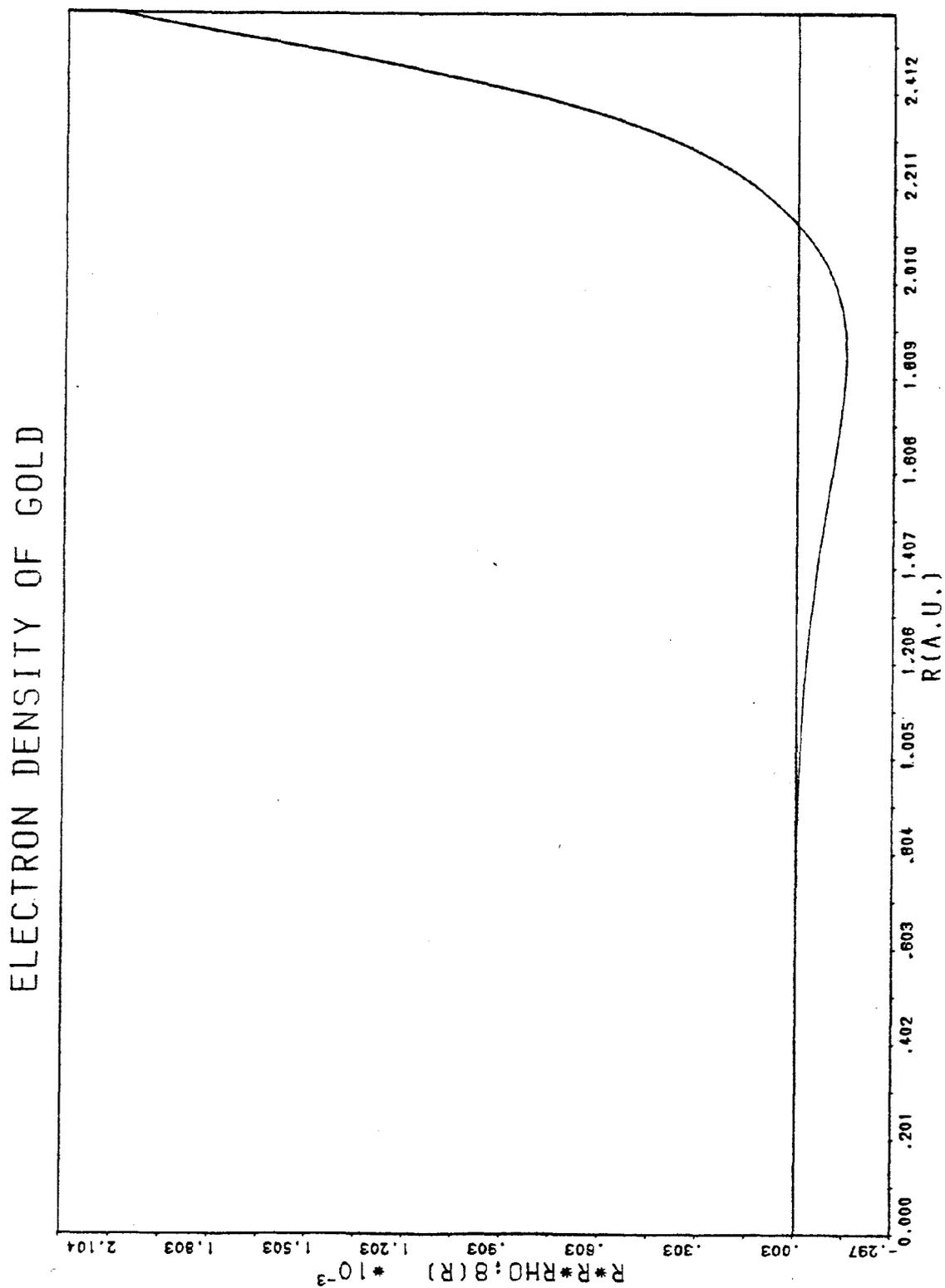
Abbildung 9: SC-RMAPW Radialanteil der  $K_8$  Ladungsdichte (4f-6s) von Gold

Abbildung 10: SC-RMAPW Radialanteil der  $K_{10}$  Ladungsdichte (4f-6s) von Gold

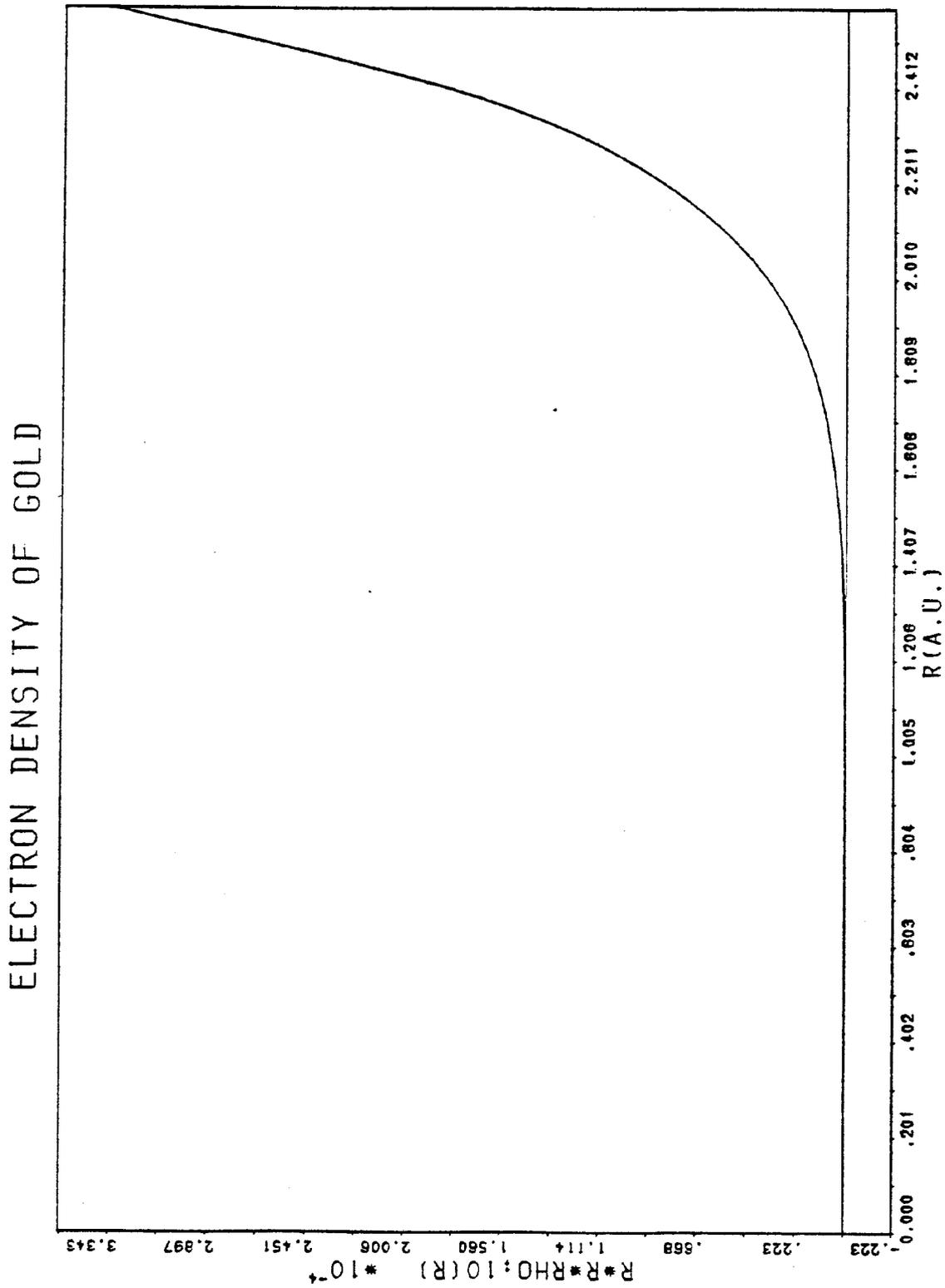


Abbildung 11: SC-RMAPW Austausch- und Korrelationspotential von Gold,  
gestrichelt: nichtrelativistischer Austausch,  
durchgezogen: relativistischer Austausch,  
gepunktet: Korrelation.

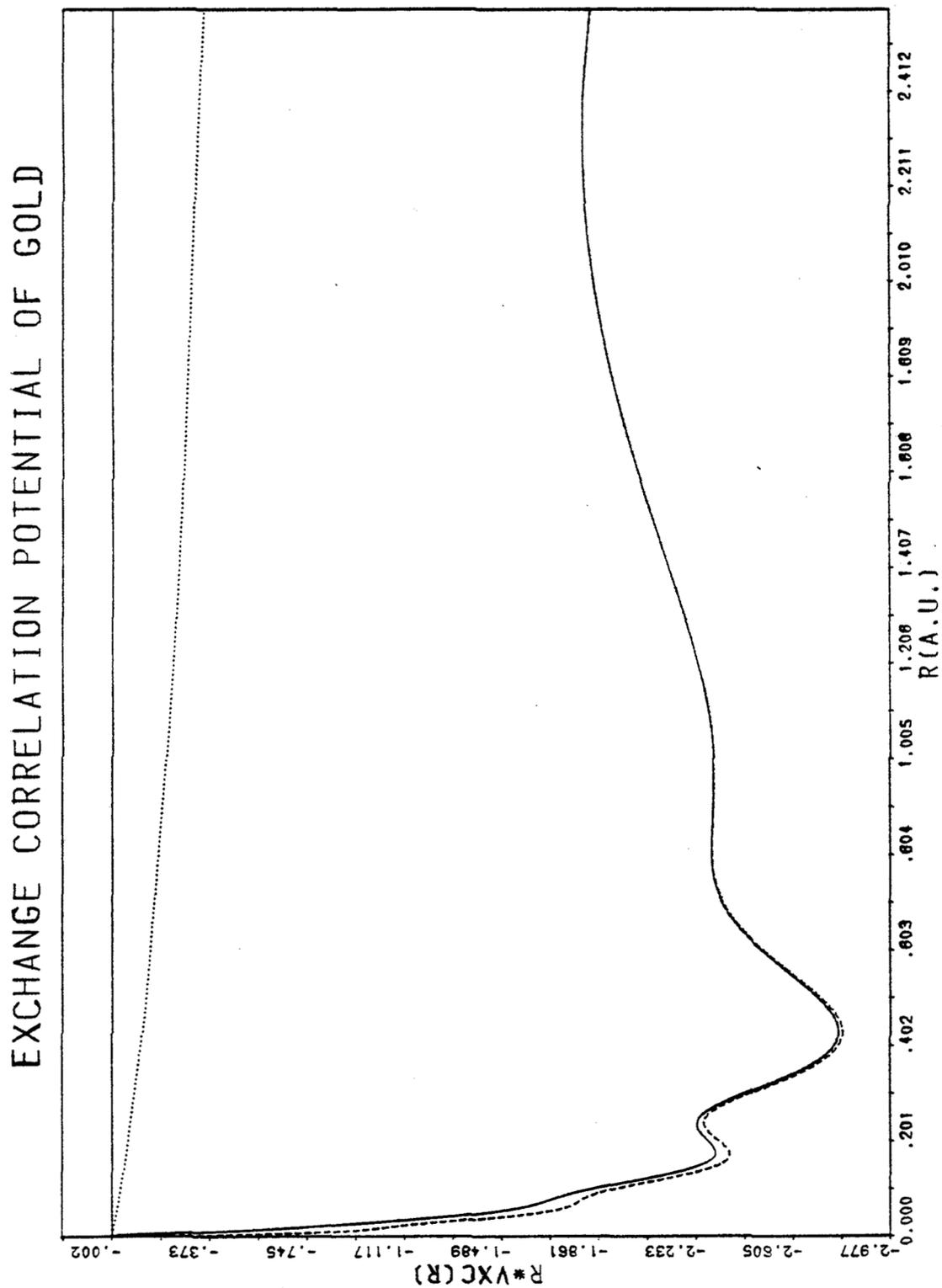


Tabelle 6: SC-RMAPW Formfaktoren von Gold

Rez. Gittervektoren	(1s-4d)	(1s-6s)
1 1 1	44.447	66.037
2 0 0	43.951	63.309
2 2 0	42.064	55.943
3 1 1	40.747	52.138
2 2 2	40.325	51.046
4 0 0	38.720	47.395
3 3 1	37.597	45.110
4 2 0	37.238	44.457
4 2 2	35.867	42.044
3 3 3	34.906	40.475
5 1 1	34.906	40.509
4 4 0	33.421	38.230
5 3 1	32.596	37.039
4 4 2	32.331	36.653
6 0 0	32.331	36.683
6 2 0	31.318	35.260
5 3 3	30.605	34.269
6 2 2	30.377	33.969
4 4 4	29.501	32.781
5 5 1	28.884	31.966
7 1 1	28.884	31.979
6 4 0	28.685	31.706
6 4 2	27.925	30.702
5 5 3	27.389	29.996
7 3 1	27.389	30.003
8 0 0	26.554	28.914



## 7 Anhang: Kubisch Harmonische

Es werden die kubisch Harmonischen nach Bross (1960) verwendet.

Seien  $\vartheta$  und  $\varphi$  die Polarkoordinaten von  $\vec{r}^0 := \vec{r}/r$  auf der Einheitskugel und  $z := \cos(\vartheta)$ .

$$\begin{aligned} K_0(\vec{r}^0) &:= \alpha_{0,0}P_0(z) = 1 , \\ K_4(\vec{r}^0) &:= \alpha_{4,0}P_4(z) + \alpha_{4,4}P_4^4(z) \cos(4\varphi) , \\ K_6(\vec{r}^0) &:= \alpha_{6,0}P_6(z) + \alpha_{6,4}P_6^4(z) \cos(4\varphi) , \\ K_8(\vec{r}^0) &:= \alpha_{8,0}P_8(z) + \alpha_{8,4}P_8^4(z) \cos(4\varphi) + \alpha_{8,8}P_8^8(z) \cos(8\varphi) , \\ K_{10}(\vec{r}^0) &:= \alpha_{10,0}P_{10}(z) + \alpha_{10,4}P_{10}^4(z) \cos(4\varphi) + \alpha_{10,8}P_{10}^8(z) \cos(8\varphi) , \end{aligned}$$

mit den Koeffizienten  $\alpha_{i,j}$ :  $\alpha_{0,0} = \alpha_{4,0} = \alpha_{6,0} = \alpha_{8,0} = \alpha_{10,0} = 1$  ,

$$\begin{aligned} \alpha_{4,4} &= 1/168 , & \alpha_{6,4} &= -1/360 , \\ \alpha_{8,4} &= 1/5940 , & \alpha_{8,8} &= 1/3991680 , \\ \alpha_{10,4} &= -1/5460 , & \alpha_{10,8} &= -1/23587200 . \end{aligned}$$

Die  $P_n$  , bzw.  $P_n^m$  sind die entsprechenden Legendre Polynome bzw. Legendre Funktionen (Abramowitz u. Stegun (1970), S.782):

$$\begin{aligned} P_0(z) &:= 1 , \\ P_4(z) &:= \frac{1}{8}(35z^4 - 30z^2 + 3) , \\ P_6(z) &:= \frac{1}{16}(231z^6 - 315z^4 + 105z^2 - 5) , \\ P_8(z) &:= \frac{1}{128}(6435z^8 - 12012z^6 + 6930z^4 - 1260z^2 + 35) , \\ P_{10}(z) &:= \frac{1}{256}(46189z^{10} - 109395z^8 + 90090z^6 - 30030z^4 + 3465z^2 - 63) , \\ P_4^4(z) &:= 105(1 - z^2)^2 , \\ P_6^4(z) &:= \frac{1}{2}(1 - z^2)^2(10395z^2 - 945) , \\ P_8^4(z) &:= \frac{1}{8}(1 - z^2)^2(675675z^4 - 270270z^2 + 10395) , \\ P_8^8(z) &:= 2027025(1 - z^2)^4 , \\ P_{10}^4(z) &:= \frac{1}{16}(1 - z^2)^2(14549535z^6 - 11486475z^4 + 2027025z^2 - 45045) , \\ P_{10}^8(z) &:= \frac{1}{2}(1 - z^2)^4(654729075z^2 - 34459425) . \end{aligned}$$

Diese kubisch Harmonischen sind unnormiert. Für die Normierungsfaktoren ergibt sich ungeschwierig:

$$\begin{aligned} N_n &= \frac{1}{4\pi} \int K_n(\vec{r}^0) K_n(\vec{r}^0) d\Omega \\ &= \sum_{m \geq 0} \frac{1}{2} (1 + \delta_{m,0}) (\alpha_{n,m})^2 \frac{(n+m)!}{(2n+1)(n-m)!}, \end{aligned} \quad (7.0.1)$$

also

$$N_1 = 1,$$

$$N_4 = 4/21,$$

$$N_6 = 8/13,$$

$$N_8 = 64/561,$$

$$N_{10} = 128/455.$$

## 8 Anhang: Anmerkung zum Abbruch der Fourierentwicklung

Beim MAPW- bzw RMAPW-Verfahren berücksichtigt man für jedes  $\vec{k} \in \text{BZ}$  alle Gittervektoren mit

$$|\vec{k} + \vec{K}^i|^2 \leq q_{max}^2, \quad (8.0.1)$$

d.h. bezüglich jedes  $\vec{k} \in \text{BZ}$  rechnet man mit abgeschlossenen Schalen. Der Vorteil ist, daß unter der Punktgruppe äquivalente  $\vec{k}$ -Punkte die gleichen Abbruchfehler aufweisen, d.h. also zu gleichen Energieeigenwerten und Wellenfunktionen führen.

Bis zu welchen Schalen von reziproken Gittervektoren muß man dann bei der Berechnung der Elektronendichte gehen?

Mit

$$|\vec{k} + \vec{K}^i|^2 \leq q_{max}^2 \quad \text{und} \quad |\vec{k} + \vec{K}^j|^2 \leq q_{max}^2$$

gilt

$$|\vec{K}^i - \vec{K}^j|^2 \leq (2q_{max})^2. \quad (8.0.2)$$

BEWEIS. Mit der Parallelogramm Gleichung

$$\|f + g\|^2 + \|f - g\|^2 = 2(\|f\|^2 + \|g\|^2) \quad (8.0.3)$$

folgt:

$$\begin{aligned} |\vec{K}^i - \vec{K}^j|^2 &= |(\vec{k} + \vec{K}^i) - (\vec{k} + \vec{K}^j)|^2 \\ &= 2|\vec{k} + \vec{K}^i|^2 + 2|\vec{k} + \vec{K}^j|^2 - |(\vec{k} + \vec{K}^i) + (\vec{k} + \vec{K}^j)|^2 \\ &\leq 4q_{max}^2 - |(\vec{k} + \vec{K}^i) + (\vec{k} + \vec{K}^j)|^2 \leq (2q_{max})^2. \quad \square \end{aligned}$$



## 9 Literaturverzeichnis

[Abramowitz u. Stegun 1970]

ABRAMOWITZ, M. ; STEGUN, I. A.: *Handbook of Mathematical Functions*. 7.Ed. Dover Publications Inc., New York, USA, 1970

[Andersen 1971]

ANDERSEN, O. K. ; MARCUS, P. M. (Hrsg.) ; JANAK, J. F. (Hrsg.) ; WILLIAMS, A. R. (Hrsg.): *Computational Methods in Band Theory*. Plenum Press, New York, 1971

[Andersen 1975]

ANDERSEN, O. K.: In: *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975)

[Bearden u. Burr 1967]

BEARDEN, J. A. ; BURR, A. F.: In: *Rev. Mod. Phys.* 39, 125 (1967)

[Betz 1976]

BETZ, M. E.: *Diplomarbeit*, LMU München, Diplomarbeit, 1976

[Bross 1960]

BROSS, H.: In: *Z. Naturforschg.* 15a, 859 (1960)

[Bross 1964]

BROSS, H.: In: *Phys. Kond. Mat.* 3, 119 (1964)

[Bross 1968]

BROSS, H.: In: *Helv. Phys. Acta* 41, 717 (1968)

[Bross 1976]

BROSS, H.: In: *Verhandlungen der DPG, VI, 11, 621* (1976)

[Bross 1977]

BROSS, H.: In: *Z. Physik B* 28, 173 (1977)

[Bross 1978]

BROSS, H.: In: *J. Phys. F* 8, 2631 (1978)

[Bross 1980]

BROSS, H.: *persönliche Mitteilung*. 1980

[Bross 1981]

BROSS, H.: *persönliche Mitteilung*. 1981

[Bross u. a. 1970]

BROSS, H. ; BOHN, G. ; MEISTER, G. ; SCHUBÖ, W. ; STÖHR, H.: In: *Phys. Rev. B* 2, 3098 (1970)

- [Bross u. Hofmann 1969]  
BROSS, H. ; HOFMANN, I.: In: *Z. Physik* 229,123 (1969)
- [Burdick 1963]  
BURDICK, G. A.: In: *Phys. Rev* 129, 138 (1963)
- [Chadi u. Cohen 1973]  
CHADI, D. J. ; COHEN, M. L.: In: *Phys. Rev B.* 8, 5747 (1973)
- [Chen u. Segall 1976]  
CHEN, A. B. ; SEGALL, B.: In: *Sol. St. Comm.* 18, 149 (1976)
- [Christensen 1976]  
CHRISTENSEN, N. E.: In: *Phys. Rev. B* 13, 2698 (1976)
- [Christensen 1978a]  
CHRISTENSEN, N. E.: In: *J. Phys. F* 8, L51 (1978)
- [Christensen 1979]  
CHRISTENSEN, N. E.: In: *Phys. Rev. B* 20, 3205 (1979)
- [Christensen 1981a]  
CHRISTENSEN, N. E.: In: *Phys. Rev. B* 24, 2263 (1981)
- [Christensen 1981b]  
CHRISTENSEN, N. E.: In: *Sol. St. Comm.* 37, 57 (1981)
- [Christensen 1981c]  
CHRISTENSEN, N. E.: In: *Sol. St. Comm.* 38, 309 (1981)
- [Christensen u. Seraphin 1971]  
CHRISTENSEN, N. E. ; SERAPHIN, B. O.: In: *Phys.Rev. B* 4, 3321 (1971)
- [Coleridge u. Templeton 1972]  
COLERIDGE, P. T. ; TEMPLETON, I. M.: In: *J. Phys. F* 2, 643 (1972)
- [Coleridge u. Templeton 1982]  
COLERIDGE, P. T. ; TEMPLETON, I. M.: In: *Phys. Rev. B* 25, 7818 (1982)
- [Conolly u. Johnson 1970]  
CONOLLY, J. W. D. ; JOHNSON, K. H. Solid State and Molecular Theory Group,  
MIT Cambridge, MA., USA, 1970 (Semi-Annual Progress Report 72, 19)
- [Eckhardt u. a. 1984]  
ECKHARDT, H. ; FRITSCH, L. ; NOFFKE, J.: In: *J. Phys. F* 14, 97 (1984)
- [Elyashar u. Koelling 1976]  
ELYASHAR, N. ; KOELLING, D. D.: In: *Phys. Rev. B* 13, 5362 (1976)
- [Elyashar u. Koelling 1977]  
ELYASHAR, N. ; KOELLING, D. D.: In: *Phys. Rev. B* 15, 3620 (1977)
- [Fehlberg 1969]  
FEHLBERG, E.: In: *Computing* 4, 93 (1969)

- [Ferreira u. a. 1974]  
FERREIRA, L. G. ; FERREIRA, J. R. ; LIDA, D. ; AGOSTINHO, A.: In: *J. Phys. C* 7, 1076 (1974)
- [Fetter u. Walecka 1971]  
FETTER, A. L. ; WALECKA, J. D.: *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. McGraw Hill, New York, 1971
- [Feynman 1939]  
FEYNMAN, R. A.: In: *Phys. Rev.* 56, 340 (1939)
- [Gilat u. Raubenheimer 1966]  
GILAT, G. ; RAUBENHEIMER, L. J.: In: *Phys. Rev.* 144, 390 (1966)
- [Gmal 1983]  
GMAL, R.: *Diplomarbeit*, LMU München, Diplomarbeit, 1983
- [Grimvall 1970]  
GRIMVALL, G.: In: *Phys. Kondens. Mater.* 11, 279 (1970)
- [Grimvall 1976]  
GRIMVALL, G.: In: *Phys. Scr.* 14, 63 (1976)
- [Gunnarsson u. a. 1974]  
GUNNARSSON, O. ; LUNDQVIST, B. I. ; WILKINS, J. W.: In: *Phys. Rev. B* 10, 1319 (1974)
- [H. J. Monkhorst u. J. D. Pack 1976]  
H. J. MONKHORST ; J. D. PACK: In: *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976)
- [Halse 1969]  
HALSE, M. R.: In: *Phil. Trans. R. Soc.* 265, 507 (1969)
- [Hansson u. Flodström 1978]  
HANSSON, G. V. ; FLODSTRÖM, S. A.: In: *Phys. Rev. B* 18, 1572 (1978)
- [Hedin u. Lundqvist 1971]  
HEDIN, L. ; LUNDQVIST, B. I.: In: *J. Phys. C* 4, 2064 (1971)
- [Heimann u. a. 1979]  
HEIMANN, P. ; MIOSGA, H. ; NEDDERMEYER, H.: In: *Sol. St. Comm* 29, 463 (1979)
- [Heine 1963]  
HEINE, V.: In: *Proc. Phys. Soc.* 81, 300 (1963)
- [Hellmann 1937]  
HELLMANN, H.: *Einführung in die Quantenchemie*, S. 61. F. Deuticke, Leipzig, 1937
- [Herring 1937]  
HERRING, C.: In: *Phys. Rev.* 52, 361 (1937)
- [Hofmann 1968]  
HOFMANN, I.: *Diplomarbeit*, LMU München, Diplomarbeit, 1968
- [Hohenberg u. Kohn 1964]  
HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: In: *Phys. Rev.* 136, B864 (1964)

- [Hölzl u. Schulte 1979]  
HÖLZL, J. ; SCHULTE, F. K.: *Springer Tracts in Modern Physics*, 85, S. 86. Springer, New York, 1979
- [Janak u. a. 1975]  
JANAK, J. F. ; WILLIAMS, A. R. ; MORUZZI, V. L.: In: *Phys. Rev. B* 11, 1522 (1975)
- [Jepsen u. a. 1981]  
JEPSEN, O. ; GLÖTZEL, D. ; MACKINTOSH, A. R.: In: *Phys. Rev. B* 23, 2684 (1981)
- [John 1978]  
JOHN, F.: *Partial Differential Equations*. 3. ed. Springer, New York, 1978
- [Kaufmann 1975]  
KAUFMANN, L. C.: In: *ACM TOMS* 1 (3), 271 (1975)
- [Koelling 1981]  
KOELLING, D. D.: In: *Rep. Prog. Phys.* 44, 139 (1981)
- [Kohn 1959]  
KOHN, W.: In: *Phys. Rev.* 115, 809 (1959)
- [Kohn u. Sham 1965]  
KOHN, W. ; SHAM, L. J.: In: *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)
- [Kohn u. Vashishta 1980]  
*Kapitel zitiert nach Koelling, D. D. (1981).* In: KOHN, W. ; VASHISHTA, P.: *Physics of Solids and Liquids, Vol. 2, Theory of Inhomogeneous Electron Gas*. 1980
- [Kramers 1930]  
KRAMERS, H. A.: In: *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc.* 33, 959 (1930)
- [Kupratakuln 1970]  
KUPRATAKULN, S.: In: *J. Phys. F* 3, 109 (1970)
- [Langreth u. Mehl 1981]  
LANGRETH, D. C. ; MEHL, M. J.: In: *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981)
- [Lieberman u. a. 1965]  
LIBERMAN, D. ; WABER, J. T. ; CROMER, D. T.: In: *Phys. Rev.* 137, A27 (1965). – zitiert nach Christensen, N. E., Seraphin, B. O. (1971)
- [Loucks 1967]  
LOUCKS, T. L.: *Augmented Plane Wave Method*. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1967
- [MacDonald u. a. 1981]  
MACDONALD, A. H. ; DAAMS, J. M. ; VOSKO, S. H. ; KOELLING, D. D.: In: *Phys. Rev. B* 23, 6377 (1981)
- [MacDonald u. a. 1982]  
MACDONALD, A. H. ; DAAMS, J. M. ; VOSKO, S. H. ; KOELLING, D. D.: In: *Phys. Rev. B* 25, 713 (1982)

- [MacDonald u. Vosko 1979]  
 MACDONALD, A. H. ; VOSKO, S. H.: In: *J. Phys. C* 12, 2977 (1979)
- [Marcus u. Jepsen 1968]  
 MARCUS, P. M. ; JEPSEN, D. W.: In: *Phys. Rev. Lett.* 20, 925 (1968)
- [Martin 1968]  
 MARTIN, D. L.: In: *Phys. Rev.* 170, 650 (1968)
- [Martin 1973]  
 MARTIN, D. L.: In: *Phys. Rev B* 8, 5357 (1973)
- [Mattheis u. a. 1968]  
 In: MATTHEIS, L. F. ; WOOD, J. H. ; SWITENDICK, A. C.: *Methods in Computational Physics*. Academic Press, New York, 1968
- [Mills u. a. 1980]  
 MILLS, K. A. ; DAVIS, R. F. ; KEVAN, S. D. ; THORNTON, G. ; SHIRLEY, D. A.: In: *Phys. Rev. B* 22, 581 (1980)
- [Moler u. Stewart 1973]  
 MOLER, C. B. ; STEWART, G. W.: In: *SIAM J. Numer. Anal.* 10, 241 (1973)
- [Morse u. Feshbach 1953]  
 MORSE, P. M. ; FESHBACH, H.: *Methods of Theoretical Physics*. McGraw Hill, New York, 1953
- [Neddermeyer 1981]  
 NEDDERMEYER, H.: In: *Sol. St. Comm.* 40, 809 (1981)
- [Pendry 1976]  
 PENDRY, J. B.: In: *Surf Sci.* 57, 679-705 (1976)
- [Rajagopal 1978]  
 RAJAGOPAL, A. K.: In: *J. Phys. C* 11, L943 (1978)
- [Rajagopal u. Callaway 1973]  
 RAJAGOPAL, A. K. ; CALLAWAY, J.: In: *Phys. Rev. B* 7, 1912 (1973)
- [Ramana u. Rajagopal 1981]  
 RAMANA, M. V. ; RAJAGOPAL, A. K.: In: *J. Phys. C* 14, 4291 (1981)
- [Ramchandani 1970]  
 RAMCHANDANI, M. G.: In: *J. Phys. F* 3, 1 (1970)
- [Reinsch 1980]  
 REINSCH, C.: *persönliche Mitteilung*. 1980
- [Rose 1961]  
 ROSE, M. E.: *Relativistic Electron Theory*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961
- [Rosei u. a. 1980]  
 ROSEI, R. ; LÄSSER, R. ; SMITH, N. V. ; BENBOW, R. L.: In: *Sol. St. Comm.* 35, 979 (1980)

- [Roth-Seefried u. Bross 1977]  
ROTH-SEEFRIED, H. ; BROSS, H.: In: *Z. Phys. B* 26, 125 (1977)
- [Scharpf 1963]  
SCHARPF, D.: *Diplomarbeit*, TH Stuttgart, Diplomarbeit, 1963
- [Schneider u. a. 1981]  
SCHNEIDER, J. R. ; HANSEN, N. K. ; KRETSCHMER, H.: In: *Acta Crystallogr. A* 37, 711 (1981)
- [Schreiber 1981]  
SCHREIBER, M.: *Vielteilcheneffekte in der Bandstruktur von Alkalimetallen mit Anwendung auf Kalium*, LMU München, Diss., 1981
- [Schreiber 1982]  
SCHREIBER, M.: *persönliche Mitteilung*. 1982
- [Schreiber u. Bross 1983]  
SCHREIBER, M. ; BROSS, H.: In: *J.Phys. F* 13, 1895 (1983)
- [Sevier 1972]  
SEVIER, K. D.: *Low Energy Electron Spectrometry*. John Wiley and Sons, New York, 1972
- [Sham u. Kohn 1966]  
SHAM, L. J. ; KOHN, W.: In: *Phys. Rev.* 145, 561 (1966)
- [Slater 1951]  
SLATER, J. C.: In: *Phys. Rev* 81, 385 (1951)
- [Slater u. de Cicco 1963]  
SLATER, J. C. ; CICCIO, P. de: Quarterly Progress Report 50, 46 / Solid State and Molecular Theory Group, MIT, Cambridge, MA, USA. 1963. – Forschungsbericht
- [Smith u. a. 1974]  
SMITH, B. T. ; BOYLE, J. M. ; GARBOW, B. S. ; IKEBE, Y. ; KLEMA, V. C. ; MOLER, C. B.: *Matrix Eigensystem Routines - EISPACK Guide*. Springer, Berlin, 1974
- [Sommers u. Amar 1969]  
SOMMERS, C. B. ; AMAR, H.: In: *Phys. Rev.* 188, 1117 (1969)
- [Soven 1965]  
SOVEN, P.: In: *Phys. Rev.* 137, A1706 (1965)
- [Stoer 1972]  
STOER, J.: *Einführung in die Numerische Mathematik I*. Springer, Berlin, 1972
- [Stoer u. Bulirsch 1973]  
STOER, J. ; BULIRSCH, R.: *Einführung in die Numerische Mathematik II*. Springer, Berlin, 1973
- [Stöhr 1982]  
STÖHR, H.: *persönliche Mitteilung*. 1982

[Stolz 1974]

STOLZ, H.: *Einführung in die Vielelektronentheorie der Kristalle*. Akademie Verlag, Berlin, 1974

[Swirles 1935]

SWIRLES, B.: In: *Proc. Roy. Soc.* 151, 625 (1935)

[Szcepanek u. Glosser 1974]

SZCEPANEK, P. ; GLOSSER, R.: In: *Sol. St. Comm.* 15, 1425 (1974)

[Takeda 1980]

TAKEDA, T.: In: *J. Phys. F.* 10, 1135 (1980)

[Tinkham 1964]

TINKHAM, M.: *Group Theory and Quantum Mechanics*. McGraw Hill, New York, 1964

[Wachutka 1978]

WACHUTKA, G.: *Die Bestimmung von Einelektronenzuständen in Kristallen mit Oberfläche mittels APW- und RAPW-artiger Verfahren*, LMU München, Diplomarbeit, 1978

[Wachutka 1979]

WACHUTKA, G.: *persönliche Mitteilung*. 1979

[Wigner 1932]

WIGNER, E. P.: In: *Göttinger Nachrichten, Math.-Phys. Kl.* 546 (1932)

[Wilkinson 1965]

WILKINSON, J. H.: *The Algebraic Eigenvalue Problem*. Clarendon Press, Oxford, 1965

[Wilkinson u. Reinsch 1971]

WILKINSON, J. H. ; REINSCH, C.: *Handbook for Automatic Computation II*. Springer, Berlin, 1971



# A Nachträge im Jahr 2012

Diese Nachträge aus dem Jahr 2012, also 28 Jahre nach Fertigstellung der obigen Dissertation im Jahr 1984, stellen in Abschnitt A.1 einige Informationen aus dem Nachlaß der Arbeiten des Autors am Lehrstuhl Bross (LMU) während der Jahre 1978 bis Herbst 1984 zusammen. Darüberhinaus finden sich in Abschnitt A.2 einige Hinweise auf interessante Dissertationen neueren Datums am Lehrstuhl Bross, welche die hier behandelten Themen weitergeführt und vertieft haben.

## A.1 Nachträge zur Dissertation des Autors

### A.1.1 Hardware

Die endgültigen Selbstkonsistenz-Rechnungen dieser Dissertationsarbeit zur elektronischen Struktur von Gold wurden nach fünfjähriger Entwicklungsarbeit Anfang des Jahres 1984 auf dem Großrechner des Leibnitz-Rechenzentrums München durchgeführt. Dieser Großrechner war damals eine CDC Cyber 175 mit einer Leistung von 10 MIPS (Dhrystone-Benchmark), bzw. 4-7 MFLOPS (Whetstone-Benchmark), einem Arbeitsspeicher von 450 kWords mit je 60 bit (d.h. ca. 2.7 MB), und einem Anschaffungspreis von 18 MDM.

Zum Vergleich: der im Jahr 2011 auch schon wieder 5 alte PC des Autors nutzt ein MSI KT4 Ultra Motherboard mit einem AMD Athlon XP2200+ Prozessor mit 1.8 GHz Taktrate und 4982 MIPS, bzw. 2.4 GFLOPS, einen Arbeitsspeicher von 1.5 GB, und einem Anschaffungspreis (Motherboard + Prozessor) von 250 €.

Der Supercomputer HERMIT am Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart (HLRS), im wesentlichen eine Cray XE6, erreicht in der ersten Ausbaustufe von Nov. 2011: 1 PFLOPS (Peta-FLOP =  $10^3$  Tera-FLOPS =  $10^6$  Giga-FLOPS =  $10^9$  Mega-FLOPS =  $10^{15}$  FLOPS), bei einem Anschaffungspreis von 22.5 M€. Das System ist aus 3552 Knoten mit jeweils 32GB oder 64GB Hauptspeicher aufgebaut.

### A.1.2 Cu-Potential

Testrechnungen des RMAPW-Verfahrens erfolgten sowohl für das freie Elektronengas („Empty Lattice“, d.h. für den potentialfreien Fall), als auch für das seit Burdick (1963) wohlbekannte Muffin-Tin-Modell (MT) von Kupfer.

Tabelle 1: Potential von Cu nach Burdick (1963):  
 $-r_i V(r_i)$  an den Stützpunkten  $r_1 = 0.000 \cdot a_0$  bis  $r_{67} = 2.410 \cdot a_0$ ,  
 MT-Radius =  $r_{MT} = r_{67} = 2.410 \cdot a_0$ .

$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	
0	0.000 58.000	0.005 57.500	0.010 56.206	0.015 54.966	0.020 53.797	0.025 52.688	0.030 51.644	0.035 50.656	
8	0.040 49.720	0.050 47.970	0.060 46.358	0.070 44.849	0.080 43.420	0.090 42.060	0.100 40.755	0.120 38.333	
16	0.140 36.140	0.160 34.157	0.180 32.359	0.200 30.741	0.220 29.276	0.240 27.917	0.260 26.662	0.280 25.462	
24	0.300 24.264	0.340 22.186	0.350 21.723	0.380 20.470	0.400 19.660	0.420 18.851	0.450 17.678	0.460 17.308	
32	0.500 15.965	0.540 14.772	0.550 14.488	0.580 13.625	0.600 13.128	0.620 12.631	0.660 11.680	0.700 10.874	
40	0.780 9.408	0.800 9.099	0.860 8.252	0.900 7.782	0.940 7.312	1.000 6.749	1.020 6.567	1.100 5.963	
48	1.180 5.429	1.200 5.310	1.260 4.983	1.300 4.778	1.340 4.573	1.400 4.284	1.420 4.197	1.580 3.594	
56	1.600 3.533	1.740 3.183	1.800 3.066	1.900 2.874	2.000 2.724	2.060 2.635	2.200 2.468	2.220 2.446	
64	2.380 2.293	2.400 2.277	2.410 2.270	$r > r_{MT}$ :					
	$-rV(r) = 2.270, V(r) = -0.9419 \text{ Ry.}$								

Abbildung 1: RMAPW-Bandstruktur Cu (Valenzbänder) auf hochsymmetrischen Richtungen im mRy,  $E_{Vac} = 0$ ,  $E_F = -384$  ist die durchgezogene Gerade.

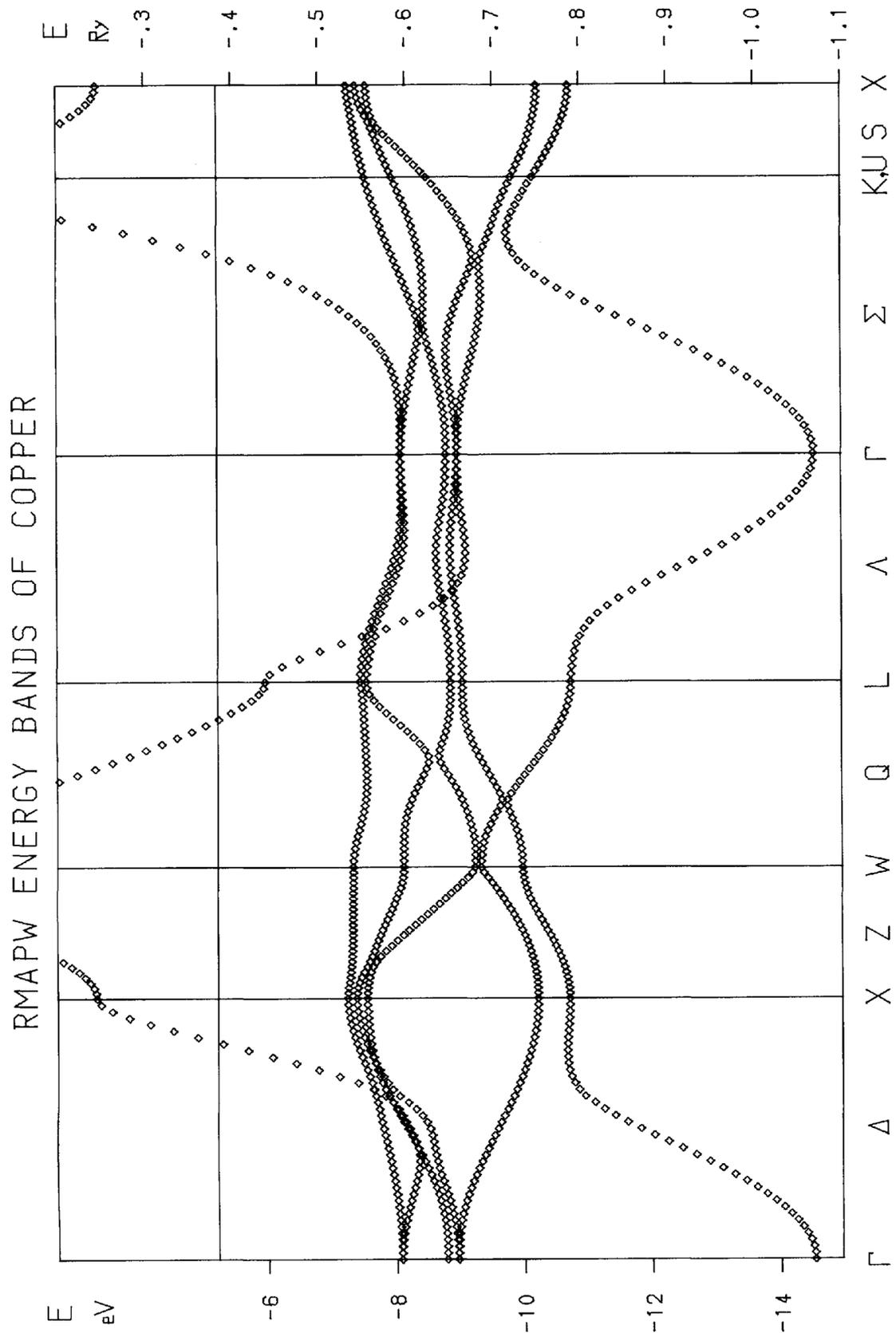
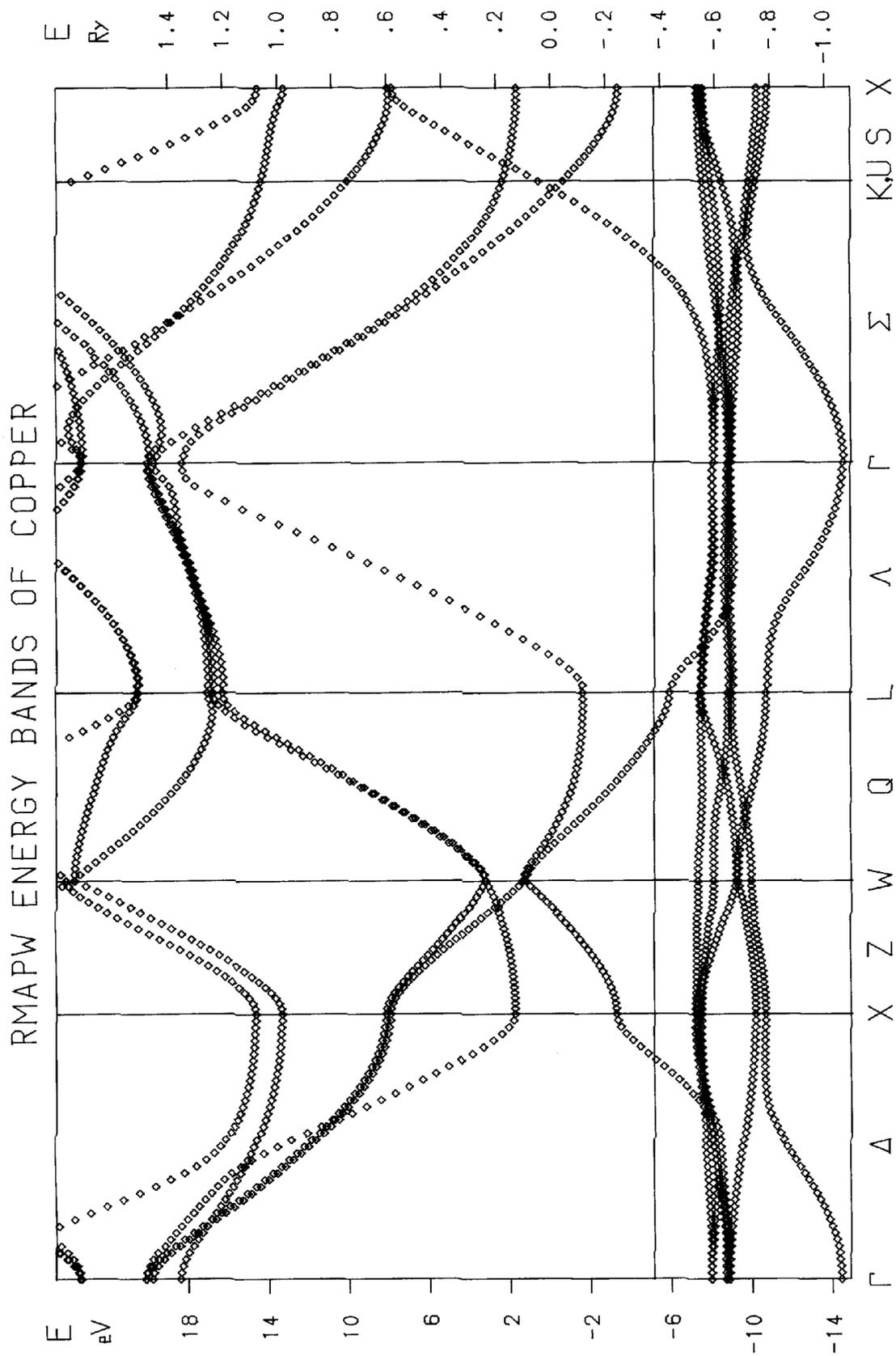


Abbildung 2: RMAPW-Bandstruktur Cu (Valenz- und Leitungsbänder)  
auf hochsymmetrischen Richtungen im mRy,  $E_{Vac} = 0$ ,  
 $E_F = -384$  ist die durchgezogene Gerade.



### A.1.3 Au-Potential

Das folgende Gold-Potential aus der Arbeit Christensen u. Seraphin (1971) erhielt der Autor freundlicherweise von N. E. Christensen. Die Daten von Christensen enthielten das Potential an 196 Stützstellen, die in der obigen Dissertation als Startpotential für den Selbstkonsistenz-Zyklus genutzt wurden. Da das Potential in der Arbeit des Autors aber für die weitere Verwendung in eine kontinuierliche Darstellung in Form einer Spline-Approximation umgewandelt wurde, soll hier die Wiedergabe des Christensen'schen Potentials auf die Hälfte der Stützstellen beschränkt werden - dies genügt völlig.

Tabelle 2: Potential von Au nach Christensen u. Seraphin (1971):  
 $-r_i^2 V(r_i)$  an den Stützpunkten  $r_i := \exp[-8.8 + (i - 1) \cdot 0.1] \cdot a_0$ ,  
 MT-Radius =  $r_{MT} = 2.5857 \cdot a_0$ .

$i$	1	2	3	4	5
0	0.23796451D-01	0.26296765D-01	0.29059497D-01	0.32112122D-01	0.35484982D-01
5	0.39211567D-01	0.43328853D-01	0.47877656D-01	0.52903005D-01	0.58454608D-01
10	0.64587299D-01	0.71361558D-01	0.78844088D-01	0.87108436D-01	0.96235679D-01
15	0.10631512D+00	0.11744519D+00	0.12973423D+00	0.14330152D+00	0.15827833D+00
20	0.17480898D+00	0.19305212D+00	0.21318199D+00	0.23538991D+00	0.25988580D+00
25	0.28689967D+00	0.31668343D+00	0.34951273D+00	0.38568889D+00	0.42554086D+00
30	0.46942730D+00	0.51773880D+00	0.57090000D+00	0.62937202D+00	0.69365466D+00
35	0.76428831D+00	0.84185639D+00	0.92698725D+00	0.10203558D+01	0.11226842D+01
40	0.12347444D+01	0.13573566D+01	0.14913888D+01	0.16377560D+01	0.17974160D+01
45	0.19713677D+01	0.21606460D+01	0.23663176D+01	0.25894749D+01	0.28312326D+01
50	0.30927140D+01	0.33750289D+01	0.36792341D+01	0.40062876D+01	0.43569967D+01
55	0.47319615D+01	0.51315661D+01	0.55559457D+01	0.60049437D+01	0.64780251D+01
60	0.69742687D+01	0.74922834D+01	0.80302493D+01	0.85860257D+01	0.91572548D+01
65	0.97408651D+01	0.10332546D+02	0.10926574D+02	0.11516198D+02	0.12093856D+02
70	0.12651353D+02	0.13179037D+02	0.13665674D+02	0.14100408D+02	0.14475801D+02
75	0.14784952D+02	0.15016123D+02	0.15154571D+02	0.15192065D+02	0.15130741D+02
80	0.14980988D+02	0.14752141D+02	0.14447756D+02	0.14067985D+02	0.13616979D+02
85	0.13097898D+02	0.12505999D+02	0.11827280D+02	0.11049560D+02	0.10172776D+02
90	0.92092905D+01	0.81765478D+01	0.70906678D+01	0.59625035D+01	0.48005101D+01
95	0.36094658D+01	0.24085602D+01	0.12636309.D+01	$r > r_{MT}: V(r) = 0.0 \text{ Ry.}$	

Nach Auslaufen des Assistentenvertrages und Abschluß des Promotionsverfahrens konnte der Autor in den Sommermonaten 1984 vor Beginn seiner Tätigkeit in der Industrie noch einige Untersuchungen zum Thema RMAPW-Verfahren an Gold am Lehrstuhl Bross durchführen. Insbesondere gelang es den Selbstkonsistenzzyklus auf einem Integrationsgitter mit 28 speziellen  $\vec{k}$ -Punkten in BZ/48. (siehe Abschnitt 3.2) auszukonvergieren.

Neddermeyer (1981) hatte aufgrund seiner ARPES-Meßdaten eine Absenkung der besetzten d-Bänder von Gold um 20 mRy und insb. eine Anhebung des 7. Bandes um 2.9 eV (213 mRy) gefordert. Nachdem einer solch großen Anhebung des 7. Bandes von theoretischer Seite widersprochen wurde (u.a. von Christensen (1981b)), haben Courths u. a. (1984) für Cu, Ag und Au erneute ARPES-Experimente durchgeführt. Da ein problematischer Punkt dieser Experimente die genaue Bestimmung des Wellenvektors  $\vec{k}$  ist, und hierbei speziell  $\vec{k}_\perp$ , wurden in diesen Experimenten die winkelaufgelösten Energieverteilungskurven (AREDCS) von zwei verschiedenen Seiten aus bestimmt (den Flächen (110) und (111)) und dann miteinander in Beziehung gesetzt. So konnten die  $\vec{k}$ -Werte auf der  $\Lambda$ -Linie, d.h. auf  $\Gamma - L$ , bis auf ca. 12% genau bestimmt werden. Nach diesen Messungen liegt das 7. Band im Bereich von  $\vec{k}_\Lambda \in \{0.16, \dots, 0.28\} \frac{2\pi}{a_0}$  im Vergleich mit der nichtselbstkonsistenten Au-Bandstruktur von Christensen u. Seraphin (1971) etwa 0.5 eV (= 36.75 mRy) höher. Da dem Autor nach so langer Zeit das RMAPW-Programmpaket nicht mehr zur Verfügung steht, war es jetzt auch nicht möglich, genau an den von Courths u. a. (1984) gemessenen  $\vec{k}_\Lambda$ -Punkten nochmals alle Energieeigenwerte  $E(\vec{k})$  für einen exakten Vergleich zu berechnen. Wenn man aber  $E(\vec{k})$  für das 7. Band bei  $\Gamma$  in der selbstkonsistenten RMAPW-Bandstruktur des Autors anschaut, so ergibt sich eine Erhöhung von 60 mRy (wieder im Vergleich zu Christensen u. Seraphin (1971)) - so daß jetzt für das 7. Band also keine gravierende Diskrepanz mehr zwischen Theorie und Experiment besteht .

Für die Breite des „L-gap“, d.h. die Energiedifferenz zwischen 7. und 6. Band bei  $L$ , bestätigten sich die in der Dissertation angedeuteten ersten 28- $\vec{k}$ -Punkte Ergebnisse:

Tabelle 3:  $L$ -gap von Gold

Szcepanek u. Glosser (1974)	338 mRy
Chen u. Segall (1976)	336 mRy
RMAPW	276 mRy
SC-RMAPW (10 $\vec{k}$ -Punkte)	273 mRy
SC-RMAPW (28 $\vec{k}$ -Punkte)	315 mRy

Für die Anisotropie der Fermifläche (siehe 6.3) und die spezifische Wärme (siehe 6.4) ergaben sich:

Tabelle 4: Anisotropie der Fermifläche von Gold

	$k_F^{100}/k_F^0$	$k_F^{110}/k_F^0$	$k_F^N/k_F^0$
Exp. 1: Coleridge u. Templeton (1982)	1.123	0.942	0.179
Exp. 2: Halse (1969)	1.1306	0.9424	—
RMAPW	1.091	0.953	0.152
SC-RMAPW (10 $\vec{k}$ -Punkte)	1.164	0.942	0.142
SC-RMAPW (28 $\vec{k}$ -Punkte)	1.221	0.928	0.172

Tabelle 5:  $\gamma/\gamma_0 = N(E_F)/N_0(E_F)$  von Gold

Martin (1968)	0.954 $\pm$ 0.046
Martin (1973)	0.953 $\pm$ 0.042
RMAPW	0.986
SC-RMAPW (10 $\vec{k}$ -Punkte)	1.048
SC-RMAPW (28 $\vec{k}$ -Punkte)	1.117

Abbildung 3: RMAPW-Zustandsdichte von Gold  
gestrichelt: Startpotential,  
durchgezogen: SC-Potential mit 28  $\vec{k}$ -Punkt Integration.

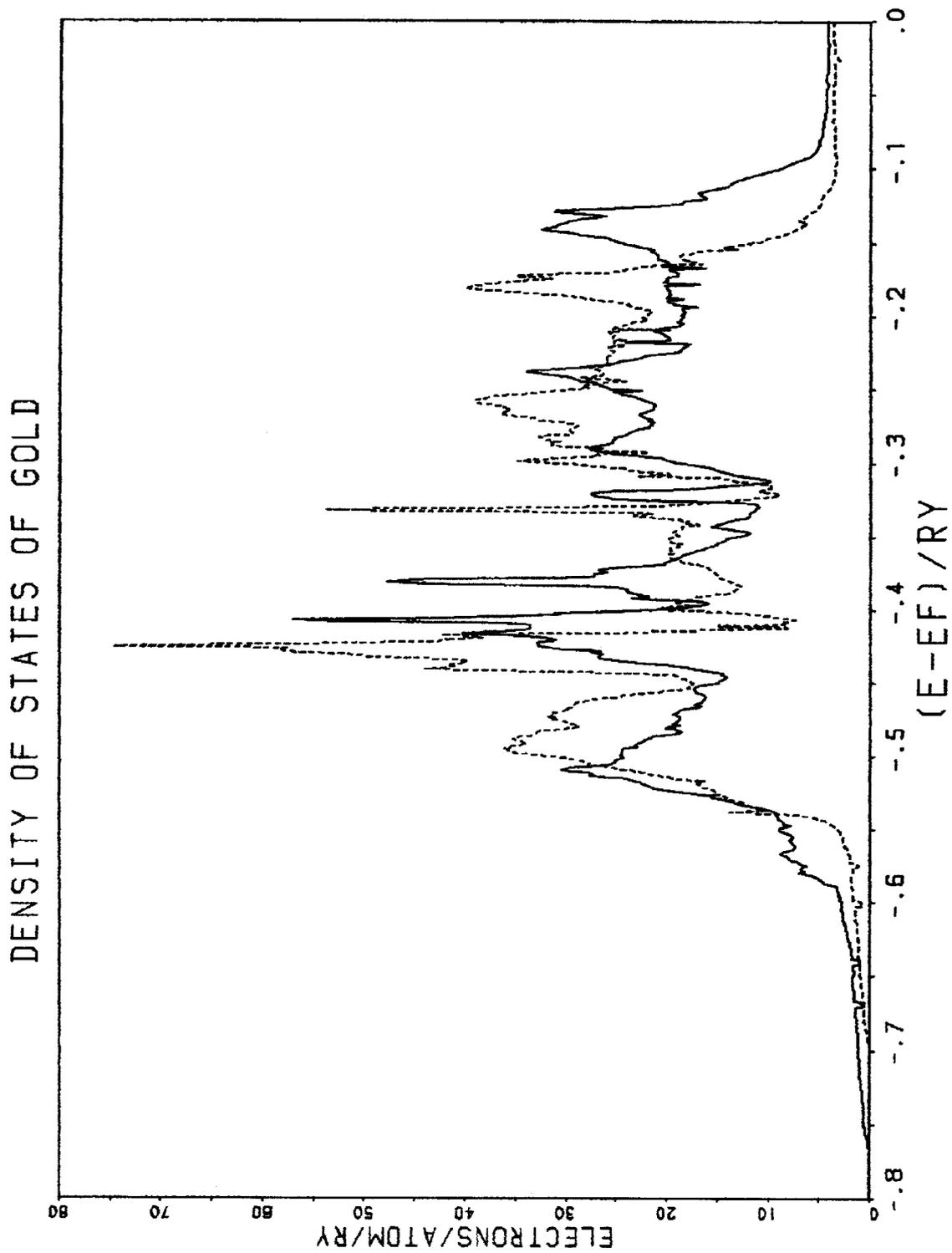
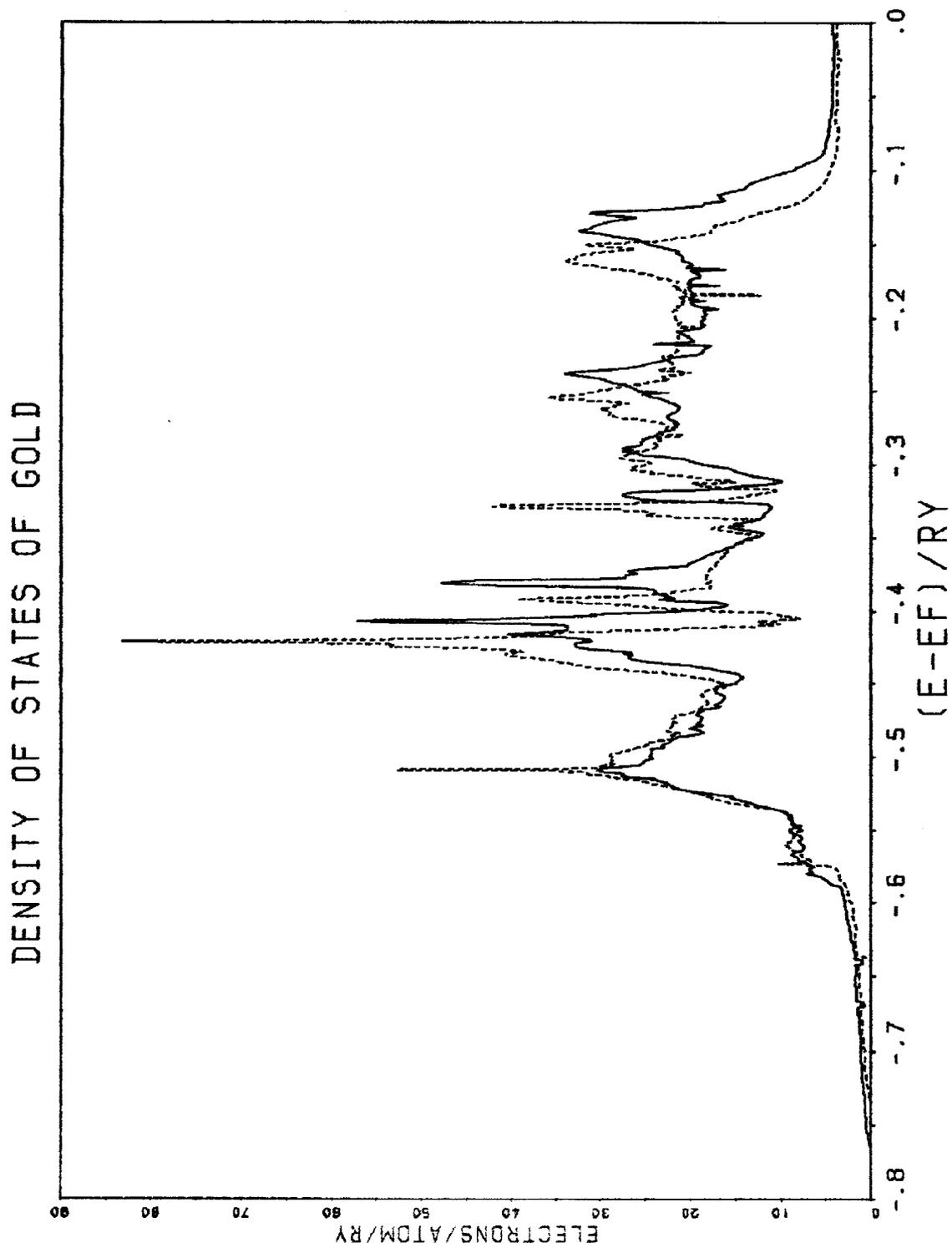


Abbildung 4: RMAPW-Zustandsdichte von Gold  
gestrichelt: SC-Potential mit 10  $\vec{k}$ -Punkt Integration,  
durchgezogen: SC-Potential mit 28  $\vec{k}$ -Punkt Integration.



## A.2 Einige interessante Folge-Dissertationen am Lehrstuhl Bross

### A.2.1 Die Arbeit von Wachutka zur elektronischen Struktur von Festkörpern mit planarer Symmetrie

Wachutka hatte sich bereits in seiner Diplomarbeit (Wachutka (1979)) mit der Beschreibung von Festkörper-Oberflächen mittels der „komplexen Bandstruktur“ beschäftigt. Aufgrund dieser Ergebnisse hatte Prof. Bross den Wunsch geäußert, daß das vom Autor zu entwickelnde RMAPW-Programmpaket möglichst auch schon auf die Berechnung der „komplexen Bandstruktur“ hin ausgelegt wird. Dies konnte, wie in der obigen Dissertation beschrieben, auch realisiert werden. Gleichzeitig versuchte Wachutka in seiner Dissertation (Wachutka (1985)) eine Oberflächenbandstruktur von Aluminium und Kupfer numerisch zu berechnen. Kupfer hat eine ähnliche Elektronenstruktur wie Gold, kann jedoch aufgrund seines kleineren Atomgewichts ( $Z_{Cu} = 29$ ,  $Z_{Au} = 79$ ) völlig befriedigend mit dem nichtrelativistischen MAPW-Verfahren beschrieben werden, was den numerischen Aufwand im Vergleich zu RMAPW drastisch reduziert.

Wachutka stellte jedoch bei seinen umfangreichen Untersuchungen fest, daß das Verfahren der „komplexen Bandstruktur“ zur Beschreibung eines Festkörperhalbraums (d.h. einer Oberfläche) bei größeren Werten von  $\Im(k_{\perp})$  zusammenbricht, da dann in der MAPW-Gleichung  $\underline{H}\vec{x} = E(\vec{k})\underline{S}\vec{x}$  (2.2.2) die Normierungs-Matrix  $\underline{S}$  Nulldurchgänge aufweist. Der Hintergrund ist, daß  $\underline{S}$  für komplexe Werte von  $\vec{k}$  nicht mehr hermitesch und positiv definit ist. Damit war das „komplexe MAPW-Verfahren“ (CMAPW) gestorben (siehe Wachutka (1985), S. 184 ff.).

Auch zwei weitere Methoden zur Beschreibung von Festkörperoberflächen, die Anfang der 1980'er Jahre sehr populär waren, die Ausbreitungsmatrix-Methode und die Transfermatrix-Methode führten ins Nichts, da Wachutka nach dem Scheitern eigener Rechnungen zur Ausbreitungsmatrix-Methode erkannte, daß beide Methoden das zugrundeliegende Randwertproblem mathematisch inkorrekt beschreiben. An diesem Beispiel zeigte sich wieder einmal, daß Randwertaufgaben partieller Differentialgleichungen ausgesprochen nichttriviale Probleme darstellen, an denen schon viele ad-hoc Ansätze von Physikern gescheitert sind!

Durch eine korrekte Berücksichtigung der zu fordernden Randwertbedingungen konnte Wachutka schließlich mit einem APW-artigen Verfahren das Einzelschichtproblem und mit einem anschließenden Layer-KKR-ähnlichen Verfahren die Verknüpfung der Einzelschichten zu einem Halbraum lösen. Die Rechnungen an Aluminium- und Kupfer-Oberflächen bestätigten seinen Formalismus eindrucksvoll.

### A.2.2 Die Arbeit von Reinisch zu Gold

Die Lösung der vierkomponentigen Dirac-Gleichung in einem Kristall mit dem RMAPW-Verfahren erfordert im Vergleich zum einfachen MAPW-Verfahren den 8-fachen Spei-

cherplatz (4 komplexe Zahlen anstelle 1 reellen Zahl) und einen etwa  $8^3$ -fachen Rechenzeitaufwand. Aus Sicht der theoretischen Festkörperphysik ist es natürlich wünschenswert nicht nur die selbstkonsistente Bandstruktur und die selbstkonsistenten Wellenfunktionen zu kennen, wie in der Arbeit des Autors geleistet, sondern mit diesen Wellenfunktionen dann auch weitere interessante Größen zu berechnen, z.B. die genaue 3-dim. Gestalt der Fermifläche, die Gitterkonstante als Minimum der Gesamtenergie, den Tensor der Dielektrizitätskonstanten, nichtlokale Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, etc. All diese Fragen sprengten im Rahmen des RMAPW-Verfahrens die seinerzeitigen Kapazitäten der verfügbaren Großrechner des Leibnitz-Rechen-Zentrums (LRZ) bei weitem.

Daher ließ Prof. Bross in der Dissertation von Reinisch (1990) die Frage klären, inwieweit man mit einer 1- bis 2-komponentigen, quasirelativistischen Näherung des MAPW-Verfahrens den numerischen Aufwand einer selbstkonsistenten Bandstrukturrechnung von Gold senken kann, und wie gut sich damit dann etwa die Fermifläche und die Gitterkonstante bestimmen lassen. Grundlage der Berechnungen von Reinisch war eine Aufteilung der Hamilton-Operators in zwei Anteile:

die Rumpfungszustände bis zu den 5p Elektronen wurden im sphärischen Teil des Potentials in der „Muffin-tin“ (MT) Kugel mit der radialsymmetrischen 4-komponentigen Diracgleichung gelöst;

die höhergelegenen Elektronen, also ab den 5d Zuständen, wurden mit dem Foldy-Wouthuysen Hamilton-Operator und einem angepaßten MAPW-Verfahren berechnet. Der Foldy-Wouthuysen Operator ist eine Entwicklung des Dirac-Operators in der zweiten Ordnung der Feinstrukturkonstanten:

$$\hat{H}_{FW} := -\Delta + V(\vec{r}) - \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 \Delta^2 - i\left(\frac{\alpha}{2}\right)\underline{\vec{\sigma}}(\vec{\nabla}V(\vec{r}) \times \vec{\nabla}) + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 \Delta V(\vec{r}) .$$

Dies ist eine 2-komponentige Gleichung, und wenn man gar noch den Term der Spin-Bahn-Kopplung mit  $\underline{\vec{\sigma}}$  vernachlässigt, sogar eine 1-komponentige Gleichung. Die Reduktion des Aufwands ist also klar ersichtlich. Berechnet wurden (u.a.) eine selbstkonsistente Bandstruktur von Gold, die Fermifläche, die Gitterkonstante und die Kompressibilität. Zusammenfassend kann man feststellen, daß sich Bandstruktur und Fermifläche zufriedenstellend ergeben, daß aber alle Größen, die von der Gesamtenergie abhängen, wie eben die Gitterkonstante und die Kompressibilität, sich weit entfernt von den experimentell bekannten Werten finden. Dies überrascht nicht besonders, wenn man die selbstkonsistenten Rumpfungenergien von Reinisch (1990), S. 66, mit den entsprechenden selbstkonsistenten Rumpfungenergien der obigen Arbeit des Autors vergleicht - da kommen in der Summe schon einige Rydberg Unterschied zusammen.

Reinisch u. Bross (1994) berichten über ausführliche Konvergenzuntersuchungen mit dem Ziel, die Ursache für das schlechte Resultat bei der Berechnung der Gitterkonstanten zu verstehen. Einen großen Schritt in die richtige Richtung konnten Reinisch und Bross machen, als sie letztlich auch die 4f, 5s und 5p Elektronen aus dem MAPW-Verfahren herausnahmen und exakt mit der Radial-Diracgleichung im kugelsymmetrischen Potential berechneten. Dieses Ergebnis besagt nun recht klar, daß man für alle Größen, die auf der Berechnung der Gesamtenergie beruhen, tatsächlich gut daran tut,

die vollständige 4-komponentige Diracgleichung zu lösen. Womit wir bei der folgenden Dissertation von Theileis angelangt wären.

### A.2.3 Die Arbeit von Theileis zu Gold und Platin

Nachdem die Arbeit von Reinisch zu Gold (s.o.) gezeigt hatte, daß ein zweikomponentiges MAPW-Verfahren die Gesamtenergie und davon abgeleitete Größen nicht hinreichend genau genug beschreibt, begann Theileis 1995 mit einer neuen RMAPW-Implementierung auf der Basis leistungsfähigerer Hardware.

Die von Theileis (1999) in seiner schönen Dissertation berechneten selbstkonsistenten Rumpfergien, Energiebänder und Zustandsdichte in der Lokalen-Dichte-Approximation (LDA) des Dichte-Funktional-Formalismus (DFF) stimmen sehr gut mit den Werten des Autors von 1984 überein.

Nebenbei: in der Veröffentlichung Theileis u. Bross (2000), Tabelle 1, hat sich beim  $3p_{\frac{3}{2}}$  Zustand ein Zahlendreher eingeschlichen - es muß -196.71 Ry statt -169.71 Ry heißen. Diese Zahl hat Theileis in seiner Dissertation korrekt angegeben. Fraglich erscheint jedoch der Wert des  $4d_{\frac{3}{2}}$  Zustands von Theileis mit -24.21 Ry. Hier fand der Autor 1984 (selbstkonsistent) -24.46 Ry und Christensen (selbstkonsistent) -24.48 Ry. Diese 250 mRy Abweichung von Theileis verwundern etwas, da bei allen anderen Rumpfzuständen die Arbeiten von Christensen, des Autors und Theileis im mRy-Bereich zu gleichen Ergebnissen kommen.

Die leistungsfähige Hardware ermöglichte es dann Theileis und Bross, nun auch mit den RMAPW-Wellenfunktionen weiterzurechnen. So fanden sie für Gitterkonstante, Kompressionsmodul und Gestalt des Fermikörpers sowohl bei Gold, als auch bei Platin, Ergebnisse, die sehr gut mit den Experimenten übereinstimmen Theileis u. Bross (2000).



## B Literaturverzeichnis der Nachträge

[Courths u. a. 1984]

COURTHS, R. ; WERN, H. ; HAU, U. ; CORD, B. ; BACHELIER, V. ; HÜFNER, S.:  
Band structure of Cu, Ag and Au: location of direct transitions on the  $\Lambda$  line using  
angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARUPS). In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 14,  
1559-1572 (1984)

[Reinisch 1990]

REINISCH, Helmut: *Das relativistische zweikomponentige MAPW-Verfahren mit  
Foldy-Wouthuysen Transformation am Beispiel von Gold*, LMU München, Diss., 1990

[Reinisch u. Bross 1994]

REINISCH, Helmut ; BROSS, Helmut: Relativistic density functional calculation of  
the total energy and Fermi surface of gold. In: *Z. Phys. B* 95, 145-150 (1994)

[Theileis u. Bross 2000]

THEILEIS, V. ; BROSS, H.: Relativistic modified augmented plane wave method and  
its application in the electronic structure of gold and platinum. In: *Phys. Rev. B* 62,  
13338-13346 (2000)

[Theileis 1999]

THEILEIS, Volker Hans W.: *Untersuchung der elektronischen Struktur der Edel-  
metalle mittels der vierkomponentigen Diractheorie*, LMU München, Diss., 1999.  
<http://edoc.ub.uni-muenchen.de/462/>. – Elektronische Ressource

[Wachutka 1985]

WACHUTKA, G.: *Eine neue, allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung der  
elektronischen Struktur von Systemen mit planarer Translationssymmetrie*, LMU  
München, Diss., 1985