

# Untersuchung der elektronischen Struktur der Edelmetalle mittels der vierkomponentigen Diractheorie

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

vorgelegt von  
Volker Hans Werner Theileis  
aus Darmstadt

München, 15. Oktober 1999

---

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Bross
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Stocker

Tag der mündlichen Prüfung: 8.3.2000

## Zusammenfassung

Die ursprünglich von Bross entwickelte nichtrelativistische MAPW-Methode zur Berechnung von Bandstrukturen wird zu einem vierkomponentigen, vollrelativistischen Verfahren erweitert. Vielteilcheneffekte werden durch die relativistische Dichtefunktionaltheorie in Lokaldichtenäherung (LDA) beschrieben.

Besonderes Augenmerk gehört dabei der sorgfältigen Behandlung der im Ursprung divergenten relativistischen Wellenfunktionen. Die Wellenfunktionen werden deshalb als Produkt aus einem divergenten, aber analytisch bekannten und einem regulären, nach kubischen Splines entwickelbaren Anteil dargestellt.

Darüberhinaus erfordert die vierkomponentige Beschreibung insbesondere bei der Aufstellung des zu lösenden verallgemeinerten Eigenwertproblems und bei der Berechnung der elektronischen Dichte einen zum Teil erheblichen numerischen Mehraufwand.

Die mathematischen Voraussetzungen der Konvergenz eines selbstkonsistenten, relativistischen Verfahrens werden sichergestellt. Anschließend kann die elektronische Struktur von Gold und Platin untersucht werden.

Die Ergebnisse für die Volumeneigenschaften (Gitterkonstante, Kompressionsmodul, Gestalt des Fermikörpers) stimmen gut mit experimentellen Werten überein. Die verbleibenden Abweichungen können zumindest teilweise auf die LDA-typische Unterschätzung der Gitterkonstanten zurückgeführt werden. Die Verwendung von verschiedenen neueren Funktionalen zur Beschreibung von Austausch und Korrelation führt nur zu kleinen Unterschieden in den Valenzeigenschaften.

*„The general theory of quantum mechanics is now almost complete, the imperfections that still remain being in connection with the exact fitting of the theory with relativity ideas. These give rise to difficulties only when high-speed particles are involved, and are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions, in which it is, indeed, usually sufficiently accurate if one neglects relativity variation of mass with velocity and assumes only Coulomb forces between the various electrons and atomic nuclei. The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.“*

P.A.M. Dirac, 1929, in [1]

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2 Vorbemerkungen</b>	<b>6</b>
2.1 Eigenfunktionen zum Gesamtdrehimpuls . . . . .	6
2.2 Einheiten . . . . .	7
2.3 Notation . . . . .	8
<b>3 Relativistische Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>9</b>
3.1 Relativistische Formulierung . . . . .	9
3.2 Wahl des Austausch- und Korrelationsfunktionals . . . . .	11
3.3 Lokale Näherung . . . . .	14
<b>4 Relativistisches MAPW-Verfahren</b>	<b>15</b>
4.1 Ansatz . . . . .	15
4.2 Energieerwartungswert und Nebenbedingungen . . . . .	17
4.3 Verallgemeinertes Eigenwertproblem . . . . .	20
4.4 Energiegradient, Zustandsdichte und Fermienergie . . . . .	24
4.5 Sphärisch gemittelte Ladungsdichte . . . . .	26
4.6 Asphärische Ladungsdichte . . . . .	28
4.7 Potential . . . . .	29
4.7.1 Zerlegung der Dichte . . . . .	29
4.7.2 Sphärischer Anteil in der APW-Kugel . . . . .	30
4.7.3 Anteil der ebenen Wellen in der gesamten Brillouin Zone . . . . .	31
4.7.4 Nichtsphärischer Beitrag des nullten Fourierkoeffizienten . . . . .	32
4.7.5 Multipole . . . . .	33
4.7.6 Austausch- und Korrelationspotential . . . . .	37
4.8 Gesamtenergie . . . . .	37
<b>5 Selbstkonsistenzzyklus</b>	<b>41</b>
5.1 Variationskollaps . . . . .	41
5.2 Rumpfzustände . . . . .	42
5.3 DGL für mittelgroße Radien . . . . .	49
5.4 Radialfunktionen für Valenzzustände . . . . .	51
5.5 Abbruchbedingung . . . . .	51
5.6 Numerischer Aufwand . . . . .	51
<b>6 Singularität im Ursprung</b>	<b>53</b>
6.1 Punktkern . . . . .	53
6.2 DGL – Lipschitz-Bedingung . . . . .	54
6.3 Behandlung der Divergenz . . . . .	55
6.4 Alternative Behandlung der Divergenz . . . . .	57

<b>7</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>58</b>
7.1	Warum Gold? . . . . .	58
7.2	Notwendige Größe des Ansatzes . . . . .	59
7.2.1	Rumpf- und Radialfunktionen . . . . .	59
7.2.2	Höchster berücksichtigter Drehimpuls . . . . .	63
7.2.3	Ebene Wellen . . . . .	64
7.2.4	Anzahl der $\mathbf{k}$ -Punkte . . . . .	65
7.2.5	Anzahl der ausgewählten Richtungen . . . . .	66
7.3	Bandstruktur . . . . .	67
7.4	Zustandsdichte . . . . .	70
7.5	Gesamtenergie . . . . .	74
7.6	Gitterkonstante und Kompressionsmodul . . . . .	76
7.7	verschiedene Funktionale für Austausch und Korrelation . . . . .	78
7.8	Fermifläche . . . . .	80
7.9	Jenseits der Warped-Muffin-Tin Näherung . . . . .	84
<b>8</b>	<b>Abschätzung der relativistischen Effekte</b>	<b>89</b>
8.1	Rumpfenergien . . . . .	89
8.2	Bandstruktur . . . . .	90
8.3	Energien . . . . .	91
<b>9</b>	<b>Platin</b>	<b>93</b>
9.1	Rumpfenergien . . . . .	93
9.2	Bandstruktur und Zustandsdichte . . . . .	93
9.3	Gesamtenergie . . . . .	95
	<b>Anhang</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>Kugelflächenfunktionen</b>	<b>97</b>
A.1	Komplex und reellwertige Kugelflächenfunktionen . . . . .	97
A.2	Gitterharmonische . . . . .	98
<b>B</b>	<b>Coulombpotential einer Ladungsdichte</b>	<b>99</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>101</b>

# 1 Einleitung

Bei Beginn der relativistischen Quantenmechanik [1] wurde vermutet, daß relativistische Effekte an hohe Dichten gebunden und damit ausschließlich in Kernnähe lokalisiert sind. Zur Berechnung von Valenzeigenschaften würde dann die nichtrelativistische Schrödingergleichung ausreichen. Inzwischen hat sich jedoch der Standpunkt durchgesetzt, daß bei Kernen ab einer Ordnungszahl von etwa 50 die relativistischen Effekte [2] so groß sind, daß sie sich durch die Orthogonalitätsbedingungen von den kernnahen, starkgebundenen Zuständen bis in die schwächer lokalisierten Valenzzustände übertragen. Eine nichtrelativistische Betrachtung liefert qualitativ falsche Ergebnisse [3] (z.B. eine falsche Reihenfolge der Zustände) und nur in einer relativistischen Rechnung können brauchbare Resultate erwartet werden.

Eine solche relativistische Betrachtung betrifft zunächst die Kinematik der Elektronen und die Beschreibung der Wechselwirkung. Während beide Effekte theoretisch wohlbekannt sind, stößt die Umsetzung in ein bestehendes Rechenverfahren im zweiten Fall auf Schwierigkeiten. Relativistische Effekte in der Kinematik können exakt berücksichtigt werden, in der Beschreibung der Wechselwirkung sind immer Näherungen notwendig. So beschränken sich alle praktischen Bandstrukturechnungen auf die nichtrelativistische Darstellung der rein dichteabhängigen Coulombwechselwirkung und vernachlässigen die aus der QED stammenden stromabhängigen Kopplungen. Nur innerhalb des DFT-Funktional für Austausch und Korrelation werden relativistische Effekte berücksichtigt.

Zu beobachten sind zwei Arten von relativistischen Effekten. Zum einen enthält die Diracgleichung immer die Spin-Bahn-Kopplung [4] und damit eine im allgemeinen geringere Entartung der besetzten Zustände. Zum anderen werden die Zustände, abhängig von ihrem Drehimpuls, stärker gebunden [2]. Man erhält damit eine Kontraktion der  $s$ - und  $p$ -Zustände und eine effektive Delokalisierung der Zustände mit höheren Drehimpulsen. Während die Verschiebung der Orbitale erst mit zunehmender Kernladung  $Z$  eine Rolle spielt [5, 6], kann die Spin-Bahn-Aufspaltung auch schon bei kleineren Systemen [7, 8] nicht länger zu vernachlässigende Werte annehmen.

Mit der von Hohenberg, Kohn und Sham [9, 10] entwickelten Dichtefunktionaltheorie steht ein vielseitiges Werkzeug [11] zur Verfügung, das sowohl in der Festkörperphysik zur Berechnung von Bandstrukturen, als auch in der theoretischen Chemie zur Bestimmung von Strukturen und Bindungseigenschaften [12, 13] und sogar in der Kernphysik in Quantenmolekulardynamik-Rechnungen [14] benutzt wird.

Mit der Entwicklung einer relativistischen Formulierung der DFT durch Rajagopal et al. [15, 16, 17, 18] wurde es möglich, die für die leichten Elemente so erfolgreiche Methode auch für höhere Kernladungszahlen, die eine relativistische Beschreibung erfordern, anzuwenden.

Die erste relativistische Bandstrukturechnung von Gold von Christensen [19] fand ein sehr breites Echo in experimentellen Veröffentlichungen, wurde es damit doch zum ersten Mal möglich, die gemessenen interessanten Effekte (z.B. die Breite der  $d$ -Bänder) mit theoretischen Grundlagen zu vergleichen. Trotz offensichtlicher Mängel dieser frühen Arbeit (keine Selbstkonsistenz, Sprung in der Darstellung zwischen APW-Kugel und Außenraum) ist diese Arbeit lange zum Vergleich mit Experimenten benutzt worden. Insbesondere betroffen ist die Zeit von 1975 bis 1985 (s.z.B. [20, 21, 22]), aus der die meisten Messungen

zu metallischem Gold stammen.

Parallel zur Entwicklung leistungsfähigerer Computer wurden für alle in der theoretischen Physik und Chemie verwendeten Rechenverfahren relativistische Methoden entwickelt. Diese umfassen sowohl Verfahren, die auf der Dichtefunktionaltheorie aufbauen (z.B. LAPW [23], OPW [24], LMTO [25], Pseudopotentiale, OEP oder OPM [26, 27, 28], LCGTO [29] und MAPW [30]), als auch andere Rechnungen (KKR [31, 32, 33, 34], CI bzw. MCDF [35, 36, 37], Coupled Cluster [38], Basis-Set Expansion [39] oder Charge Expansion [40, 41]).

Hierunter fallen neben vierkomponentigen Verfahren, die die volle Diracgleichung verwenden, zweikomponentige Verfahren, die aus der vierkomponentigen Diracgleichung durch eine Umformung gewonnen werden, die in der Regel auf der Foldy-Wouthuysen- [44, 45] oder der Douglas-Kroll-Hess [46, 47] Transformation aufbaut, sowie Methoden, die die relativistischen Effekte durch die führenden Terme (Massenveränderlichkeit, Spin-Bahn Kopplung und Darwin Term) zu beschreiben suchen oder störungstheoretische Ansätze [48, 49, 50]. Der Sprachgebrauch an dieser Stelle ist nicht einheitlich; z.T. wird der Begriff vollrelativistisch bereits für Verfahren verwendet, die im Gegensatz zu skalarrelativistischen Verfahren auch die Spin-Bahn-Kopplung beinhalten [29]. In dieser Arbeit ist der Ausdruck vollrelativistisch für Verfahren reserviert, die die vierkomponentige Diracgleichung ohne Transformationen auf die beiden führenden Komponenten betrachten. Während der numerische Aufwand zweikomponentiger Verfahren in der Regel kleiner ist als der von vierkomponentigen Methoden, ist ihre Anwendung nicht unproblematisch [51], als Beispiele seien das Versagen der Foldy-Wouthuysen Transformation in einem Variationsschema oder die generell schlechte Beschreibung von  $s$ -Zuständen mit der Douglas-Kroll-Hess Transformation genannt [52].

Abgesehen von der unterschiedlichen Qualität der relativistischen Beschreibung erben alle diese Methoden die Vor- und Nachteile ihres nichtrelativistischen Ursprungs.

In dieser Arbeit wird das von Bross vorgeschlagene MAPW Verfahren zu einer im genannten Sinn vollrelativistischen Methode zur Berechnung von Bandstrukturen erweitert. Hierbei können die Vorteile des MAPW-Verfahrens (beispielsweise die Existenz überall stetiger Ansatzfunktionen oder die Tatsache, daß die Auswertung nicht auf ein relativ enges Energiefenster beschränkt ist) auch für relativistische Rechnungen genutzt werden. Teilweise kann dabei auf existierende aber unvollkommene Vorarbeiten zurückgegriffen werden. Hoffmann [30] konnte die Grundlagen eines relativistischen MAPW-Verfahrens skizzieren. Allerdings war es nicht möglich, dies in einen auf den damaligen Computern lauffähigen Programmtext umzusetzen und die in seiner Arbeit verwendete und inzwischen überholte MAPW-Version sowie einige ungeklärte Details erfordern ein Überarbeiten aller Zwischenergebnisse. Schiekel [53] gelang es, zur experimentellen Gitterkonstanten einen selbstkonsistenten RMAPW Lauf durchzuführen. Allerdings werden auch in seiner Arbeit die Wellenfunktionen und die Divergenz im Urprung nicht korrekt behandelt. Reinisch [54] versuchte, die Rumpfelektronen vollrelativistisch und die Valenzelektronen in einer Foldy-Wouthuysen Näherung zu beschreiben. Hierbei wurde eines der Vorteile des MAPW-Verfahrens, die gleiche Beschreibung aller Elektronen, aufgegeben und es ist unklar, ob die in der Foldy-Wouthuysen-Transformation generierten Operatoren zu einem stabilen Variationsverfahren führen können. Diese Unsicherheiten äußern sich in einer extremen Abhängigkeit seiner Ergebnisse von der Wahl der Grenze zwischen Rumpf- und



Valenzelektronen.

Die Beschreibung der Vielteilcheneffekte im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie beschränkt sich in der vorliegenden Arbeit auf die Lokaldichtenäherung. Ausschlaggebend hierfür ist zum einen der kleinere numerische Aufwand und zum anderen die Tatsache, daß mit nichtlokalen Funktionalen für schwere Elemente keine systematisch bessere Beschreibung erzielt wird [55].

In dieser Arbeit werden nach einigen allgemeinen Vorbemerkungen die Grundlagen einer relativistischen Dichtefunktionaltheorie skizziert, die es auch im vollrelativistischen Fall erlaubt, unter vernünftigen Näherungen das reale, wechselwirkende Vielteilchensystem durch ein effektives, nichtwechselwirkendes Einteilchensystem zu beschreiben. An dieser Stelle erfolgt auch die Auswahl der verwendeten DFT-Funktionalen.

Daran schließt sich ein Kapitel an, das die Grundlagen der MAPW-Methode zur Berechnung von Bandstrukturen insbesondere im Hinblick auf die relativistischen Besonderheiten zeigt.

Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit der Frage, wie sich mit diesem Konzept — angesichts der in dem allgemeinen Teil zum RMAPW-Verfahren noch nicht geklärten Details wie beispielsweise der variationellen Stabilität eines relativistischen Verfahrens — ein Selbstkonsistenzzyklus formulieren läßt.

Der folgende Abschnitt ist dem bereits am Wasserstoffatom beobachteten Problem der Singularität der relativistischen Wellenfunktionen und der sich daraus ergebenden Konsequenzen für die numerische Darstellung der Wellenfunktionen, Dichten und Potentiale gewidmet.

Das größte Kapitel dient dann der Darstellung der bisher mit dem RMAPW-Verfahren erzielten Ergebnisse für metallisches Gold. Gold wird als zu untersuchendes System ausgewählt, weil die relativistischen Effekte sehr stark ausgeprägt sind und gleichzeitig die Struktur mit nur einem Atom in der Basiszelle und einer hohen Symmetrie recht einfach ist. Hier werden zuerst die eher mathematisch orientierten Details der Ansatzgröße und Konvergenz betrachtet und dann die physikalischen Resultate diskutiert. Dabei werden neben der Bandstruktur selbst und den klassischen Volumeneigenschaften (Gitterkonstante, Kompressibilität), die Gestalt des Fermikörpers und der Einfluß von nichtsphärischen Potentialbeiträgen untersucht.

Daran schließt eine Gegenüberstellung der relativistischen mit nichtrelativistischen Rechnungen an, in der die Größe der relativistischen Effekte abgeschätzt wird.

Den Schluß bildet eine Betrachtung ausgewählter Ergebnisse für Platin, um die Allgemeingültigkeit der Methode zu testen.

## 2 Vorbemerkungen

### 2.1 Eigenfunktionen zum Gesamtdrehimpuls

Für den Ansatz werden die Kugelflächenfunktionen

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot (-1)^m \frac{1}{2^l l!} e^{im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{l+m}}{d \cos^{l+m}(\vartheta)} (\cos^2(\vartheta) - 1)^l. \quad (2.1)$$

verwendet. Für die Wahl des Phasenfaktors siehe Anh. A.1.

Entsprechend der Definition von Rose [56, 57] wird der Zweier-Spinor

$$\chi_\kappa^\mu = \sum_s C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s} \chi^s \quad (2.2)$$

definiert. Diese Funktionen sind Lösungen des winkelabhängigen Teils der Dirac-Gleichung. Hierbei ist C der Clebsch-Gordan-Koeffizient für die Drehimpulskopplung

$$\begin{array}{c|cc} & s = +\frac{1}{2} & s = -\frac{1}{2} \\ \hline j = l + \frac{1}{2} & \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} \\ j = l - \frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} \end{array} \quad (2.3)$$

und  $\chi^s$  mit  $s \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$  ist der Spinor für die beiden Spinrichtungen  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  und  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ .

Sowohl die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m(\theta, \phi)$  als auch die Zweierspinoren  $\chi_\kappa^\mu(\theta, \phi)$  sind orthonormiert.

$$\int Y_l^m Y_l^{m'} d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.4a)$$

$$\int \chi_\kappa^\mu \chi_{\kappa'}^{\mu'} d\Omega = \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'} \quad (2.4b)$$

Der so definierte Spinor ist ein Eigenzustand des Operators  $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{1} + \mathbf{1})$  zum Eigenwert  $-\kappa$ :

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{1} + \mathbf{1}) \chi_\kappa^\mu = -\kappa \chi_\kappa^\mu. \quad (2.5)$$

Zwischen den Quantenzahlen  $l$  und  $\kappa$  besteht folgender Zusammenhang:

$l(\kappa)$ :

$$l = \begin{cases} \kappa & \kappa > 0 \quad j = l - \frac{1}{2} \\ -\kappa - 1 & \kappa < 0 \quad j = l + \frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.6)$$

$l(-\kappa)$ :

$$\bar{l} = \begin{cases} \kappa - 1 & \kappa > 0 \quad j = l - \frac{1}{2} \\ -\kappa & \kappa < 0 \quad j = l + \frac{1}{2} \end{cases} = \begin{cases} l - 1 \\ l + 1 \end{cases} = l - \text{sign}(\kappa). \quad (2.7)$$

## 2.2 Einheiten

In dieser Arbeit wird das Rydbergsche atomare Maßsystem verwendet, das aus dem CGS System durch die Setzungen

$$\begin{aligned}\hbar &= 1 \\ e^2 &= 2 \\ m_e &= \frac{1}{2}\end{aligned}\tag{2.8}$$

für das Quadrat der Elementarladung, das Plancksche Wirkungsquantum und die Ruhemasse des Elektrons entsteht.

Daraus lassen sich für Länge und Energie folgende Größen ableiten:

$$\begin{aligned}\text{Länge : } 1\text{Bohr} &= \frac{\hbar^2}{m_e \cdot e^2} = a_0 \\ \text{Energie : } 1\text{Ryd} &= \frac{e^2}{2a_0} = \frac{m_e \cdot e^4}{2\hbar^2}.\end{aligned}$$

Weiterhin wird die Feinstrukturkonstante  $\alpha$  [58]

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 7.29735308 \cdot 10^{-3} (\pm 3.3 \cdot 10^{-10})$$

benötigt. Weil über alle freien Größen bereits verfügt wurde, ergibt sich hieraus die Lichtgeschwindigkeit zu

$$c = \frac{e^2}{\hbar \alpha} = \frac{2}{\alpha} = 274.071979.$$

Für die Umrechnung in andere Einheiten gilt

$$1\text{Bohr} = 0.529177249\text{\AA} = 5.29177249 \cdot 10^{-11}m$$

$$1\text{Ryd} = 13.6056981eV = 2.1798741 \cdot 10^{-18}J.$$

Die Ruheenergie des Elektrons beträgt

$$E_0 = m_e c^2 = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2}{\alpha}\right)^2 = \frac{2}{\alpha^2} = 37557.72483\text{Ryd}.$$

An einigen Stellen werden die Symbole  $\hbar$ ,  $e$  und  $m = m_e$  in den Formeln stengelassen; beispielsweise um zwischen den beiden möglichen Quellen  $\hbar c$  und  $m c^2$  für das Auftreten der Lichtgeschwindigkeit zu unterscheiden.

### 2.3 Notation

Fettgedruckte Symbole werden verwendet, um Vektoren zu bezeichnen, die normale Strichstärke wird für skalare Größen verwendet, beispielsweise in der Form  $r = |\mathbf{r}|$ .

Vierervektoren werden mit normaler Strichstärke dargestellt und mit griechischen Buchstaben indiziert. Die relativistische Notation ist die aus Bjorken/Drell [44, 59].

Für die Summe aus Ausbreitungs- und reziprokem Gittervektor wird die Abkürzung

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{K} \qquad \mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}' \qquad (2.9)$$

eingeführt und die relativistische Energie  $W$ , bzw. die um die Ruhemasse des Elektrons korrigierte Energie  $E$  sind durch

$$\begin{aligned} W &= \sqrt{\mathbf{q}^2 c^2 + m^2 c^4} & W' &= \sqrt{\mathbf{q}'^2 c^2 + m^2 c^4} \\ E &= W - mc^2 & E' &= W' - mc^2 \end{aligned} \qquad (2.10)$$

bestimmt.

### 3 Relativistische Dichtefunktionaltheorie

Eine konsequent relativistische Formulierung eines Algorithmus zur Berechnung von Bandstrukturen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie erfordert auch eine relativistische DFT. Diese ist bereits konzeptionell aufwendiger als die nichtrelativistische Version, weil beispielsweise die Spektren nicht von Natur aus nach unten beschränkt sind.

Inbesondere divergieren die grundlegenden Erwartungswerte der Energie und des Stromes

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad \text{und} \quad \langle \Psi_0 | j_\mu(\mathbf{x}) | \Psi_0 \rangle, \quad (3.1)$$

wenn man sie ohne geeignete Manipulation auswertet. Die Ursachen hierfür liegen zum einen in der Existenz der negativen Energiezustände und zum anderen in den UV- und IR-Divergenzen, die durch die perturbative Behandlung des Photonen-Austausches entstehen [60].

#### 3.1 Relativistische Formulierung

Eine saubere feldtheoretische Behandlung [61], die durch eine geeignete Regularisierung unter Beibehaltung aller relevanten Symmetrien die Divergenzen beseitigt und durch eine anschließende Renormierung eine Energieskala festlegt, ermöglicht zunächst die Vergleichbarkeit von Energien und damit auch die Anwendung eines Minimalprinzips.

Unter Annahme eines allgemeinen externen Viererpotentials ohne spezielle Symmetrien liegt keine Entartung vor; insbesondere ist es nicht nötig, für den Beweis des HK-Theorems zusätzliche Felder einzuführen, um einen nicht-entarteten Grundzustand zu erhalten.

In den regularisierten und renormierten Größen ist es dann möglich [15], analog zum nichtrelativistischen Fall [9] ein Hohenberg-Kohn Theorem zu formulieren, das statt der Dichte  $n(\mathbf{r}) = j^0(\mathbf{r})$  den Viererstrom

$$j^\mu(\mathbf{r}) = \sum_{-m < \epsilon_k \leq \epsilon_F} \bar{\varphi}_k(\mathbf{r}) \gamma^\mu \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (3.2a)$$

$$+ \frac{1}{2} \left( \sum_{\epsilon_k \leq -m} \bar{\varphi}_k(\mathbf{r}) \gamma^\mu \varphi_k(\mathbf{r}) - \sum_{-m < \epsilon_k} \bar{\varphi}_k(\mathbf{r}) \gamma^\mu \varphi_k(\mathbf{r}) \right) + \Delta j^\mu(\mathbf{r}) \quad (3.2b)$$

mit dem von der Art der Regularisierung abhängigen Counterterm  $\Delta j^\mu(\mathbf{r})$  als Basisgröße enthält. Insbesondere existiert eine Eins-zu-Eins-zu-Eins Abbildung [15]

$$\{V_\mu | V_\mu + \partial_\mu \Lambda\} \iff \{|\phi_0\rangle \mid |\phi_0\rangle \text{ ist Grundzustand zu } (V_\mu + \partial_\mu \Lambda)\} \iff j_\mu(\mathbf{x}) \quad (3.3)$$

zwischen dem (bis auf eine Eichtransformation bestimmten) äußeren Viererpotential, dem zugehörigen Grundzustand und dem korrespondierenden Viererstrom. Der Beweis hierfür erfolgt wie im nichtrelativistischen Fall durch einen Widerspruchsbeweis, der das Minimalprinzip eines nichtentarteten Grundzustands ausnutzt. Ebenfalls weitgehend analog zum nichtrelativistischen Fall [10] erfolgt die Herleitung der selbstkonsistent zu lösenden relativistischen Kohn-Sham-Gleichungen [16].

Die so entstandenen Gleichungen lauten [61]

$$\gamma^0 (-i\boldsymbol{\gamma} \cdot \nabla + m + \mathcal{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_H(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_{xc}(\mathbf{r})) \varphi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

mit dem Hartree-Beitrag

$$V_H^\nu(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3r' \frac{j^\nu(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.5)$$

dem Austausch- und Korrelationspotential

$$V_{xc}^\nu(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[j^\mu]}{\delta j_\nu(\mathbf{r})}, \quad (3.6)$$

und dem äußeren Potential  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , das hier durch die Ionenrümpfe bestimmt ist, während die Gesamtenergie durch

$$\begin{aligned} E_{\text{ges}} &= \langle \phi_0[j^\mu] | H_e + H_\gamma + H_{\text{int}} + H_{\text{ext}} | \phi_0[j^\mu] \rangle - \langle 0 | H_e + H_\gamma + H_{\text{int}} | 0 \rangle \\ &\quad + \Delta E_{\text{ges}}^{\text{RHEG}} + \Delta E_{\text{ges}}^{\text{inhom}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

und

$$T_s[j^\mu] = \int d^3r \sum_{-m < \epsilon_k \leq \epsilon_F} \bar{\varphi}_k(\mathbf{r}) (-i\gamma \nabla + m) \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (3.8a)$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{1}{2} \int d^3r \left( \sum_{\epsilon_k \leq -m} \bar{\varphi}_k(\mathbf{r}) (-i\gamma \nabla + m) \varphi_k(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{-m < \epsilon_k} \bar{\varphi}_k(\mathbf{r}) (-i\gamma \nabla + m) \varphi_k(\mathbf{r}) \right) \\ &+ \Delta T_s - \langle 0 | H_e | 0 \rangle \end{aligned} \quad (3.8b)$$

gegeben ist. Auch hier sind die Counterterme  $\Delta$  wieder von der Art der Regularisierung abhängig.

Die Berechnung der Gesamtenergie in der Form

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{Casimir}} + \sum_{-m < \epsilon_k \leq \epsilon_F} \epsilon_k - E_H[j^\nu] + E_{xc}[j^\nu] - \int d^3r v_{xc}^\nu(\mathbf{r}) j_\nu(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

mit

$$E_{\text{Casimir}} = \frac{1}{2} \left( \sum_{\epsilon_k \leq -m} \epsilon_k - \sum_{-m < \epsilon_k} \epsilon_k \right) - \langle 0 | H_e | 0 \rangle + \Delta T^{\text{inhom}} \quad (3.10a)$$

$$E_H[j^\nu] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{j^\nu(\mathbf{r}) j_\nu(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.10b)$$

$$\begin{aligned} &= E_H^L[j^\nu] + E_H^T[j^\nu] \\ &= \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \left( \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}) \mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \end{aligned} \quad (3.10c)$$

enthält immer noch unendliche Summen über das gesamte positive wie negative Spektrum und kann in dieser Form nicht erfolgen. Die Handhabung wird ermöglicht durch eine Reihe von üblichen Näherungen.

- In der sogenannten no-pair Näherung werden alle Effekte, die auf der Wechselwirkung mit dem negativen Energiekontinuum, d.h. auf der Erzeugung virtueller Elektron-Positron Paare, beruhen, vernachlässigt. Dies bedeutet, daß in dem kinetischen Beitrag und im Viererstrom alle Vakuumkorrekturen ignoriert werden können und nur die jeweils erste Zeile in (3.2a) und (3.8a) berücksichtigt werden muß.
- In einem rein elektrostatischen Potential mit  $V^\mu = (V, \mathbf{0})$ , d.h. in Abwesenheit äußerer magnetischer Felder, reicht die gewöhnliche Dichte als Basisgröße aus [62]. In diesem Fall kann der Existenzbeweis mit der Dichte  $n$  statt des Stromes  $j^\mu$  geführt werden [63]. Der Strom und die anderen Observablen können als Funktionale  $j^\mu(\mathbf{r}) = (n(\mathbf{r}), \mathbf{j}[n(\mathbf{r})])$  und  $E[n(\mathbf{r}), \mathbf{j}[n(\mathbf{r})]]$  aufgefaßt werden.
- Darüberhinaus ist es möglich, sich auf ein reines Coulomb-Potential zu beschränken, d.h. statt der vollen Strom-Strom Wechselwirkung in (3.10b) nur den ausschließlich von der Dichte abhängigen ersten Summanden in (3.10c) zu berücksichtigen. Bei einer Trennung in longitudinalen und transversalen Anteil der Coulomb-Wechselwirkung entspricht dies der longitudinalen Näherung.

Die Gleichungen, die man hiermit erhält

$$\left(-i\gamma^0\boldsymbol{\gamma} \cdot \nabla + \gamma^0 m + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H^L(\mathbf{r}) + V_{xc}^{(L)}(\mathbf{r})\right) \varphi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

mit

$$V_H^L(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.12)$$

einer geeigneten relativistischen (ggf. longitudinalen) Version des Austausch- und Korrelationspotentials und der Nullkomponente von (3.2a) für die Dichte, unterscheiden sich äußerlich kaum von der nichtrelativistischen Version; es bleiben die unterschiedliche Darstellung der kinetischen Energie, ein unterschiedliches Austausch- und Korrelationspotential und natürlich die Verwendung vierkomponentiger statt skalarer Wellenfunktionen. Zu beachten ist, daß bei der Berechnung der Gesamtenergie in der vorgestellten Form z.T. bereits eine Wahl bezüglich Bezugssystem und Eichung getroffen wurde. Die Konsequenzen verschiedener Eichungen in großen Systemen sind noch nicht konsequent untersucht [65].

### 3.2 Wahl des Austausch- und Korrelationsfunktionals

Als weitere Aufgabe bleibt, ein geeignetes Funktional zur Beschreibung von Austausch und Korrelation zu finden.

Ein zum nichtrelativistischen Fall analoges Vorgehen würde darin bestehen, die Funktionale aus dem relativistischen freien Elektronengas abzuleiten. Hier taucht allerdings die Frage auf, ob dies ein angemessenes Verfahren ist, da sich die Situation in einem Atom (sowohl in einem freien als auch in einem in ein Molekül oder Kristall integrierten) deutlich von der im freien Elektronengas unterscheidet. Insbesondere betreffen relativistische Effekte, die an hohe Dichten gekoppelt sind, in einem realen Atom nur eine recht enge Umgebung des Atomkerns, während sie im freien Elektronengas das gesamte Volumen beeinflussen. Es besteht also die Gefahr, mit diesem Vorgehen relativistische Effekte, insbesondere Retardierungseffekte, deutlich zu überschätzen, denn die Weglänge, auf der

sich die endliche Lichtgeschwindigkeit auswirken kann, ist sehr klein. In Ermangelung eines anderen einfachen Modellsystems orientieren sich jedoch alle in Umlauf befindlichen Funktionale am relativistischen freien Elektronengas.

### nichtrelativistisches $V_{xc}$

Aus zweierlei Gründen soll an dieser Stelle ein nichtrelativistisches Funktional für Austausch und Korrelation bereitgestellt werden. Zum einen, um einen Vergleichswert für die durch ein relativistisches Funktional bewirkten Effekte zu haben und zum anderen, weil die üblichen relativistischen Funktionale durch Korrekturen aus den nichtrelativistischen Versionen gewonnen werden.

Während die Gestalt des Austauschfunktionals weitgehend feststeht und sich seit den ersten weitverbreiteten Dichtefunktionalen aus den 70er Jahren (verbunden mit den Namen Hedin, von Barth, Lundqvist und Gunnarson, [66, 67, 68] und im weiteren in dieser Arbeit mit GHL abgekürzt) nicht nennenswert geändert hat, wurden die damaligen Korrelationsbeiträge inzwischen durch neuere Rechnungen abgelöst. Die heute üblicherweise für die Korrelation gebrauchten Funktionale stammen aus der Auswertung von Monte-Carlo-Rechnungen zum homogenen Elektronengas entweder von Ceperley/Alder [69] oder von Ortiz/Ballone [70]. Diese beiden Datensätze unterscheiden sich zwar durch nahezu 10 Jahre Computerentwicklung, weisen aber nur geringe Unterschiede (in der Größenordnung von einem Prozent [60]) auf, so daß auch die verschiedenen Parametrisierungen dieser Daten (z.B. [71, 72, 69]) physikalisch nahezu gleichwertige Ergebnisse liefern. In dieser Arbeit wird als nichtrelativistisches Austausch- und Korrelationsfunktional die Parametrisierung der Daten von Ceperley/Alder durch Vosko, Wilk und Nusair [71] benutzt und im folgenden mit VWN abgekürzt. Zum Test der eben getroffenen Aussage wird dieses Funktional mit der Version von Ceperley/Alder [69], die mit CA bezeichnet wird, verglichen.

### relativistischer Austausch

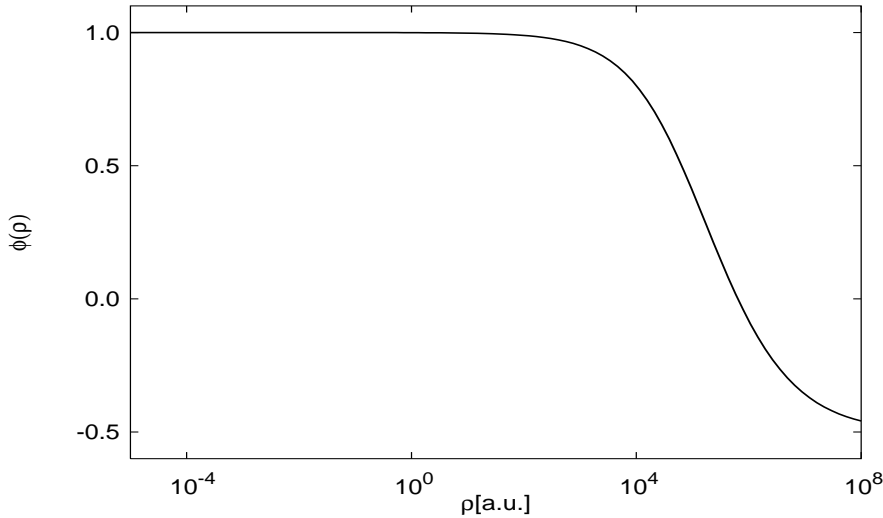
Relativistische Korrekturen betreffen den Austausch sehr viel stärker als den Korrelationsbeitrag. Kenny et.al. [73] finden, daß eine relativistische Korrektur der Korrelation nur etwa 4% des Effektes der Korrektur des Austausches liefert.

Weil diese Korrekturen auch sehr viel einfacher zu bestimmen sind, beinhalteten die ersten relativistischen Funktionale deshalb nur Änderungen des Austausches, während das nichtrelativistische Korrelationsfunktional zunächst stehenblieb. MacDonald/Vosko schlugen einen dichteabhängigen, multiplikativen Korrekturfaktor  $\phi$  für  $V_x[n]$  vor [74], der zwischen dem ultrarelativistischen Fall ( $\phi = -\frac{1}{2}$ ) und dem nichtrelativistischen Limes ( $\phi = 1$ ) interpoliert.

Der Verlauf dieses Faktors ist in Abb. 1 gezeigt. Eine nennenswerte Abweichung vom nichtrelativistischen Fall tritt erst für Dichten oberhalb von  $10^3 a.u.$  auf, die nur in unmittelbarer Nähe des Atomkerns (für Gold für Radien  $\lesssim 0.3 a.u.$ ) erreicht werden.

Dieser Faktor kann prinzipiell mit jedem nichtrelativistischen Funktional zusammen verwendet werden; für Vergleiche der relativistischen Effekte in den Austausch- und Korrelationspotentialen ist es zweckmäßig, sich auf ein Funktional zu beschränken. Alle in dieser Arbeit verwendeten relativistischen Korrekturen werden an der Parametrisierung von Vosko/Wilk/Nusiar (VWN) vorgenommen. Wenn das Funktional den Korrekturfaktor für den Austausch enthält, wird es mit MV abgekürzt.





**Abbildung 1:** Verlauf des relativistischen Korrekturfaktors nach MacDonald/Vosko für den Austausch gegen die Dichte. Über einen weiten Bereich nicht zu hoher Dichten liefert dieser Faktor keine Abweichung zum nichtrelativistischen Fall; für hohe Dichten wird das Austauschpotential unterdrückt und für extreme Dichten tritt sogar ein Vorzeichenwechsel auf.

## relativistische Korrelation

Ein direkter Vergleich der relativistischen und der nichtrelativistischen Korrelationsbeiträge wird dadurch erschwert, daß nicht alle Feynman-Diagramme, die zur Berechnung der nichtrelativistischen Version ausgewertet wurden, auch relativistisch bekannt sind. Verschiedene Versuche, relativistische Korrekturen in die Korrelation zu implementieren umfassen daher [75]:

- die Auswertung der in beiden Fällen bekannten Feynman-Diagramme der RPA (zur Kennzeichnung dieser Einschränkung ist der Index 'RPA' mit einfachen Anführungszeichen versehen) und die Bildung der Summe

$$E_c^{rel} = E_c^{n-rel} + \left( E_c^{rel'RPA'} - E_c^{n-rel'RPA'} \right), \quad (3.13)$$

- das Simulieren der nicht relativistisch ausgewerteten Diagramme durch einen aus den bekannten Diagrammen abgeleiteten aber auf die volle RPA-Reihe angewandten Faktor

$$E_c^{relRPA} \stackrel{!}{=} \phi_c \cdot E_c^{n-relRPA} \quad (3.14)$$

und dann dem gleichen Vorgehen

$$E_c^{rel} = E_c^{n-rel} + \left( \phi_c \cdot E_c^{n-relRPA} - E_c^{n-relRPA} \right) \quad (3.15)$$

oder

- das Übertragen des Korrekturfaktors auf den gesamten Korrelationsbeitrag

$$E_c^{rel} = \phi_c \cdot E_c^{n-rel}. \quad (3.16)$$

Nachdem der Effekt aller dieser Korrekturen zum einen klein ist (sowohl gegenüber dem absoluten Wert der Austausch- und Korrelationsenergie als auch gegenüber der relativistischen Korrektur des Austausches) und die verbleibenden Ungenauigkeiten dieser verschiedenen Methoden die gleiche Größenordnung haben wie die Unterschiede zwischen ihnen, können alle diese Versionen als gleichwertig betrachtet werden.

In Analogie zum Austausch werden deshalb relativistische Effekte in der Korrelation durch das letztgenannte Modell, also einen multiplikativen Korrekturfaktor, beschrieben. Das entstehende Funktional erhält die Bezeichnung EE-1, zu Vergleichszwecken kann die zweitgenannte Version (EE-2) herangezogen werden.

Inzwischen gibt es auch Versuche, die relativistische Korrelationsenergie ohne Auswertung der Ringdiagramme zu bestimmen [73]; diese habe aber noch keinen Eingang in die Standard-Funktionale gefunden.

### 3.3 Lokale Näherung

In nichtrelativistischen Rechnungen zu leichten Elementen läßt sich durch die Verwendung von Dichtefunktionalen, die über die Lokaldichtenäherung (LDA) hinausgehen [76], eine systematische Verbesserung in der Übereinstimmung der theoretischen mit experimentellen Größen (z.B. in der Gitterkonstanten oder dem Kompressionsmodul) erreichen. Infragekommende Methoden sind zum Beispiel verallgemeinerte Gradientenkorrekturen (GGA), Selbstenergiekorrekturen (SIC) [77] oder orbitalabhängige Funktionale [78, 79, 80]. Die Verwendung von GGAs bringt im relativistischen Fall keine Verbesserung, sondern führt im Gegenteil in der Regel zu einem Überkorrigieren der verbleibenden Abweichungen und zu größeren Fehlern. Beispielsweise finden Schmidt et.al. [55] und Khein et.al. [23] übereinstimmend Gitterkonstanten, die in LDA eine minimale Differenz zum Experiment ( $\lesssim 0.4\%$ ) aufweisen und in GGA-Betrachtungen um fast eine Größenordnung stärker abweichen. Die Anwendung der beiden anderen genannten Methoden beschränkt sich zur Zeit noch weitgehend auf kleinere Systeme, für die relativistische Effekte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Im Rahmen der Krieger-Li-Iafrate Näherung sind Rechnungen mit optimierten effektiven Potentialen und Selbstenergiekorrekturen aber auch schon für schwerere Elemente, allerdings nur für freie Atome, durchgeführt [81] worden.

Alle Rechnungen in dieser Arbeit erfolgen deshalb ausschließlich in Lokaldichtenäherung. Außerdem ist es für die bisher durchgeführten Rechnungen zu Gold und Platin ausreichend, den spingemittelten Fall zu betrachten. Die existierenden relativistischen Erweiterungen für die Spin-Dichte-Funktionaltheorie [82, 83, 84, 85] oder stromabhängige Funktionale [86, 87, 88, 89] können prinzipiell in das im Zuge dieser Arbeit entwickelte Programmpaket implementiert werden, sind aber, solange keine magnetischen Eigenschaften oder spinpolarisierte Systeme betrachtet werden, nicht notwendig.

Als Vorbereitung für diesen Schritt wurden alle Viererspinoren bis zur Dichte-Integration als Viererspinoren intakt gelassen und nicht über beispielsweise die Spinkomponenten summiert.

## 4 Relativistisches MAPW–Verfahren

In diesem Kapitel werden in Fortführung früherer Arbeiten [30, 53, 54] die Grundzüge des relativistischen MAPW-Verfahrens dargestellt. Insbesondere wird dabei auf die Abweichungen zu der an anderer Stelle ausgiebig diskutierten nichtrelativistischen Version (s. z.B. [90]) eingegangen.

### 4.1 Ansatz

Die verwendete Methode basiert auf dem von Bross vorgestellten MAPW-Verfahren [91, 92, 93].

Der Ansatz besteht zunächst aus einer in der ganzen Einheitszelle vorhandenen Überlagerung von ebenen Wellen

$$\psi_{\mathbf{k}}^{PW}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_c}} \sum_{\mathbf{K}, s} v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \cdot \begin{pmatrix} \chi^s \\ \frac{\hbar c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q})}{W+mc^2} \chi^s \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Weiterhin wird, wie in Abb. 2 angedeutet, um jedes Atom in der Einheitszelle eine möglichst große, mit den benachbarten Zellen und Sphären nicht überlappende, Kugel gelegt. Im Fall von Gold enthält jede Zelle nur eine Sphäre im Zentrum.



**Abbildung 2:** Skizze der Geometrie eines APW-Verfahrens. Links der allgemeine Fall mit mehreren APW-Kugeln je Einheitszelle, rechts der Spezialfall, daß nur eine Kugel im Zentrum sitzt.

Im Inneren dieser Kugeln wird der Ansatz durch weitere Funktionen ergänzt (augmentiert). Angeregt durch die Beobachtung, daß ebene Wellen nur schlecht geeignet sind, die schnellen Oszillationen der Wellenfunktion in Kernnähe zu beschreiben, werden Funktionen bereitgestellt, die als Lösung der Radialgleichung (siehe Kapitel 5.2) das gesuchte Verhalten exakt besitzen. Zu jedem Drehimpuls  $\kappa$ ,  $\mu$  wird eine Anzahl  $t(\kappa, \mu)$  solcher Radiallösungen  $g_{t\kappa}(r)$  in der großen, bzw.  $f_{t\kappa}(r)$  in der kleinen Komponente angeboten, mit der analytisch bekannten Winkelabhängigkeit (2.2) versehen und innerhalb der APW-Kugeln in der Form

$$\psi_{\mathbf{k}}^{A'}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{V_c}} \sum_{\substack{\kappa \in \mathcal{K} \\ |\mu| \leq |\kappa| - \frac{1}{2}}} i^l \sum_t A_{\kappa\mu t} \underbrace{\begin{pmatrix} g_{t\kappa}(r) & \chi_{\kappa}^{\mu}(\mathbf{r}^0) \\ i f_{t\kappa}(r) & \chi_{-\kappa}^{\mu}(\mathbf{r}^0) \end{pmatrix}}_{\psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r})} \quad (4.2)$$

dem Ansatz hinzugefügt. In der kleinen Komponente wird außerdem eine Phase  $i$  eingeführt, um reelle Radialfunktionen verwenden zu können.

Den letzten Bestandteil des Ansatzes erhält man, indem man die ebenen Wellen aus (4.1) nach sphärischen Wellen entwickelt

$$\begin{pmatrix} \chi^s \\ \frac{\hbar c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q}}{W+m^2 c^2} \chi^s \end{pmatrix} \cdot e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{\kappa\mu} i^l C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) \begin{pmatrix} j_l(qr) \chi_\kappa^\mu \\ \frac{i\hbar c q \text{sign}(\kappa)}{W+mc^2} j_{\bar{l}}(qr) \chi_{-\kappa}^\mu \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

die Entwicklung bei dem höchsten in (4.2) auftretenden Drehimpuls abbricht

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}^{M'}(\mathbf{r}) &= \frac{4\pi}{\sqrt{V_c}} \sum_{\substack{\kappa \in \mathcal{K} \\ \mu \leq |\kappa| - \frac{1}{2}}} i^l (-1) \sum_{\mathbf{K}, s} v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) \\ &\quad \begin{pmatrix} j_l(qr) \chi_\kappa^\mu(\mathbf{r}^0) \\ \frac{i\hbar c q \text{sign}(\kappa)}{W+mc^2} j_{\bar{l}}(qr) \chi_{-\kappa}^\mu(\mathbf{r}^0) \end{pmatrix} \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{V_c}} \sum_{\substack{\kappa \in \mathcal{K} \\ \mu \leq |\kappa| - \frac{1}{2}}} i^l (-1) \psi_{\mathbf{k}}^M(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

und diesen Term im Inneren der APW-Kugel vom bisherigen Ansatz abzieht. Der in dieser Arbeit verwendete Ansatz lautet damit

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}^{PW}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi}{\sqrt{V_c}} \sum_{\substack{\kappa \in \mathcal{K} \\ \mu \leq |\kappa| - \frac{1}{2}}} i^l \left\{ \psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) - \psi_{\mathbf{k}}^M(\mathbf{r}) \right\}. \quad (4.5)$$

Formal wird bei diesem Vorgehen für kleine Drehimpulse der Ebene-Wellen-Ansatz im Inneren der APW-Kugel durch Eigenfunktionen der Dirac-Gleichung ersetzt. Außerdem gewinnt man dadurch eine einfache Möglichkeit, Ansatzfunktionen zu verwenden, die in der gesamten Einheitszelle stetig sind, indem das Verschwinden der über den Ebene-Wellen Anteil hinausgehenden Terme auf dem Rand der APW-Kugel als Nebenbedingung formuliert wird. Diese Nebenbedingungen werden auf die übliche Weise [94] durch Lagrange Parameter in das noch zu formulierende Eigenwertproblem einbezogen.

Der Ansatz (4.5) ähnelt auf den ersten Blick dem entsprechenden nichtrelativistischen, jedoch ist bereits in den Quantenzahlen, die die Drehimpulse der Augmentierung durchnumerieren, eine grundlegend verschiedene Drehimpulsentartung, verbunden mit der in vierkomponentigen Rechnungen immer enthaltenen Spin-Bahn-Kopplung [4, 95], zu erkennen. Deshalb laufen alle Summen immer auch über die möglichen Spineinstellungen. Ein

zweiter grundlegender Unterschied besteht darin, daß alle Terme im Ansatz Viererspinoren sind. Dies ist insofern von Bedeutung, daß sich die zum Teil sehr eleganten numerischen Verfahren, die im nichtrelativistischen Fall entwickelt wurden, in der Regel problemlos auf die großen Komponenten, jedoch nicht ohne weiteres auf die kleinen Komponenten übertragen lassen. Die Konsequenzen werden in Abschnitt 5.6 genauer betrachtet.

Im Gegensatz zum nichtrelativistischen MAPW-Verfahren wird in dieser Arbeit darauf verzichtet, neben der Wellenfunktion selbst auch deren erste Ableitung am Rand der APW-Kugel stetig zu machen, da die Radialdifferentialgleichung (5.3) nur erster Ordnung ist und damit auf der rechten Seite der Gleichung keine Ableitungen auftreten.

## 4.2 Energieerwartungswert und Nebenbedingungen

Die Berechnung des Energieerwartungswertes

$$\langle \psi_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \int \psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) H \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (4.6)$$

kann unter Ausnutzung der Orthogonalitätsrelationen (2.4a,2.4b) auf eindimensionale Integrale zurückgeführt werden. Für diese werden zunächst folgende Akürzungen vereinbart:

$$\begin{aligned} J_{tt'\kappa}^1 &= \frac{4\pi}{V_c} \int_{r=0}^{r_0} (g_{t\kappa} g_{t'\kappa} + f_{t\kappa} f_{t'\kappa}) r^2 dr \\ J_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\kappa}^2 &= \frac{4\pi}{V_c} \int_{r=0}^{r_0} \left( j_l(qr) j_l(q'r) + \frac{\hbar^2 c^2 q q'}{(W' + mc^2)(W + mc^2)} j_{\bar{l}}(qr) j_{\bar{l}}(q'r) \right) r^2 dr \\ J_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\kappa}^3 &= \frac{4\pi}{V_c} \int_{r=0}^{r_0} V(r) \left( j_l(qr) j_l(q'r) + \frac{\hbar^2 c^2 q q'}{(W' + mc^2)(W + mc^2)} j_{\bar{l}}(qr) j_{\bar{l}}(q'r) \right) r^2 dr \\ J_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^4 &= \frac{1}{V_c} \int V(r) \cdot e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \frac{1}{V_c} \int V(r) \cdot e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}')\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Weiterhin wird die Abkürzung

$$\begin{aligned} D_{\kappa}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', s, s') &= 4\pi \sum_{|\mu| \leq |\kappa| - \frac{1}{2}} C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s', s') C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s, s) \\ &\quad \cdot Y_l^{\mu-s'}(\mathbf{q}'^0) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) \end{aligned} \quad (4.8)$$

eingeführt. Für die möglichen Kombinationen von  $s$  und  $s'$  kann (alternativ) die Summe über die Kugelflächenfunktionen auf Legendrepolynome zurückgeführt werden, vergl. [96]. Mit diesen Abkürzungen erhält man für den in gestrichenen und ungestrichenen Indizes symmetrisierten Energieerwartungswert (4.6)

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle &= 4\pi \sum_{t, t', \kappa \in \mathcal{K}, \mu} A_{\kappa\mu t'}^* A_{\kappa\mu t} \left\{ \frac{E_{t\kappa} + E_{t'\kappa}}{2} + mc^2 \right\} J_{tt'\kappa}^1 \\
&- \sum_{\substack{s, s', \mathbf{K}, \mathbf{K}' \\ \kappa \in \mathcal{K}}} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) D_{\kappa}(\mathbf{K}, \mathbf{K}', s, s') \\
&\quad \times \left( \left\{ \frac{W' + W}{2} \right\} J_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \kappa}^2 + J_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \kappa}^3 \right) \\
&+ \sum_{s, s', \mathbf{K}, \mathbf{K}'} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) \\
&\quad \times \left( \delta_{ss'} + \frac{\hbar^2 c^2 \chi^{s'+}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}')(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}) \chi^s}{(W' + mc^2)(W + mc^2)} \right) \\
&\quad \times \left( \delta^3(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \left\{ \frac{W + W'}{2} \right\} + J_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'}^4 \right). \tag{4.9}
\end{aligned}$$

Die Energieeigenwerte, bzw. Parameter,  $E_{t,\kappa}$  werden mit bereits abgespaltener Ruhemasse des Elektrons gewählt, um erstens eine Vergleichbarkeit mit nichtrelativistischen Energien zu ermöglichen und zweitens nicht kleine Abweichungen von einem großen Wert untersuchen zu müssen.

Die bereits angesprochene Forderung, daß der Ansatz in der gesamten Einheitszelle stetig sein soll, führt zu der Bedingung, daß in Gleichung (4.5) der Inhalt der geschweiften Klammer auf der Oberfläche der APW-Kugel verschwinden muß, die durch die Gleichungen

$$\forall \kappa \in \mathcal{K} \quad \forall |\mu| \leq |\kappa| - \frac{1}{2} :$$

$$0 \stackrel{!}{=} \sum_t A_{\kappa\mu t} g_{t\kappa}(R_{\text{APW}})$$

$$- \sum_{\mathbf{K}, s} v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) j_l(qR_{\text{APW}})$$

$$0 \stackrel{!}{=} \sum_t A_{\kappa\mu t} f_{t\kappa}(R_{\text{APW}}) - \sum_{\mathbf{K}, s} v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s, s)$$

$$Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) \frac{\hbar c q \text{sign}(\kappa)}{W + mc^2} j_l(qR_{\text{APW}}) \tag{4.10}$$

und deren hermitesch konjugierte Gegenstücke beschrieben wird.

Die weitere Forderung, daß die Wellenfunktion auf  $\langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = 1$  normiert sein soll, ergibt die Gleichung

$$1 \stackrel{!}{=} \langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{(4\pi)^2}{V_c} \sum_{t,t',\kappa \in \mathcal{K},\mu} A_{\kappa\mu t'}^* A_{\kappa\mu t} \int_{r=0}^{R_{\text{APW}}} (g_{t\kappa} g_{t'\kappa} + f_{t\kappa} f_{t'\kappa}) r^2 dr \\
&\quad - \frac{(4\pi)^2}{V_c} \sum_{\substack{\mathbf{K}, \mathbf{K}', s, s' \\ \kappa \in \mathcal{K}, \mu}} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s', s') \\
&\quad C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s'}(\mathbf{q}'^0) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) \\
&\quad \int_{r=0}^{R_{\text{APW}}} \left( j_l(qr) j_l(q'r) + \frac{\hbar^2 c^2 q q'}{(W' + mc^2)(W + mc^2)} j_{\bar{l}}(qr) j_{\bar{l}}(q'r) \right) r^2 dr \\
&\quad + \sum_{\mathbf{K}, s} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) \frac{2W}{W + mc^2}. \tag{4.11}
\end{aligned}$$

Um den Variationsausdruck I zu erhalten, werden die Nebenbedingungen (4.10) mit den Lagrangeparametern  $\alpha^*$  und  $\beta^*$  (bzw.  $\alpha$  und  $\beta$  für die hermitesch konjugierten Gleichungen) und die Normierungsbedingung mit  $\varepsilon$  multipliziert und zum symmetrisierten Energieerwartungswert (4.9) addiert. Zusammen mit den Abkürzungen (4.7) und (4.8) ergibt sich für das Funktional:

$$\begin{aligned}
I &= 4\pi \sum_{t,t',\kappa \in \mathcal{K},\mu} A_{\kappa\mu t'}^* A_{\kappa\mu t} \left\{ \frac{E_{n\kappa} + E_{n'\kappa}}{2} + mc^2 + \varepsilon \right\} J_{nn'\kappa}^1 \\
&\quad - \sum_{\substack{s,s',\mathbf{K},\mathbf{K}' \\ \kappa \in \mathcal{K}}} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) D_\kappa(\mathbf{K}, \mathbf{K}', s, s') \left( \left\{ \frac{W' + W}{2} + \varepsilon \right\} J_{\mathbf{q},\mathbf{q}',\kappa}^2 \right. \\
&\quad \left. + J_{\mathbf{q},\mathbf{q}',\kappa}^3 \right) + \sum_{s,s',\mathbf{K},\mathbf{K}'} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) \left( \delta_{ss'} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\hbar^2 c^2 \chi^{s'+}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}')(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}) \chi^s}{(W' + mc^2)(W + mc^2)} \right) \left( \delta^3(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \left\{ \frac{W + W'}{2} + \varepsilon \right\} + J_{\mathbf{K},\mathbf{K}'}^4 \right) \\
&\quad + \sum_{\kappa \in \mathcal{K}, \mu} \left\{ \alpha_{\kappa\mu}^* \left[ \sum_t A_{\kappa\mu t} g_{t\kappa}(R_{\text{APW}}) - \sum_{\mathbf{K}, s} v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s, s) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) j_l(qR_{\text{APW}}) \right] \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\beta_{\kappa\mu}^* \left[ \sum_t A_{\kappa\mu t} f_{t\kappa}(R_{\text{APW}}) - \sum_{\mathbf{K},s} v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) C(l, \tfrac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. \frac{\hbar c q \text{sign}(\kappa)}{W + mc^2} j_l(qR_{\text{APW}}) \right] \\
& +\alpha_{\kappa\mu} \left[ \sum_t A_{\kappa\mu t}^* g_{t\kappa}(R_{\text{APW}}) - \sum_{\mathbf{K},s} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) C(l, \tfrac{1}{2}, j; \mu - s, s) \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) j_l(qR_{\text{APW}}) \right] \\
& +\beta_{\kappa\mu} \left[ \sum_t A_{\kappa\mu t}^* f_{t\kappa}(R_{\text{APW}}) - \sum_{\mathbf{K},s} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) C(l, \tfrac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. \frac{\hbar c q \text{sign}(\kappa)}{W + mc^2} j_l(qR_{\text{APW}}) \right] \Big\} - \varepsilon \tag{4.12}
\end{aligned}$$

### 4.3 Verallgemeinertes Eigenwertproblem

Das zu lösende Gleichungssystem entsteht durch Variation des Ausdrucks I nach  $A^*$  und  $v^*$ , den konjugiert komplexen Gleichungen, die durch Variation nach  $A$  und  $v$  entstehen, sowie den Randbedingungen, die durch Variation nach den Lagrangeparametern reproduziert werden und aus der Forderung, daß jede einzelne Variation gleich Null ist:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\delta I}{\delta A_x^*} = \frac{\delta I}{\delta v_x^*} = \frac{\delta I}{\delta \alpha_x^*} = \frac{\delta I}{\delta \beta_x^*} = \frac{\delta I}{\delta A_x} = \frac{\delta I}{\delta v_x} = \frac{\delta I}{\delta \alpha_x} = \frac{\delta I}{\delta \beta_x} = \frac{\delta I}{\delta \varepsilon} \tag{4.13}$$

Außer den bereits formulierten Nebenbedingungen (4.10) und (4.11) entstehen dabei folgende Gleichungen:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\delta I}{\delta A_{\kappa\mu t}^*} = \sum_t 4\pi A_{n\kappa} \left\{ \frac{E_{\kappa\mu t} + E_{t'\kappa}}{2} + mc^2 + \varepsilon \right\} J_{tt'\kappa}^1 + \alpha_{\kappa\mu} g_{t\kappa} + \beta_{\kappa\mu} f_{t\kappa} \tag{4.14}$$

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\delta I}{\delta A_{\kappa\mu t}} = \sum_{t'} 4\pi A_{\kappa\mu t'}^* \left\{ \frac{E_{t'\kappa} + E_{t\kappa}}{2} + mc^2 + \varepsilon \right\} J_{tt'\kappa}^1 + \alpha_{\kappa\mu}^* g_{t'\kappa} + \beta_{\kappa\mu}^* f_{t'\kappa} \tag{4.15}$$

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\delta I}{\delta v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s')}$$



$$\begin{aligned}
&= - \sum_{\substack{s,s',\mathbf{K} \\ \kappa \in \mathcal{K}}} v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) D_{\kappa}(s, s', \mathbf{q}, \mathbf{q}') \left( \left\{ \frac{W + W'}{2} + \varepsilon \right\} J_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \kappa}^2 + J_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \kappa}^3 \right) \\
&\quad + \sum_{\mathbf{K}, s, s'} v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) \left( \delta^3(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \delta_{ss'} \frac{2W}{W + mc^2} \left\{ \frac{W + W'}{2} + \varepsilon \right\} \right. \\
&\quad \left. + \left( \delta_{ss'} + \frac{\hbar^2 c^2 \chi^{s'+}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}')(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}) \chi^s}{(W' + mc^2)(W + mc^2)} \right) J_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^4 \right) \\
&\quad - \sum_{\kappa \in \mathcal{K}, \mu, s} \left\{ \alpha_{\kappa\mu} C(l, \tfrac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}'^0) j_l(q' R_{\text{APW}}) \right. \\
&\quad \left. + \beta_{\kappa\mu} C(l, \tfrac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}'^0) \frac{\hbar c q' \text{sign}(\kappa)}{W' + mc^2} j_{\bar{l}}(q' R_{\text{APW}}) \right\} \tag{4.16}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 &\stackrel{!}{=} \frac{\delta I}{\delta v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s)} \\
&= - \sum_{\substack{s,s',\mathbf{K}' \\ \kappa \in \mathcal{K}}} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') D_{\kappa}^*(s, s', \mathbf{q}, \mathbf{q}') \left( \left\{ \frac{W + W'}{2} + \varepsilon \right\} J_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \kappa}^2 + J_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \kappa}^3 \right) \\
&\quad + \sum_{\mathbf{K}', s, s'} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') \left( \delta^3(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \delta_{ss'} \frac{2W'}{W' + mc^2} \left\{ \frac{W + W'}{2} + \varepsilon \right\} \right. \\
&\quad \left. + \left( \delta_{ss'} + \frac{\hbar^2 c^2 \chi^{s+}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q})(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}') \chi^{s'}}{(W' + mc^2)(W + mc^2)} \right) J_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^4 \right) \\
&\quad - \sum_{\kappa \in \mathcal{K}, \mu, s} \left\{ \alpha_{\kappa\mu}^* C(l, \tfrac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) j_l(q R_{\text{APW}}) \right. \\
&\quad \left. + \beta_{\kappa\mu}^* C(l, \tfrac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) \frac{\hbar c q \text{sign}(\kappa)}{W' + mc^2} j_{\bar{l}}(q R_{\text{APW}}) \right\} \tag{4.17}
\end{aligned}$$

In Matrixschreibweise ist damit folgendes verallgemeinertes Eigenwertproblem zu lösen (gestrichene Größen: waagrechte Zeilen; ungestrichene Größen: senkrechte Spalten):

$$\begin{pmatrix} H_1 & 0 & H_2 & H_3 \\ 0 & H_4 & H_5 & H_6 \\ H_7 & H_8 & 0 & 0 \\ H_9 & H_{10} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v \\ A \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} S_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v \\ A \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

$$S_1(\mathbf{K}, s; \mathbf{K}', s') = - \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} D_\kappa(s, s', \mathbf{K}, \mathbf{K}') J_{\mathbf{q}\mathbf{q}'^2\kappa} + \delta^3(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \delta_{ss'} \frac{2W}{W + mc^2}$$

$$S_2(\kappa, \mu, t; \kappa', \mu', t') = \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'} 4\pi J_{tt'\kappa}^1$$

$$\begin{aligned} H_1(\mathbf{K}, s; \mathbf{K}', s') &= \sum_{\kappa} D_\kappa(s, s', \mathbf{K}, \mathbf{K}') \left\{ \frac{E + E'}{2} J_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\kappa}^2 + J_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\kappa}^3 \right\} \\ &\quad - \delta^3(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \delta_{ss'} \frac{2W}{W + mc^2} \frac{E + E'}{2} \\ &\quad - \left( \delta_{ss'} + \frac{\hbar^2 c^2 \chi^{s+}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q})(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}') \chi^{s'}}{(W' + mc^2)(W + mc^2)} \right) J_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^4 \end{aligned}$$

$$H_4(\kappa, \mu, t; \kappa', \mu', t') = -\delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'} 4\pi \frac{E_{t\kappa} + E_{t'\kappa}}{2} J_{tt'\kappa}^1$$

$$H_2(\mathbf{K}, s; \kappa' \mu') = C(l', \frac{1}{2}, j; \mu' - s, s) Y_l^{\mu' - s}(\mathbf{q}^0) j_{l'}(qR_{\text{APW}})$$

$$H_3(\mathbf{K}, s; \kappa' \mu') = C(l', \frac{1}{2}, j; \mu' - s, s) Y_l^{\mu' - s}(\mathbf{q}^0) \frac{\hbar c q \text{sign}(\kappa')}{W + mc^2} j_{l'}(qR_{\text{APW}})$$

$$H_7(\kappa, \mu; \mathbf{K}', s') = C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s', s') Y_l^{\mu - s'}(\mathbf{q}^0) j_l(q'R_{\text{APW}})$$

$$H_9(\kappa, \mu; \mathbf{K}', s') = C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s', s') Y_l^{\mu - s'}(\mathbf{q}^0) \frac{\hbar c q' \text{sign}(\kappa)}{W' + mc^2} j_l(q'R_{\text{APW}})$$

$$H_8(\kappa, \mu; \kappa', \mu', t') = -\delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'} g_{\kappa t'}(R_{\text{APW}})$$

$$H_{10}(\kappa, \mu; \kappa', \mu', t') = -\delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'} f_{\kappa t'}(R_{\text{APW}})$$



## 4.4 Energiegradient, Zustandsdichte und Fermienergie

### Hellmann-Feynman-Theorem

Nach dem Hellmann–Feynman–Theorem [97, 98] kann der Gradient  $\nabla_{\mathbf{k}}E$  auf einfachem Weg aus den Gradienten des Hamilton–Operators  $\nabla_{\mathbf{k}}H$  und der Normierungsmatrix  $\nabla_{\mathbf{k}}S$  gewonnen werden:

Aus

$$H\psi = E S\psi, \quad \text{bzw.} \quad \psi^+ H = E \psi^+ S \quad (4.22)$$

folgt

$$(\nabla_{\mathbf{k}}H)\psi + H(\nabla_{\mathbf{k}}\psi) = (\nabla_{\mathbf{k}}E)S\psi + E(\nabla_{\mathbf{k}}S)\psi + ES(\nabla_{\mathbf{k}}\psi) \quad (4.23)$$

und nach Multiplikation mit  $\psi^+$  von links

$$(\nabla_{\mathbf{k}}E)\underbrace{\psi^+ S\psi}_{=1} = \psi^+ (\nabla_{\mathbf{k}}H)\psi - \underbrace{\psi^+ E(\nabla_{\mathbf{k}}S)\psi + \psi^+ H(\nabla_{\mathbf{k}}\psi) - \psi^+ ES(\nabla_{\mathbf{k}}\psi)}_{=0}. \quad (4.24)$$

Damit gilt für die Ableitung der Energieeigenwerte nach den Komponenten des Ausbreitungsvektors  $\mathbf{k}$

$$\nabla_{\mathbf{k}}E = \psi^+ (\nabla_{\mathbf{k}}H - E \nabla_{\mathbf{k}}S)\psi. \quad (4.25)$$

Auch die Tatsache, daß die den Hamiltonoperator repräsentierende Matrix um die Nebenbedingungen erweitert wurde, ändert diese Beziehung nicht, da Gleichung (4.22) nach wie vor gilt. Die Ableitungen der Matrixeinträge in  $H$  und  $S$  erfolgen analytisch, so daß die gebildeten Gradienten mit der gleichen Genauigkeit wie die Lösungen des Eigenwertproblems vorliegen. Der hierfür notwendige numerische Mehraufwand ist minimal.

### Numerischer Test

Die Genauigkeit dieser Gradienten kann numerisch überprüft werden, indem die Energieeigenwerte mehrerer dicht beieinander liegender Ausbreitungsvektoren  $\mathbf{k}$  mittels eines geeigneten Differenzenquotienten ausgewertet werden.

Wenn man die Taylor-Entwicklung der Funktion  $f$  um  $x$

$$\begin{aligned} f(x + \Delta x) &= f(x) + \Delta x f'(x) + (\Delta x)^2 f''(x) + (\Delta x)^3 f^{(3)}(x) + (\Delta x)^4 f^{(4)}(x) \\ &\quad + (\Delta x)^5 f^{(5)}(x) + (\Delta x)^6 f^{(6)}(x) + \dots \end{aligned} \quad (4.26)$$

für ein positives und ein negatives  $\Delta x$  auswertet, verschwinden alle in  $\Delta x$  geraden Terme und man erhält

$$d_1 = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} = f'(x) + (\Delta x)^2 f^{(3)}(x) + (\Delta x)^4 f^{(5)}(x) + \dots \quad (4.27)$$

und bei Verdopplung von  $\Delta x$

$$\begin{aligned} d_2 &= \frac{f(x + 2\Delta x) - f(x - 2\Delta x)}{4\Delta x} \\ &= f'(x) + 4(\Delta x)^2 f^{(3)}(x) + 16(\Delta x)^4 f^{(5)}(x) + \dots \end{aligned} \quad (4.28)$$

Durch eine geeignete Linearkombination von  $d_1$  und  $d_2$  kann man auch den Term  $\propto (\Delta x)^2$  eliminieren und der Ausdruck

$$f'(x) = \frac{1}{3}(4 \cdot d_1 - d_2) + \mathcal{O}((\Delta x)^4) \quad (4.29)$$

für die Ableitung enthält lediglich Fehler in der Ordnung  $(\Delta x)^4$ .

Die Gradienten sowohl aller Matrixelemente als auch der Energieeigenwerte stimmen auf mindestens 9 gültige Ziffern mit den so gewonnen numerischen Kontrollwerten überein. Der begrenzende Faktor dieser Übereinstimmung ist der Stellenschwund bei der Differenzbildung in der numerischen Ableitung.

### Zustandsdichte

Im Energieintervall  $[E, E + dE]$  liegen

$$N(E) = \underbrace{\frac{V}{(2\pi)^3}}_{\text{k-Punkt-Dichte}} \cdot \int_{E(\mathbf{k}) \in [E, E+dE]} d^3\mathbf{k} \quad (4.30)$$

Zustände. Die Vorschrift, daß nur Zustände im infinitesimalen Energieintervall gezählt werden, wird durch die  $\delta$ -Funktion  $\delta(E - E(\mathbf{k}))$  erzwungen

$$N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int \delta(E - E(\mathbf{k})) d^3\mathbf{k}. \quad (4.31)$$

Die Ladung ergibt sich als Integral dieses Ausdrucks über alle Energien unterhalb der Fermienergie

$$Z = e^2 \int_{-\infty}^{E_F} N(E) dE = \frac{V \cdot e^2}{(2\pi)^3} \cdot \int \Theta(E - E(\mathbf{k})) d^3\mathbf{k}. \quad (4.32)$$

Damit sind Zustandsdichte und Ladung des Systems durch die beiden Gleichungen

$$N(E) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{1.BZ} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) d^3k \quad (4.33)$$

$$Z(E) = \frac{e^2 \cdot V_0}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{1.BZ} \Theta(E - E_n(\mathbf{k})) d^3k \quad (4.34)$$

bestimmt.

Zustandsdichte und Ladung sind verknüpft über

$$\frac{dZ}{dE} = N(E), \quad (4.35)$$

bzw. in linearisierter Näherung

$$Z(E) = Z(E_0) + (E - E_0) \cdot N(E_0). \quad (4.36)$$

### Fermienergie

Mit der Vorgabe eines bekannten  $Z(E_F) = Z_0$  erhält man aus (4.36) die zur Iteration auf die Fermienergie benutzte Gleichung

$$E = E_0 + \frac{Z(E) - Z(E_0)}{N(E)}. \quad (4.37)$$

Die Auswertung des Integrals folgt der Methode von Gilat und Raubenheimer [99, 100]. In [101] wurde gezeigt, daß diese Methode beispielsweise der Tetraedermethode überlegen ist.

Das Integral über die besetzten Energiezustände wird dabei in eine Summe aufgespalten, in der die Funktionen  $E_n(\mathbf{k})$  an der  $i$ -ten Stützstelle durch die ersten beiden Glieder der Taylor-Reihe beschrieben werden, in der also für jeden Summanden die Äquienergiefläche durch eine Ebene genähert wird.

$$\begin{aligned} \int_{1.BZ} \Theta(E_F - E_n(\mathbf{k})) d^3k &= \sum_i \int_{w_i} \Theta(E_F - E_n(\mathbf{k})) d^3k \\ &\approx \sum_i \int_{w_i} \Theta(E_F - E_i - \nabla E|_i \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_i)) d^3k \end{aligned} \quad (4.38)$$

### 4.5 Sphärisch gemittelte Ladungsdichte

Die zentrale Größe der Dichtefunktionaltheorie ist die elektronische Dichte. In Warped-Muffin-Tin Näherung wird im Inneren der APW-Kugel zur Berechnung aller Coulombbeiträge nur die sphärisch gemittelte Ladungsdichte benötigt.

Die Ladungsdichte innerhalb der APW-Kugel ist durch

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (4.39)$$

mit der Wellenfunktion  $\psi$  nach (4.5) gegeben.

Die sphärisch gemittelte Ladungsdichte ergibt sich durch die Integration von (4.39) über den vollen Raumwinkel; bei der Verwendung von normierten Kugelflächenfunktionen (s.Gl. 2.1) im Ansatz ist die Winkelintegration trivial.

Der Ausdruck, den man durch Ausquadrieren des Ansatzes erhält

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \frac{1}{V_c} \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}', s, s'} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') e^{-i\mathbf{q}'\mathbf{r}} \left( \frac{\chi^{s'}}{W'+mc^2} \right)^+ v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left( \frac{\chi^s}{W+mc^2} \right) \\ &+ \frac{4\pi}{V_c} \Theta(r_{APW} - r) \left( \left[ \sum_{\mathbf{K}', s'} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') e^{-i\mathbf{q}'\mathbf{r}} \left( \frac{\chi^{s'}}{W'+mc^2} \right)^+ \right. \right. \\ &\quad \times \sum_{\kappa \in \mathcal{K}, \mu} i^l \left\{ \sum_n A_{\kappa\mu n} \begin{pmatrix} g_{n\kappa} & \chi_{\kappa}^{\mu}(\mathbf{r}^0) \\ i f_{n\kappa} & \chi_{-\kappa}^{\mu}(\mathbf{r}^0) \end{pmatrix} \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_{\mathbf{K}, s} v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) C(l, \frac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) \right. \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left( \begin{array}{c} j_l(qr) \chi_\kappa^\mu(\mathbf{r}^0) \\ \frac{i\hbar c q \text{sign}(\kappa)}{W+mc^2} j_{\bar{l}}(qr) \chi_{-\kappa}^\mu(\mathbf{r}^0) \end{array} \right) \Bigg] + h.c. \Bigg) \\
& + \frac{(4\pi)^2}{V_c} \Theta(r_{APW} - r) \sum_{\kappa \in \mathcal{K}, \kappa' \in \mathcal{K}, \mu, \mu'} i^{l-l'} \left\{ \sum_{n'} A_{\kappa'\mu'n'}^* \left( \begin{array}{c} g_{n'\kappa'} \chi_{\kappa'}^{\mu'}(\mathbf{r}^0) \\ i f_{n'\kappa'} \chi_{-\kappa'}^{\mu'}(\mathbf{r}^0) \end{array} \right)^+ \right. \\
& - \sum_{\mathbf{K}', s'} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') C(l', \tfrac{1}{2}, j'; \mu' - s', s') Y_{l'}^{\mu' - s'}(\mathbf{q}^0) \\
& \left. \left( \begin{array}{c} j_{l'}(q'r) \chi_{\kappa'}^{\mu'}(\mathbf{r}^0) \\ \frac{i\hbar c q' \text{sign}(\kappa')}{W'+mc^2} j_{\bar{l}'}(q'r) \chi_{-\kappa'}^{\mu'}(\mathbf{r}^0) \end{array} \right)^+ \right\} \left\{ \sum_n A_{\kappa\mu n} \left( \begin{array}{c} g_{n\kappa} \chi_\kappa^\mu(\mathbf{r}^0) \\ i f_{n\kappa} \chi_{-\kappa}^\mu(\mathbf{r}^0) \end{array} \right) \right. \\
& - \sum_{\mathbf{K}, s} v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) C(l, \tfrac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu - s}(\mathbf{q}^0) \\
& \left. \left( \begin{array}{c} j_l(qr) \chi_\kappa^\mu(\mathbf{r}^0) \\ \frac{i\hbar c q \text{sign}(\kappa)}{W+mc^2} j_{\bar{l}}(qr) \chi_{-\kappa}^\mu(\mathbf{r}^0) \end{array} \right) \right\}, \tag{4.40}
\end{aligned}$$

kann stark vereinfacht werden, indem man die Klammern innerhalb der APW-Kugel ausmultipliziert und in den in Radialfunktionen und ebenen Wellen gemischten Termen die ebenen nach sphärischen Wellen entwickelt. Im Hinblick auf die nachfolgende sphärische Mittelung kann diese Entwicklung auf die bereits auftretenden Drehimpule beschränkt werden. Integriert man diesen Ausdruck jetzt über den vollen Raumwinkel, so heben sich die gemischten Terme gegeneinander weg. Neben den durch die Heavyside-Funktion  $\Theta(R_{APW} - r)$  auf das Innere der APW-Kugel beschränkten Anteilen enthält dieser Ausdruck auch noch den Summanden, der allein durch die ebenen Wellen getragen wird und in der gesamten Elementarzelle beiträgt. Dieser Anteil spielt eine Sonderrolle, weil er für die weitere Rechnung nur in Fourierdarstellung benötigt wird und die sphärische Mittelung im Ortsraum deshalb nicht zweckdienlich ist. Für den verbleibenden Ausdruck

$$\begin{aligned}
\rho_{sph}(\mathbf{r}) &= \rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{V_c} \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}', s, s'} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) \\
&\quad \times \left( \delta_{ss'} + \frac{\hbar^2 c^2 (\chi^{s'})^+ (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q}') (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q}) \chi^s}{(W' + mc^2)(W + mc^2)} \right) e^{i(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \mathbf{r}} \tag{4.41}
\end{aligned}$$

erhält man

$$\begin{aligned}
\int \rho_{sph}(\mathbf{r}) d\Omega &= \frac{(4\pi)^2}{V_c} \Theta(r_{APW} - r) \sum_{\kappa \in \mathcal{K}, \mu} \left[ \sum_{n, n'} A_{\kappa\mu n}^* A_{\kappa\mu n} (g_{n'\kappa} g_{n\kappa} + f_{n'\kappa} f_{n\kappa}) \right. \\
&\quad \left. - \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}', s, s'} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}', s') v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times C(l, \tfrac{1}{2}, j; \mu - s', s') C(l, \tfrac{1}{2}, j; \mu - s, s) Y_l^{\mu-s'}(\mathbf{q}^0) Y_l^{\mu-s}(\mathbf{q}^0) \\ & \times \left( j_l(q'r) j_l(qr) + \frac{\hbar^2 c^2 q' q}{(W' + mc^2)(W + mc^2)} j_l(q'r) j_l(qr) \right) \Big] . \end{aligned} \quad (4.42)$$

### Ladungsneutralität

Bei Integration über die Einheitszelle ergibt das Integral  $\int e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}')\mathbf{r}} d\mathbf{r} = V_c \delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}')$ , damit trägt der in Gleichung (4.41) herausgenommene Dichteanteil die Ladung

$$\rho_{eb.W.} = \rho_0 = \sum_{\mathbf{K}, s} v^*(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) v(\mathbf{k}, \mathbf{K}, s) \frac{2W}{W + mc^2} . \quad (4.43)$$

Einen Test über die interne numerische Genauigkeit des Verfahrens erhält man, indem man die Ladungsneutralität

$$Z_{nuc} \stackrel{?}{=} \rho_0 + \int_0^{R_{APW}} \rho_{sph}(r) r^2 dr \quad (4.44)$$

überprüft.

Falls das Normierungsintegral (4.11) und das Integral über die sphärisch gemittelte Ladungsdichte (4.42) mit identischen Integrationsroutinen ausgewertet werden, ergibt sich eine Genauigkeit von 11-12 geltenden Ziffern (eine relative Genauigkeit von ca.  $3 \cdot 10^{-12}$ ). Auch wenn dieser Wert eine obere Grenze darstellt, so gewinnt man auf diese Weise doch einen Anhaltspunkt für die Genauigkeit der Lösung des Eigenwertproblems. Werden im Normierungsintegral die analytischen Formeln für die Integration der Besselfunktionen benutzt, so reduziert sich die Übereinstimmung um 1-2 Ziffern.

## 4.6 Asphärische Ladungsdichte

Während (in WMT) die gesamte Elektrostatik durch die oben dargestellte sphärische Ladungsdichte beschrieben werden kann, ist die Bildung des Austausch- und Korrelationsfunktionals ein nichtlinearer Prozeß, der nicht mit der sphärischen Mittelung vertauscht. Potential und Energie müssen in diesem Fall aus der vollständigen Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  gebildet werden und können erst anschließend gemittelt werden.

Hierfür werden zuerst analog zur Gauss-Integration eine kleine Anzahl (4–12) ausgezeichnete Richtungen  $\mathbf{r}_i^0$  bestimmt, die für einen möglichst hohen Drehimpuls  $l$  die Beziehung

$$\int f(\mathbf{r}^0) d\Omega = \sum_i f(\mathbf{r}_i^0) \quad (4.45)$$

erfüllen, wenn man für  $f(\mathbf{r}^0)$  die von der Symmetrie erlaubten Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m$  (oder auch die reellwertigen  $\mathcal{Y}_{l\nu}$  (s. Anh. A.1) bzw. die Gitterharmonischen  $H_{nx}$  (s. Anh. A.2) zu diesen Drehimpulsen) einsetzt.

Entlang dieser Richtungen kann dann an jeder radialen Stützstelle der Wert der Wellenfunktion  $\psi_k(r \cdot \mathbf{r}_i^0)$  bestimmt und diese ausquadriert werden.

Die Symmetrisierung über die äquivalenten irreduziblen Keile in der Brillouin-Zone ist jeweils problemlos möglich, solange nur die Spinoren  $\chi_k^\mu$  oder nur die ebenen Wellen untereinander betroffen sind, da diese Symmetrisierung für jeden Drehimpuls bzw. für jede



Kombination von Gittervektoren einmal außerhalb der rechenzeitintensiven Schleifen erfolgen kann. In dem gemischten Term ist eine solche Vorabberechnung nicht praktikabel, so daß die Auswertung des Produktes  $f(r)\chi_{\mathbf{k}}^{\mu}\cdot e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$  innerhalb aller(!) Schleifen über Drehimpulse, Gittervektoren und Eigenwerte erfolgen muß und den hinsichtlich der Rechenzeit aufwendigsten Teil des Programmpaketes (vergl. Abschnitt 5.6) darstellt.

Man erhält auf diese Weise einen Satz Dichten entlang der vorgegebenen Richtungen  $\rho(\mathbf{r}_i)$ . Mit dieser Information kann dann das Austausch- und Korrelationspotential (oder die -Energie) entlang dieser Richtungen bestimmt und anschließend über die Richtungen gemittelt werden (s. Kap. 4.7.6) oder aus den Dichten entlang der Richtungen durch eine harmonische Analyse die Dichtebeiträge zu den nächsten von der Symmetrie erlaubten Kugelflächenfunktionen bestimmt werden (s. Kap. 7.9). Man erhält dann die Dichte in der entwickelten Form

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l,\nu} r^l \tilde{\rho}_{l\nu}(r) \mathcal{Y}_{l,\nu}(\mathbf{r}^0) . \quad (4.46)$$

Die Entwicklung bricht, abhängig von der Anzahl der gewählten Richtungen, bei dem höchsten Drehimpuls ab, für den gemäß Gleichung (4.45) der exakte Entwicklungskoeffizient garantiert wird. Aus dem radialen Anteil  $\tilde{\rho}_{l\nu}(r)$  wurde der triviale Faktor  $r^l$  herausgezogen, der andernfalls die Splineentwicklung dominiert.

## 4.7 Potential

An dieser Stelle sei nocheinmal auf die Näherungen (vergl. Abschnitt 3.1) verwiesen, die die volle relativistische Wechselwirkung auf das gewöhnliche, nur von der elektronischen Dichte abhängige, Coulombpotential reduzieren. Damit kann auch die Berechnung des elektrostatischen Potentials völlig analog zum nichtrelativistischen Fall [102, 103] erfolgen. Deshalb sollen an dieser Stelle nur kurz die wesentlichen Gesichtspunkte skizziert werden.

### 4.7.1 Zerlegung der Dichte

Zur Auswertung wird die Gesamtdichte in vier ladungsneutrale Anteile zerlegt und für jeden Anteil Potential und Fourierkoeffizienten bestimmt [102, 104].

Man erhält die folgenden vier Bestandteile:

1. einen in jeder APW-Kugel sphärisch symmetrischen Teil, bestehend aus dem sphärischen Teil der Elektronendichte in der APW-Kugel, der im Zentrum der Kugel lokalisierten Kernladung und dem von den ebenen Wellen herrührenden sphärisch gemittelten Ladungsbeitrag, der hier ebenfalls als im Zentrum lokalisiert angenommen wird

$$n_1(\mathbf{r}) = \rho^{0,I}(r) + [\rho_0 V_c - Z_{\text{nuc}}] \delta(\mathbf{r}) \quad (4.47)$$

2. den Beitrag der ebenen Wellen mit  $\mathbf{k} \neq 0$ , der bereits für sich ladungsneutral ist,

$$n_2(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \rho(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (4.48)$$

3. den nicht sphärisch symmetrischen Anteil des nullten Fourierkoeffizienten

$$n_3(\mathbf{r}) = [1 - V_c \delta(\mathbf{r})] \rho_0 \quad (4.49)$$

4. die nicht sphärischen Beiträge der Ladungsdichte in den APW-Kugeln

$$n_4(\mathbf{r}) = \sum_{n_x \neq 0} \rho^{n_x, I}(r) K_{n_x}(\mathbf{r}^0) \quad (4.50)$$

#### 4.7.2 Sphärischer Anteil in der APW-Kugel

Das Integral über diese Dichte ist gleichbedeutend mit der Forderung der Ladungsneutralität an das Gesamtsystem:

$$Z_{\text{nuc}} = 4\pi \int_0^{R_{\text{APW}}} \rho^{0, I}(r) r^2 dr + \rho_0 V_c. \quad (4.51)$$

Diese Beziehung wird als Test für die numerische Genauigkeit (vergl. Kapitel 4.5) benutzt. Das Potential zu dieser Dichte lautet (B.3, B.4)

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{l=0}^{(1)}(r) = & 4\pi e^2 \left( \frac{1}{r} \int_0^r (r')^2 \tilde{\rho}_{l=0}(r') dr' + \int_r^{R_{\text{max}}} r' \tilde{\rho}_{l=0}(r') dr' \right) \\ & - \frac{e^2 Z_{\text{Nuc}}}{r} + \frac{e^2 V_c \rho_0}{r} \end{aligned} \quad (4.52)$$

und die Fourierkoeffizienten sind durch

$$V_{l=0}^{(1)}(\mathbf{k}) = \begin{cases} \frac{4\pi}{V_c} \frac{1}{k} \int_0^{R_{\text{Max}}} \tilde{V}_{l=0}^{(1)}(r) \sin(kr) r dr & \mathbf{k} \neq 0 \\ \frac{4\pi}{V_c} \int_0^{R_{\text{Max}}} \tilde{V}_{l=0}^{(1)}(r) r^2 dr & \mathbf{k} = 0 \end{cases} \quad (4.53)$$

bestimmt. Insbesondere lauten die Fourierkoeffizienten der Potentialbeiträge der zweiten Zeile von (4.52)

$$V_{2.\text{Zeile}}(\mathbf{k}) = \begin{cases} -e^2 (Z_{\text{nuc}} - V_c \rho_0) \frac{4\pi}{V_c} \frac{1}{\mathbf{k}^2} (1 - \cos(k R_{\text{APW}})) & \mathbf{k} \neq 0 \\ -e^2 (Z_{\text{nuc}} - V_c \rho_0) \frac{4\pi}{V_c} \frac{R_{\text{APW}}^2}{2} & \mathbf{k} = 0. \end{cases} \quad (4.54)$$

### 4.7.3 Anteil der ebenen Wellen in der gesamten Brillouin Zone

Für diesen Dichtebeitrag sind die Fourierkoeffizienten des Potentials durch die Gleichung (B.13)

$$V^{(2)}(\mathbf{k}) = \begin{cases} \frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \rho^g(\mathbf{k}) & \mathbf{k} \neq 0 \\ 0 & \mathbf{k} = 0 \end{cases} \quad (4.55)$$

bestimmt. Das Potential im Ortsraum folgt zu

$$V^{(2)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} V^{(2)}(\mathbf{k}). \quad (4.56)$$

$$V^{(2)}(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{\mathbf{k}^2} \rho^g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (4.57)$$

$$\tilde{V}_{l\nu}^{(2)}(r) = \frac{4\pi e^2}{r^l} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{\mathbf{k}^2} \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{k}^0) (2l+1) i^l j_l(kr) \eta_{l\nu} \rho^g(\mathbf{k}) \quad (4.58)$$

und damit

$$V^{(2)}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} r^l \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{r}^0) \tilde{V}^{(2)}(r). \quad (4.59)$$

Falls nicht mit dem vollen asphärischen Potential gerechnet wird, müssen diese Beiträge korrigiert werden. Für das Warped-Muffin-Tin Potential werden im Inneren der APW-Kugel alle nichtsphärischen Potentialbeiträge zu Null gesetzt; das bedeutet:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{n_x}^{(2),WMT}(\mathbf{r}) &= \delta_{n_x,0} \Theta(R_{APW} - r) \left( 4\pi e^2 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{\mathbf{k}^2} j_0(kr) \rho^g(\mathbf{k}) \right) \\ &\quad + \Theta(r - R_{APW}) \left( 4\pi e^2 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{\mathbf{k}^2} \mathcal{Y}_{n_x}(\mathbf{k}^0) (2l+1) i^l j_l(kr) \eta_{l\nu} \right. \\ &\quad \left. \times \rho^g(\mathbf{k}) \right) \end{aligned} \quad (4.60)$$

Um die Fourierkoeffizienten entsprechend zu korrigieren, wird

- vom Ausdruck (B.13) derjenige Anteil, der aus dem Inneren der APW-Kugel stammt (und alle Drehimpulse beinhaltet), abgezogen

$$\begin{aligned} V_a(\mathbf{k}) &= \frac{4\pi e^2}{V_c} \int_I \left( \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \frac{1}{\mathbf{k}'^2} \rho^g(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ &= \frac{4\pi e^2}{V_c} \int_I \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \frac{1}{\mathbf{k}'^2} \rho^g(\mathbf{k}') e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.61)$$

Falls  $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$  ist, ergibt das Integral trivialerweise

$$V_{a,1}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{V_c} \frac{1}{\mathbf{k}^2} \rho^g(\mathbf{k}) \frac{4\pi R_{APW}^3}{3}, \quad (4.62)$$

andernfalls wird die Exponentialfunktion nach Kugelflächenfunktionen entwickelt und eine 1 als  $\mathcal{Y}_{l=0}(\mathbf{r}^0)$  eingeschoben.

$$\begin{aligned}
V_{a,2}(\mathbf{k}) &= \frac{4\pi e^2}{V_c} \sum_{l\nu} \int_I \sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k}' \neq \mathbf{k}}} \frac{1}{k'^2} \rho^g(\mathbf{k}') (2l+1) i^l j_l(|\mathbf{k}' + \mathbf{k}|r) \eta_{l\nu} \\
&\quad \mathcal{Y}_{l\nu}((\mathbf{k}' - \mathbf{k})^0) \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}^0) \mathcal{Y}_{l=0}(\mathbf{r}^0) d^3\mathbf{r} \\
&= \frac{(4\pi)^2 e^2}{V_c} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k}' \neq \mathbf{k}}} \frac{1}{k'^2} \rho^g(\mathbf{k}') \int_0^{R_{\text{APW}}} j_0(|\mathbf{k}' + \mathbf{k}|r) r^2 dr \\
&= \frac{(4\pi)^2 e^2}{V_c} R_{\text{APW}}^3 \sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k}' \neq \mathbf{k}}} \frac{1}{k'^2} \rho^g(\mathbf{k}') \frac{j_1(|\mathbf{k}' + \mathbf{k}|R_{\text{APW}})}{|\mathbf{k}' + \mathbf{k}|R_{\text{APW}}}
\end{aligned} \tag{4.63}$$

- und anschließend der zur ersten Zeile von (4.60) gehörende Fourierkoeffizient

$$\begin{aligned}
V_b(\mathbf{k}) &= \frac{(4\pi)^2 e^2}{V_c} \frac{1}{k} \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \frac{1}{k'^2} \rho^g(\mathbf{k}') \int_0^{R_{\text{APW}}} j_0(k'r) \sin(kr) r dr \\
&= \frac{(4\pi)^2 e^2}{V_c} \frac{1}{k} \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \frac{1}{k'^2} \rho^g(\mathbf{k}') \frac{1}{k'} \int_0^{R_{\text{APW}}} \sin(k'r) \sin(kr) dr
\end{aligned} \tag{4.64}$$

dazuaddiert.

Sowohl  $V_{a,2}$  als auch  $V_b$  ergeben für  $\mathbf{k} = 0$  den Beitrag

$$V_{a,2}(\mathbf{0}) = V_b(\mathbf{0}) = \frac{(4\pi)^2 e^2}{V_c} \frac{1}{k} \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \frac{1}{k'^2} \rho^g(\mathbf{k}') \frac{R_{\text{APW}}^2}{k'} j_1(k'R_{\text{APW}}) \tag{4.65}$$

und heben sich wegen des unterschiedlichen Vorzeichens der beiden Korrekturen gegenseitig auf.

Die entsprechend korrigierten Fourierkoeffizienten lauten damit

$$V^{(2),WMT}(\mathbf{k}) = \begin{cases} V^{(2)}(\mathbf{k}) - V_{a,1}(\mathbf{k}) - V_{a,2}(\mathbf{k}) + V_b(\mathbf{k}) & \mathbf{k} \neq 0 \\ 0 & \mathbf{k} = 0. \end{cases} \tag{4.66}$$

#### 4.7.4 Nichtsphärischer Beitrag des nullten Fourierkoeffizienten

Das Potential im Ortsraum lautet

$$\begin{aligned}
V^{(3)}(\mathbf{r}) &= e^2 \int \frac{\rho_0 (1 - \sum_{\mathbf{R}} V_c \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \\
&= e^2 \rho_0 V_c \left[ \frac{1}{V_c} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' - \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right].
\end{aligned} \tag{4.67}$$

Nach dem Ewald-Verfahren [105], verwendet in der von Bross erweiterten Version [106], berechnet sich dieser Term als

$$V^{(3)}(\mathbf{r}) = -e^2 \rho_0 V_c \left[ \frac{1}{r} + \frac{2\pi r^2}{3V_c} - \frac{1}{a} \sum_{lm} \beta_{lm} \left( \frac{r}{a} \right)^l \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{r}^0) \right] \quad (4.68)$$

mit für jede Kristallstruktur, unabhängig von Gitterkonstante und Kernladung, einmalig bestimmten Koeffizienten  $\beta_{lm}$  und der zugehörige Fourierkoeffizient lautet

$$V(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \rho_0. \quad (4.69)$$

Weil auch hier in der unendlichen Summe über die Drehimpulse Terme weggelassen werden, müssen (für  $\mathbf{k} \neq 0$ ) die Fourierkoeffizienten entsprechend korrigiert werden:

$$\begin{aligned} V_{\text{kor}}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{V_c} \int \sum_{l'm'} i^{l'} (2l+1) \eta_{l'm'} \mathcal{Y}_{l'm'}(\mathbf{r}^0) \mathcal{Y}_{l'm'}(\mathbf{k}^0) j_l(kr) \\ &\quad \times \frac{1}{a} \sum_{lm} \left( \frac{r}{a} \right)^l \beta_{lm} \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{r}^0) d^3\mathbf{r} \\ &= \sum_{lm} \frac{1}{a} \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{k}^0) i^l \frac{4\pi}{V_c} \beta_{lm} \int_0^{R_{\text{APW}}} j_l(kr) \left( \frac{r}{a} \right)^l r^2 dr \end{aligned} \quad (4.70)$$

also

$$V(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \rho_0 - e^2 \rho_0 4\pi \sum_{lm} i^l \beta_{lm} \frac{1}{a^{l+1}} \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{k}^0) \frac{1}{k} R_{\text{APW}}^{l+2} j_{l+1}(kR_{\text{APW}}). \quad (4.71)$$

Hierbei läuft die Summe über  $l$  und  $m$  über all diejenigen Drehimpulse, die in (4.68) nicht berücksichtigt sind, also im Warped-Muffin-Tin Fall über alle  $l \neq 0$ . Die Entwicklung kann abgebrochen werden, wenn weitere Glieder der Reihe kleiner als die numerische Genauigkeit sind.

Anmerkung: Falls die Ladungsdichte anders zerlegt wird und die nullte Zelle hier nicht mitgenommen wird, müssen die Fourierkoeffizienten entsprechend korrigiert werden:

$-\frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \rho_0$  ist nur der Fourierkoeffizient, wenn über alle Zellen summiert wird. Falls die nullte Zelle gesondert behandelt wird, muß entsprechend korrigiert werden; man erhält  $-\frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \rho_0 \cdot \cos(kR_{\text{APW}})$ .

#### 4.7.5 Multipole

Potential und Fourierkoeffizienten der Multipole in der zentralen Einheitszelle werden durch die Gleichungen (B.3), (B.4) und (B.8) bestimmt.

Die in anderen Zellen liegenden Dichtebeiträge sind zwar ladungsneutral, tragen aber, weil sie nicht sphärisch symmetrisch sind, zum Potential in der zentralen Zelle bei.

Das nach Multipolen entwickelte Potential

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \\ &= \sum_{l\nu} \eta_{l\nu} \sum_{\mathbf{R}} \int \frac{r'^l}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{l+1}} \mathcal{Y}_{l\nu}((\mathbf{r} - \mathbf{R})^0) \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}'^0) \rho(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (4.72)$$

kann nach [107] als

$$\begin{aligned}
\phi(\mathbf{r}) &= \sum_{l\nu} \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}((\mathbf{r}-\mathbf{R})^0)}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l+1}} \int \eta_{l\nu} r'^l \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}'^0) \rho(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \\
&= \sum_{l\nu} \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}((\mathbf{r}-\mathbf{R})^0)}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l+1}} \int \eta_{l\nu} r'^l \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}'^0) \sum_{l'\nu'} \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\mathbf{r}'^0) r'^{l'} \tilde{\rho}_{l'\nu'}(r') r'^2 dr' d\Omega \\
&= \sum_{l\nu} \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}((\mathbf{r}-\mathbf{R})^0)}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} \int_{r'=0}^{R_{\text{APW}}} r'^{2l+2} \tilde{\rho}_{l\nu}(r') dr' \\
&= \sum_{l\nu} \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}((\mathbf{r}-\mathbf{R})^0)}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l+1}} q_{l\nu}, \tag{4.73}
\end{aligned}$$

dargestellt werden. Weil hier verschiedene Zellen betrachtet werden, ist die Unterscheidung, welcher der auftretenden Radien der kleinere ist, trivial.

Das Multipolmoment (s. (B.5)) lautet

$$q_{l\nu} = \frac{4\pi}{2l+1} \int_{r=0}^{R_{\text{APW}}} r^{2l+2} \tilde{\rho}_{l\nu}(r) dr. \tag{4.74}$$

Analog zum Ewald-Verfahren [105, 106] (vergl. (4.68)) wird die Summe über die Zellen in eine Summe über Drehimpulse umgewandelt.

$$\hat{Y}_{lm}(\mathbf{x}^0) = P_l^m(\vartheta) \begin{Bmatrix} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{Bmatrix} \tag{4.75}$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \sum_{l'm'} r^l \hat{Y}_{lm}(\mathbf{r}^0) \beta_{lm,l'm'} \frac{(l'-m')!}{(l')!} q_{l'm'} \tag{4.76}$$

Der Faktor  $\frac{(l'-m')!}{(l')!}$  entsteht, weil das Multipolmoment für  $\mathcal{Y}$  und nicht für  $\hat{Y}$  berechnet wurde.

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \sum_{l'm'} r^l \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{r}^0) \frac{(l)!}{(l-m)!} \beta_{lm,l'm'} \frac{(l'-m')!}{(l')!} q_{l'm'} \tag{4.77}$$

Auch hier hängen die Koeffizienten  $\beta_{lm,l'm'}$  nur von der Kristallstruktur und weder vom betrachteten Element noch von der Gitterkonstanten ab und können deshalb außerhalb des Selbstkonsistenzzyklus einmalig bestimmt werden.

Die Fourierkoeffizienten der Multipol-Potentialbeiträge sind nach (B.11) und (B.13)

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{k}) &= \frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \rho(\mathbf{k}) \\
&= \frac{(4\pi)^2 e^2}{V_c} \frac{1}{\mathbf{k}^2} \sum_{lm} \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{k}^0) (-i)^l \int_0^{R_{\text{APW}}} \rho_{lm}(r) r^{l+2} j_l(kr) dr. \tag{4.78}
\end{aligned}$$

Zu jedem in (4.77) berücksichtigten Glied  $V_{lm}(\mathbf{r})$  gehört der Fourierkoeffizient

$$V(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{V_c} \sum_{lm} \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{k}^0) i^{-l} \sum_{l'm'} \frac{l!}{(l')!} \frac{(l'-m')!}{(l-m)!} \beta_{lm,l'm'} q_{l'm'} \int j_l(kr) r^{l+2} dr, \tag{4.79}$$

d.h., daß der Fourierkoeffizient (4.78) für jedes weggelassene Glied entsprechend korrigiert werden muß.

Mit der Formel [108]

$$\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \left( z^{l+1} j_l(z) \right) = z^l j_{l-1}(z) \quad (4.80)$$

erhält man für das Integral in (4.79)

$$\begin{aligned} \int_0^R j_l(kr) r^{l+2} dr &= \frac{1}{k^{l+3}} \int_0^{kR} j_l(z) z^{l+2} dz \\ &= \left[ \frac{z^{l+2} j_{l+1}(z)}{k^{l+3}} \right]_0^{kR} \\ &= \frac{R^{l+2}}{k} j_{l+1}(kR) \end{aligned} \quad (4.81)$$

und für den Fourierkoeffizienten

$$V(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{V_c} \frac{1}{k} \sum_{lm} \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{k}^0) R_{\text{APW}}^{l+2} j_{l+1}(kR_{\text{APW}}) i^{-l} \sum_{l'm'} \frac{l!}{(l')!} \frac{(l'-m')!}{(l-m)!} \beta_{lm,l'm'} q_{l'm'} \quad (4.82)$$

Der nullte Fourierkoeffizient lautet

$$\begin{aligned} V(\mathbf{0}) &= \frac{1}{V_c} \sum_{lm} \sum_{l'm'} r^l \mathcal{Y}_{lm} \int_{\text{APW-Kugel}} (\mathbf{r}^0) \frac{l!}{(l')!} \frac{(l'-m')!}{(l-m)!} \beta_{lm,l'm'} q_{l'm'} r^2 dr d\Omega \\ &= \frac{4\pi}{V_c} \sum_{l'm'} \frac{(l'-m')!}{(l')!} \beta_{00,l'm'} q_{l'm'} \int_0^{R_{\text{APW}}} r^2 dr \\ &= \frac{4\pi}{V_c} \frac{R_{\text{APW}}^3}{3} \sum_{l'm'} \frac{(l'-m')!}{(l')!} \beta_{00,l'm'} q_{l'm'} \end{aligned} \quad (4.83)$$

Eine Alternative zur Berechnung der Fourierkoeffizienten über die Ortsraumdarstellung besteht darin statt (4.76) die Gleichung (4.73) auszuwerten.

Außerhalb der zentralen APW-Kugel ist das Multipol-Potential durch die Summe

$$V_{r > R_{\text{APW}}}(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{l\nu} q_{l\nu} \sum_{\mathbf{R} \in \text{EZ}} \int \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}((\mathbf{r}-\mathbf{R})^0)}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l+1}} = V_a(\mathbf{r}) \quad (4.84)$$

und im Inneren durch

$$V_{r \leq R_{\text{APW}}}(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{l\nu} q_{l\nu} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0} \in \text{EZ}} \int \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}((\mathbf{r}-\mathbf{R})^0)}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l+1}} \quad (4.85)$$

gegeben, weil hier die Terme in der zentralen Zelle von  $\mathbf{r}$  abhängig sind und bereits weiter oben behandelt wurden.

Die Fourierkoeffizienten des Außenraumbeitrags (4.84) werden berechnet, indem zuerst über die gesamte Zelle integriert und dann der auszulassende Bestandteil wieder abgezogen wird

$$V_{r > R_{\text{APW}}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V_c} \int_{\text{EZ}} V_a(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} - \frac{1}{V_c} \int_{\text{APW-Kugel}} V_a(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (4.86)$$

Der zweite Summand hebt sich bis auf den Beitrag zu  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$  gegen das Integral über (4.85) heraus, und man erhält für die Summe aus (4.84) und (4.85)

$$\begin{aligned} V(\mathbf{k}) &= -\frac{e^2}{V_c} \sum_{l\nu} q_{l\nu} \sum_{\mathbf{R}} \int_{EZ} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}((\mathbf{r}-\mathbf{R})^0)}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l+1}} d^3\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{e^2}{V_c} \sum_{l\nu} q_{l\nu} \int_{APW\text{-Kugel}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}^0)}{r^{l+1}} d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.87)$$

Die Integration über die Einheitszelle überdeckt zusammen mit der Summation über alle  $\mathbf{R}$  den ganzen Raum und weil außerdem für alle erlaubten  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{k}$  die Beziehung  $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R})}$  gilt, kann der erste Summand in ein Integral über den gesamten Raum umgeschrieben werden.

$$\begin{aligned} V(\mathbf{k}) &= -\frac{e^2}{V_c} \sum_{l\nu} q_{l\nu} \sum_{\mathbf{R}} \int_0^\infty e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}^0)}{r^{l+1}} d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{V_c} \sum_{l\nu} q_{l\nu} \int_0^{R_{APW}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}^0)}{r^{l+1}} \\ &= -\frac{e^2}{V_c} \sum_{l\nu} q_{l\nu} \sum_{\mathbf{R}} \int_{R_{APW}}^\infty e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}^0)}{r^{l+1}} d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (4.88)$$

In dem jetzt noch auftretenden Integral kann die Exponentialfunktion wie in (B.7) nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden.

$$\begin{aligned} V(\mathbf{k}) &= -\frac{e^2}{V_c} \sum_{l\nu} q_{l\nu} \int_{R_{APW}}^\infty \frac{\mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}^0)}{r^{l+1}} \sum_{l'\nu'} i^{l'} (2l'+1) \eta_{l'\nu'} \\ &\quad \cdot \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\mathbf{r}^0) \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\mathbf{k}^0) j_{l'}(kr) d\Omega r^2 dr \end{aligned} \quad (4.89)$$

Das Ausführen der Winkelintegration projiziert aus der Summe über  $l'$  und  $\nu'$  den Anteil zu  $l$  und  $\nu$  heraus und man erhält

$$V(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi e^2}{V_c} \sum_{l\nu} q_{l\nu} i^l \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{k}^0) \int_{R_{APW}}^\infty \frac{j_l(kr)}{r^{l-1}} dr. \quad (4.90)$$

Das Integral kann durch die Ableitungsformel der Besselfunktionen [108]

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz}\right)^m [z^{-n} j_n(z)] &= (-1)^m z^{-m-n} j_{n+m}(z) \\ \frac{d}{dz} \left[ \frac{j_{l-1}(z)}{z^{l-1}} \right] &= -\frac{j_l(z)}{z^{l-1}} \end{aligned} \quad (4.91)$$

analytisch gelöst werden

$$\begin{aligned} V(\mathbf{k}) &= -\frac{4\pi e^2}{V_c} \frac{1}{k} \sum_{l\nu} q_{l\nu} i^l \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{k}^0) \left. \frac{j_{l-1}(kr)}{r^{l-1}} \right|_{R_{APW}}^\infty \\ &= -\frac{4\pi e^2}{V_c} \frac{1}{k} \sum_{l\nu} q_{l\nu} i^l \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{k}^0) \frac{j_{l-1}(kR_{APW})}{R_{APW}^{l-1}}. \end{aligned} \quad (4.92)$$



### 4.7.6 Austausch- und Korrelationspotential

Zu dem so definierten elektrostatischen Potential kommt noch der Potentialbeitrag  $V_{xc}[n]$  gemäß Kapitel 3 dazu.

Dieser Beitrag wird im Inneren der APW-Kugel entlang der ausgezeichneten Richtungen bestimmt und anschließend sphärisch gemittelt. Im Ortsraum werden die Potentiale einfach addiert, die Fourierkoeffizienten im Inneren der APW-Kugel werden nach (B.3) und die im Außenraum analog zu (4.86) bestimmt.

## 4.8 Gesamtenergie

### Analytischer Ausdruck für die Gesamtenergie

In dem Ausdruck für die Gesamtenergie je Elementarzelle

$$E[n] = T_s[n] + \int_{MB} d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int_{MB} \int_{1.BZ} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] \quad (4.93)$$

kann man statt der rein elektronischen die vollständige Ladungsdichte des Systems

$$n'(\mathbf{r}) = \rho_{el}(\mathbf{r}) + Z_{nuc} \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.94)$$

eingeführen und man erhält damit statt eines externen Potentials zwei zusätzliche Terme in der Wechselwirkung

$$\begin{aligned} E[n] = & T_s[n] + \frac{e^2}{2} \int_{MB} \int_{1.BZ} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho_{el}(\mathbf{r}) \rho_{el}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + Z_{nuc} e^2 \int_{1.BZ} \sum_{\mathbf{R}} \frac{\rho_{el}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d^3\mathbf{r} \\ & + \frac{Z_{nuc}^2 e^2}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{R}|} + E_{xc}[n]. \end{aligned} \quad (4.95)$$

(Die Selbstwechselwirkung zweier punktförmiger Ladungen ist per Definition Null und wird in der Summe weggelassen.)

Für die Auswertung dieses Ausdrucks wird die Diracgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \gamma^0 \psi = [\boldsymbol{\gamma} (-i\hbar c \nabla - e\mathbf{A}) + mc^2 + \gamma^0 e\phi] \psi \quad (4.96)$$

benutzt.

Man erhält (ohne Vektorpotential) für die zeitunabhängige Diracgleichung

$$\epsilon \gamma^0 \psi = [\boldsymbol{\gamma} (-i\hbar c \nabla) + mc^2 + \gamma^0 v_{eff}] \psi \quad (4.97)$$

und nach Multiplikation mit  $\gamma^0$  von links

$$\epsilon \psi = [\gamma^0 \boldsymbol{\gamma} (-i\hbar c \nabla) + \gamma^0 mc^2 + v_{eff}] \psi. \quad (4.98)$$

Das effektive Potential wird durch die Wechselwirkung des Einteilchenzustands mit dem elektronischen System und mit dem Gitter der Kernladungen, sowie durch das Austausch- und Korrelationspotential bestimmt.

Für die Energie eines einzelnen Blochzustand gilt also

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{einzel}} = & T_{\text{einzel}} + \left( e^2 \int_{MB} \int_{1.BZ} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho_{\text{einzel}}(\mathbf{r}) \rho_{\text{einzel}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right. \\ & \left. + Z_{\text{nuc}} e^2 \int_{1.BZ} \sum_{\mathbf{R}} \frac{\rho_{\text{einzel}}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d^3\mathbf{r} + \int_{1.BZ} \rho_{\text{einzel}}(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right). \end{aligned} \quad (4.99)$$

Damit kann die kinetische Energie auf eine Summe über die Einteilchenenergien zurückgeführt werden

$$\begin{aligned} T = & \sum_i \epsilon_i \Theta(\mu - \epsilon_i) - e^2 \int_{MB} \int_{1.BZ} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & - Z_{\text{nuc}} e^2 \int_{1.BZ} \sum_{\mathbf{R}} \frac{\rho_{\text{el}}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d^3\mathbf{r} - \int_{1.BZ} \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (4.100)$$

und wenn man die Austauschenergie als Integral  $E_{xc} = \int_{1.BZ} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n] d^3\mathbf{r}$  über eine Energiedichte schreibt, folgt für die Gesamtenergie

$$\begin{aligned} E[n] = & \sum_i \epsilon_i \Theta(\mu - \epsilon_i) - \frac{e^2}{2} \int_{MB} \int_{1.BZ} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{Z_{\text{nuc}}^2 e^2}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{R}|} \\ & + \int_{1.BZ} \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) (v_{xc}[n] - \varepsilon_{xc}[n]) d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.101)$$

Das Coulomb-Potential ist wie im nichtrelativistischen Fall durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} V_{\text{Coul}}(\mathbf{r}) = & -e^2 Z_{\text{nuc}} \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + e^2 \int_{MB} \frac{\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \\ = & -e^2 Z_{\text{nuc}} \frac{1}{|\mathbf{r}|} - e^2 Z_{\text{nuc}} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + e^2 \sum_{\mathbf{R}} \int_{1.BZ} \frac{\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}|} d^3\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (4.102)$$

bestimmt, und im Limes  $\mathbf{r} \rightarrow 0$  gilt

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow 0} \left( V_{\text{Coul}}(\mathbf{r}) + e^2 Z_{\text{nuc}} \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right) = -e^2 Z_{\text{nuc}} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{R}|} + e^2 \sum_{\mathbf{R}} \int_{1.BZ} \frac{\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' + \mathbf{R}|} d^3\mathbf{r}', \quad (4.103)$$

bzw.

$$e^2 Z_{\text{nuc}} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{R}|} = -\lim_{\mathbf{r} \rightarrow 0} \left( V_{\text{Coul}}(\mathbf{r}) + e^2 Z_{\text{nuc}} \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right) + e^2 \sum_{\mathbf{R}} \int_{1.BZ} \frac{\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' + \mathbf{R}|} d^3\mathbf{r}'. \quad (4.104)$$

Wenn man Gleichung (4.102) mit  $\rho$  multipliziert und über die erste Brillouinzone integriert erhält man

$$\begin{aligned} \int_{1.BZ} \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) V_{\text{Coul}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = & -e^2 Z_{\text{nuc}} \sum_{\mathbf{R}} \int_{1.BZ} \frac{\rho_{\text{el}}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d^3\mathbf{r} \\ & + e^2 \int_{MB} \int_{1.BZ} \frac{\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}') \rho_{\text{el}}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (4.105)$$

bzw.

$$e^2 \int_{MB} \int_{1.BZ} \frac{\rho_{el}(\mathbf{r}') \rho_{el}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} = +e^2 Z_{nuc} \sum_{\mathbf{R}} \int_{1.BZ} \frac{\rho_{el}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d^3\mathbf{r} + \int_{1.BZ} \rho_{el}(\mathbf{r}) V_{Coul}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (4.106)$$

Durch die Gleichungen (4.106) und (4.104) lassen sich der zweite und dritte Summand in (4.101) ersetzen; man erhält für die Gesamtenergie den Ausdruck

$$\begin{aligned} E[n] &= \sum_i \epsilon_i \Theta(\mu - \epsilon_i) - \frac{1}{2} \int_{1.BZ} \rho_{el}(\mathbf{r}) V_{Coul}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \frac{e^2}{2} Z_{nuc} \sum_{\mathbf{R}} \int_{1.BZ} \frac{\rho_{el}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d^3\mathbf{r} \\ &+ \frac{Z_{nuc}}{2} e^2 \sum_{\mathbf{R}} \int_{1.BZ} \frac{\rho_{el}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' + \mathbf{R}|} d^3\mathbf{r}' - \frac{Z_{nuc}}{2} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow 0} \left( V_{Coul}(\mathbf{r}) + \frac{e^2 Z_{nuc}}{|\mathbf{r}|} \right) \\ &+ \int_{1.BZ} \rho_{el}(\mathbf{r}) (\epsilon_{xc}[n] - v_{xc}[n]) d^3\mathbf{r} \\ &= \sum_i \epsilon_i \Theta(\mu - \epsilon_i) - \frac{1}{2} \int_{1.BZ} \rho_{el}(\mathbf{r}) V_{Coul}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \frac{Z_{nuc}}{2} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow 0} \left( V_{Coul}(\mathbf{r}) + \frac{e^2 Z_{nuc}}{|\mathbf{r}|} \right) \\ &+ \int_{1.BZ} \rho_{el}(\mathbf{r}) (\epsilon_{xc}[n] - v_{xc}[n]) d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.107)$$

## Auswertung

### Blochenergien

Im Gegensatz zu den Integralen  $\int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$  in (4.107) wurden die Einteilchenenergien mit dem um den nullten Fourierkoeffizienten verschobenen Potential berechnet. Die Summe über die Blochenergien muß wieder um den Term

$$E_{versch} = \int_{1.BZ} VFC(\mathbf{0}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (4.108)$$

verschoben werden, um einen konsistenten Ausdruck zu erhalten.

Der in (4.99) eingeführte Term  $T_{\text{einzel}}$  enthält (s. Gl. (4.98)) neben dem Gradiententerm auch die Elektronenmasse. Im Programmcode wird dieser Summand bereits bei der Berechnung der Ansatzfunktionen subtrahiert. Alle Energien sind so um die Ruheenergie der Elektronen verschoben.

### Coulombenergie (a)

Der zweite Summand benötigt zur Berechnung die vollständige Elektronendichte und das Coulombpotential (d.h. alle Potentialbeiträge außer dem Austausch- und Korrelationsanteil) in der 1. Brillouinzone. Wie im nichtrelativistischen Fall ist die Berechnung in der Darstellung

$$\frac{1}{2} \int_{1.BZ} \rho_{el}(\mathbf{r}) V_{Coul}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = V_c \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \rho(\mathbf{K}) VFC_{Coul}(\mathbf{K})$$

$$+ 4\pi \int_0^{RAPW} \bar{\rho}(r) \overline{V_{Coul}}(r) r^2 dr \quad (4.109)$$

am einfachsten. Zu beachten ist hier allerdings, daß der zweite Summand entsprechend der in der Dichte abgespaltenen nichtganzzahligen Potenzen (vergl. Kap. 6.3) in Teilintegrale aufspaltet, die aber für sich problemlos analytisch zu integrieren sind.

### Coulombenergie (b)

Der zweite Coulomb-Term kann durch analytische Grenzwertbildung zu

$$\begin{aligned} \frac{Z_{nuc}}{2} \lim_{r \rightarrow 0} \left( V_{Coul}(\mathbf{r}) + \frac{e^2 Z_{nuc}}{|\mathbf{r}|} \right) &= 2 \frac{\tilde{\beta}_0}{A_{lat}} V_c \rho_0 \\ &+ 4\pi e^2 \left( \sum_{K \neq 0} \frac{\rho(\mathbf{K})}{K^2} + \int_0^{RAPW} \rho(r) r dr \right) \end{aligned} \quad (4.110)$$

mit  $\tilde{\beta}_0$  als Ewaldkoeffizienten inclusive der höheren Multipole zum sphärischen Potential bestimmt werden. Die Berechnung des Integrals erfolgt wiederum unter Beachtung der abgetrennten Potenzen in  $r$ .

### Austausch und Korrelation

Zwischen der Austausch- und Korrelationsenergie und dem zugehörigen effektiven Potential gilt der Zusammenhang

$$v_{xc} = \epsilon_{xc} + \rho \cdot \frac{d\epsilon_{xc}}{d\rho} \quad (4.111)$$

Umgekehrt erhält man

$$\begin{aligned} \int v_{xc} d\rho &= \int \epsilon_{xc} d\rho + \int \left( \rho \cdot \frac{d\epsilon_{xc}}{d\rho} \right) d\rho \\ &= \int \epsilon_{xc} d\rho + \rho \epsilon_{xc} - \int \epsilon_{xc} d\rho, \end{aligned} \quad (4.112)$$

also

$$\epsilon_{xc} = \frac{\int v_{xc} d\rho}{\rho}. \quad (4.113)$$

Die Energie ist

$$E = \int \rho \epsilon d^3r. \quad (4.114)$$

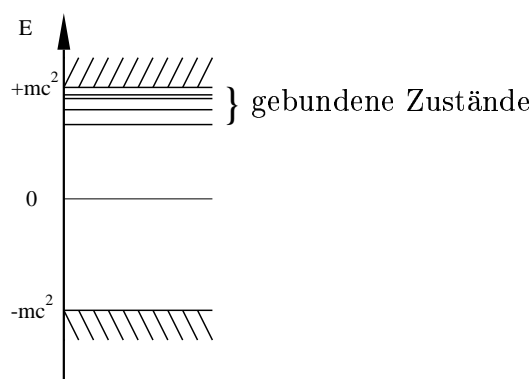
Diese Formeln gelten unabhängig von der gewählten Form des Austausch- und Korrelationsfunktionalis.

## 5 Selbstkonsistenzzyklus

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Grundlagen des RMAPW-Verfahrens skizziert wurden, soll in diesem Kapitel gezeigt werden, wie daraus ein selbstkonsistentes Potential gewonnen werden kann.

### 5.1 Variationskollaps

Das Eigenwertspektrum des Dirac-Operators in den typischen Szenarien (d.h. Kristallpotentialen, aber auch für Atome oder Moleküle) besteht aus einem positiven Kontinuum oberhalb von  $mc^2$ , einem negativen Kontinuum unterhalb von  $-mc^2$  und einigen diskreten Zustände unterhalb des positiven Kontinuums, die in der Regel den Schwerpunkt des Interesses bilden.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung des Eigenwertspektrums des Diracoperators für elektronische Zustände. Falls positronische Lösungen betrachtet werden, liegen die gebundenen Zustände oberhalb des negativen Kontinuums.

Da dieses Spektrum (vergl. Abb. 3) nicht nach unten beschränkt ist, ist zunächst nicht klar, warum ein Variationsverfahren, das die tiefsten Eigenwerte eines Operators sucht, zum Erfolg führen sollte.

Zur Lösung, bzw. Vermeidung dieses als Variationskollaps bezeichneten Problems und der damit verbundenen Brown-Ravenhall-Katastrophe [109] wurden inzwischen zahlreiche Verfahren vorgeschlagen. Diese umfassen das Herausprojizieren der Zustände negativer Energie, vom gewöhnlichen Minimalprinzip abweichende Formulierungen eines Minimaxprinzips, das Erzwingen ausbalancierter Wellenfunktionen, sowie exotischere Verfahren wie beispielsweise das Verwenden des quadrierten Hamiltonoperators [110]. Auf die letztgenannte Reihe von Verfahren soll hier nicht weiter eingegangen werden, für eine Übersicht sei auf [111] verwiesen.

Die Verwendung eines Projektionsoperators mag zunächst als die einfachste Lösung erscheinen, stößt jedoch auf einige Schwierigkeiten. Ein Operator der Form

$$P = \sum_{E \geq 0} |\psi\rangle \langle \psi|, \quad (5.1)$$

wie er beispielsweise von [112] oder [113] vorgeschlagen wurde, setzt in jedem Iterationsschritt die Kenntnis des gesamten positiven Spektrums voraus und ist nicht in praktikabler

Form implementierbar. Selbst wenn die Projektion gelingen sollte, werden alle Terme  $\langle \psi | PHP | \psi \rangle$  mit negativer Energie nicht beseitigt, sondern zu Null gesetzt, so daß man einen künstlichen Eigenwert Null mit unendlicher Entartung erhält [114], der potentiell die gleichen negativen Einflüsse wie das negative Kontinuum auf das gewünschte Spektrum ausüben kann. Ebenfalls ungeklärt ist, ob durch die Verwendung eines anders als in (5.1) definierten, aber ebenfalls nicht exakt bekannten Projektors nicht eine höhere Beimischung der Zustände negativer Energie erreicht wird, als sie vorher gegeben war [115].

Inzwischen existieren mehrere mathematisch exakte Formulierungen eines Extremalprinzips, die den Variationskollaps vermeiden [116, 117, 118]. Allerdings ist bisher keines dieser Verfahren in praktikabler Form in bestehende DFT-Programmpakete implementiert worden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, balancierte Ansatzfunktionen zu verwenden [119, 120]. Bereits am Beispiel der relativistischen ebenen Welle (s. Gleichung 4.1) kann man erkennen, daß eine bestimmte Energie immer an ein bestimmtes Verhältnis von großer zu kleiner Komponente gekoppelt ist. Insbesondere ist für positive, nicht zu große Energien das räumliche Mittel der großen Komponente deutlich größer als das der kleinen Komponente. Dieses Verhältnis kehrt sich für negative Energien um. Wenn man das gewünschte Verhältnis (in der Regel bestimmt an der freien Lösung, deswegen wird diese Methode in der theoretischen Chemie als „kinetic balance“ bezeichnet) als Randbedingung vorgibt, kann das Variationsverfahren keine Lösungsfunktionen zu negativen Energien generieren. Damit wird zwar eine untere Grenze für der Variationsverfahren bestimmt, aber wenn nicht nur ebene Wellen verwendet werden, ist noch nicht garantiert [121], daß diese Grenze mit der physikalischen Lösung identisch ist.

Eine ähnliche Information (5.10) besteht für die exakten Lösungen eines Dirac-Coulomb-Problems bei Verwendung eines Punktkerns [121]. Auch hier ist das Verhältnis von großer zu kleiner Komponente analytisch bekannt und kann im Variationsverfahren erzwungen werden.

Im Gegensatz zu diesen nicht in letzter Konsequenz befriedigenden Lösungsvorschlägen scheint, wie bereits in [122] gezeigt, ein Variationsverfahren in der Praxis zu funktionieren, solange keine Transformationen durchgeführt werden, die einzelne unbeschränkte Operatoren generieren. Beispielsweise führt der Term  $\propto -\mathbf{p}^4$ , der in der Foldy-Wouthuysen-Transformation aus der Entwicklung der Wurzel in Gleichung (2.10) entsteht, sofort zum Versagen eines Variationsverfahren [123].

In dem hier verwendeten Verfahren werden als Ansatzfunktionen nur Viererspinoren angeboten, die für sich bereits die Balance-Bedingungen erfüllen. In dem Energiefenster, das im Valenzverfahren betrachtet wird (normalerweise etwa  $30Ryd$ , ungefähr an der Fermienergie zentriert; für die größten betrachteten Ansätze betrug das Fenster etwa  $130Ryd$ ), kann daraus kein Zustand kombiniert werden, der global, d.h. in einem nennenswerten Anteil der Elementarzelle, das Größenverhältnis erfüllt, das für negative Energien notwendig wäre.

## 5.2 Rumpfstände

Wie bereits in Abschnitt 4.3 angedeutet, sind alle Zustände, deren Wellenfunktion auf dem Rand der APW-Kugel numerisch zu Null abgeklungen sind, am Variationsverfahren nicht beteiligt und können mit sehr viel weniger Aufwand zwar innerhalb des Selbstkonsistenzzyklus aber außerhalb des verallgemeinerten Eigenwertproblems bestimmt werden.

Ein solcher Rumpfstand trägt nicht zur Ladung außerhalb der APW-Kugel bei, besitzt keine Dispersion und eine von Natur aus sphärische Ladungsdichte und ist nicht an den Valenzeigenschaften beteiligt.

### Differentialgleichung

Die so charakterisierten Zustände sind Lösung der Diracgleichung und in Warpd-Muffin-Tin-Näherung spüren sie nur ein sphärisches Potential. Dann kann nach dem üblichen Verfahren (z.B. [124]) ein Separationsansatz gemacht werden, der Radial- und Winkelabhängigkeit (vergl. (2.2)) trennt.

Man erhält damit die beiden gekoppelten Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} g_{n\kappa}(r) &= -\frac{(\kappa+1)}{r} g_{n\kappa}(r) + \frac{1}{\hbar c} \left( W + \frac{Ze^2}{r} + mc^2 \right) f_{n\kappa}(r) \\ \frac{d}{dr} f_{n\kappa}(r) &= \frac{(\kappa-1)}{r} f_{n\kappa}(r) - \frac{1}{\hbar c} \left( W + \frac{Ze^2}{r} - mc^2 \right) g_{n\kappa}(r) \end{aligned} \quad (5.2)$$

zur Bestimmung des radialen Anteils der Lösung. Für  $\kappa = \pm 1$ , d.h. für  $j = 1/2$ , divergieren die Radialfunktionen im Ursprung. Auch im Hinblick auf die Überlegungen in Kapitel 6.2 bietet es sich damit an, die Differentialgleichungen nicht für  $g(r)$  und  $f(r)$ , sondern für  $\tilde{g}(r) = r \cdot g(r)$  und  $\tilde{f}(r) = r \cdot f(r)$ , also das System

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \tilde{g}_{n\kappa}(r) &= -\frac{\kappa}{r} \tilde{g}_{n\kappa}(r) + \left( \frac{mc^2 + W}{\hbar c} + \frac{\alpha Z}{r} \right) \tilde{f}_{n\kappa}(r) \\ \frac{d}{dr} \tilde{f}_{n\kappa}(r) &= \frac{\kappa}{r} \tilde{f}_{n\kappa}(r) + \left( \frac{mc^2 - W}{\hbar c} - \frac{\alpha Z}{r} \right) \tilde{g}_{n\kappa}(r) \end{aligned} \quad (5.3)$$

zu lösen.

Dieses System besitzt die Randbedingungen

$$\tilde{f}_{n\kappa}(0) = 0 = \tilde{g}_{n\kappa}(0) \quad (5.4a)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \tilde{f}_{n\kappa}(r) = 0 = \lim_{r \rightarrow 0} \tilde{g}_{n\kappa}(r), \quad (5.4b)$$

die mit denen des freien Atoms vergleichbar sind. Deshalb sind auf diese Zustände die bekannten Lösungsmethoden des freien Atoms anwendbar.

Im vorliegenden Verfahren wird eine zweiteilige Runge-Kutta-Integration durchgeführt. Zunächst wird durch einen Potenzreihenansatz ein Startwert bestimmt, mit dem die Differentialgleichung nach außen bis zum halben Radius integriert wird. Anschließend wird aus der Bedingung des exponentiellen Abfalls der Lösung ein zweiter Startwert am rechten Intervallrand extrahiert, der eine Integration nach innen erlaubt. An der Schnittstelle wird die Anschlußbedingung genutzt, um über das Betragsminimum von  $\frac{f(R_L)}{g(R_L)} - \frac{f(R_R)}{g(R_R)}$  (alternativ auch von  $\frac{g'(R_L)}{g(R_L)} - \frac{g'(R_R)}{g(R_R)}$ ) eine Iterationsvorschrift auf den Energieeigenwert

zu erhalten. Für energetisch sehr tief liegende Zustände erfolgt die Runge-Kutta Integration nicht bis zum Rand der APW-Kugel, sondern nur über den Teil, in dem die Wellenfunktion signifikante Werte besitzt und wird anschließend durch einen exponentiellen Abfall beschrieben. Durch dieses Vorgehen kann das Intervall, in dem die Runge-Kutta-Integration erfolgt, und in dem (für die Rumpfelektronen) der Wert der Wellenfunktion um viele Größenordnungen abfällt, klein gehalten werden, so daß keine Gefahr besteht, neben der gewünschten exponentiell fallenden die unphysikalische exponentiell wachsende Lösung der DGL in einem unzulässigen Maße zuzumischen.

### Startwert

Der Beginn der Runge-Kutta-Integration liefert stabilere Ergebnisse, wenn der Startpunkt nicht im Ursprung (vergl. Abschnitt 6.2), sondern erst etwas außerhalb (in der Regel genügt die zweite Stützstelle) gewählt wird. Im Inneren dieses kleinen Intervalls um den Ursprung kann die Differentialgleichung in beliebiger Genauigkeit durch einen Potenzreihenansatz gelöst werden. Die effektive (sphärische) Kernladung  $Z(r)$  wird dazu in der Form

$$Z(r) = \sum_{i=1}^I r^{\nu_i} \sum_{m=0}^{M_i} c_i^m r^m = \sum_{i,m} c_i^m r^{\nu_i+m}, \quad (5.5)$$

also als Reihe von Potenzreihen, die jeweils einen nichtganzzahligen Faktor  $r^{\nu_i}$  abgespalten haben, dargestellt. Im einfachsten Fall - der im WMT völlig ausreicht - besteht dieser Ansatz nur aus den Koeffizienten der Spline-Entwicklung des Potentials im Ursprung.

Ein vergleichbarer Ansatz

$$\tilde{g}(r) = \sum_{j=1}^J r^{\gamma_j} \sum_{n=0}^{N_j} a_j^n r^n \quad \tilde{g}'(r) = \sum_{j=1}^J \sum_{n=0}^{N_j} (\gamma_j + n) \cdot a_j^n r^{n+\gamma_j-1} \quad (5.6a)$$

$$\tilde{f}(r) = \sum_{j=1}^J r^{\gamma_j} \sum_{n=0}^{N_j} b_j^n r^n \quad \tilde{f}'(r) = \sum_{j=1}^J \sum_{n=0}^{N_j} (\gamma_j + n) \cdot b_j^n r^{n+\gamma_j-1} \quad (5.6b)$$

wird für die Radialfunktionen gemacht.

Eingesetzt in die Radialdifferentialgleichung (5.3) erhält man

$$\begin{aligned} \sum_{n,j} (\gamma_j + n + \kappa) a_j^n r^{n+\gamma_j-1} &= \frac{mc^2 + W}{\hbar c} \sum_{n,j} b_j^n r^{n+\gamma_j} + \alpha \sum_{i,m} \sum_{j,n} c_i^m b_j^n r^{n+\gamma_j+m+\nu_i-1} \\ \sum_{n,j} (\gamma_j + n - \kappa) b_j^n r^{n+\gamma_j-1} &= \frac{mc^2 - W}{\hbar c} \sum_{n,j} a_j^n r^{n+\gamma_j} - \alpha \sum_{i,m} \sum_{j,n} c_i^m a_j^n r^{n+\gamma_j+m+\nu_i-1}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

In den Potenzreihen für die Radialfunktionen werden alle Koeffizienten mit negativen Indizes zu Null gesetzt.

Zuerst beschränkt man sich auf die Terme mit  $\nu_1 = 0$  im Potential. Diese Potenzreihe enthält die Information über die Kernladung und die Coulombsingularität und bildet den am stärksten divergenten Anteil.

Wenn man wie in Kapitel 6.3 die Divergenz im Ursprung durch Abspaltung einer geeigneten Potenz von  $r$  beschreibt, ist dies auch der einzige Beitrag.



Damit die Ansatzfunktionen  $\tilde{g}$  und  $\tilde{f}$  auch im Ursprung regulär sind, müssen die Vorfaktoren zum Term  $r^{\gamma_1-1}$  verschwinden und man erhält die Bedingung

$$\begin{aligned} (\gamma_1 + \kappa) a_1^0 - \alpha Z b_1^0 &= 0 \\ \alpha Z a_1^0 + (\gamma_1 - \kappa) b_1^0 &= 0 \end{aligned} \quad (5.8)$$

(mit  $Z = \lim_{r \rightarrow 0} Z(\mathbf{r}) = c_1^0$ ) für die kleinste nicht-ganzzahlige Potenz  $\gamma_1$ .

Die Lösung hiervon ergibt – unabhängig von  $a_1^0$  und  $b_1^0$  – die beiden Möglichkeiten

$$\gamma_1 = \pm \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2 Z^2} \quad (5.9)$$

für den Exponenten, der das Verhalten der Wellenfunktion im Ursprung beschreibt. Nur die “+“-Lösung ist normierbar und wird im folgenden verwendet.

Weiter erhält man die Gleichung

$$b_1^0 = \frac{-\alpha Z}{\gamma_1 - \kappa} a_1^0 = \frac{\kappa + \gamma_1}{\alpha Z} a_1^0, \quad (5.10)$$

die die Balancebedingungen der Radialfunktionen (s. Kap. 5.1) festlegt. Für die offene Konstante  $a_1^0$  wird zunächst 1 gewählt, über sie kann im Nachhinein zu Normierungszwecken verfügt werden, da sie in allen Rekursionschritten linear vorkommt.

Alle weiteren Koeffizienten sind durch die Rekursionsvorschrift

$$\begin{aligned} (\gamma_1 + (n+1) + \kappa) a_1^{n+1} &= +\alpha c_1^0 b_1^{n+1} + H_1 \\ (\gamma_1 + (n+1) - \kappa) b_1^{n+1} &= -\alpha c_1^0 a_1^{n+1} + H_2 \end{aligned} \quad (5.11)$$

mit

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{mc^2 + W}{\hbar c} b_1^n + \alpha \sum_{m=1}^{\min(M_1, n+1)} c_1^m b_1^{n+1-m} \\ H_2 &= \frac{mc^2 - W}{\hbar c} a_1^n - \alpha \sum_{m=1}^{\min(M_1, n+1)} c_1^m a_1^{n+1-m} \end{aligned} \quad (5.12)$$

bestimmt. Enthält die Potenzreihe darüberhinaus nichtganzzahlige Potenzen (beispielsweise wegen einer alternativen Darstellung der Singularität im Ursprung, Kap. 6.4), dann werden zum Abfangen dieser Terme in Gl. (5.7) ebenfalls weitere Potenzreihen im Ansatz der Wellenfunktion nötig, die der gleichen Rekursionsformel (5.11) genügen, aber in dem Hilfstern alle bereits abgearbeiteten Reihen  $\tilde{i}$  enthalten, d.h. mit

$$\begin{aligned} H_1' &= \frac{mc^2 + W}{\hbar c} b_{j+1}^n + \alpha \sum_{m=1}^{\min(M_1, n+1)} c_1^m b_{j+1}^{n+1-m} + \alpha \sum_{\tilde{i}} \sum_{m=0}^{\min(M_i, n+1)} c_i^m b_j^{n+1-m} \\ H_2' &= \frac{mc^2 - W}{\hbar c} a_{j+1}^n - \alpha \sum_{m=1}^{\min(M_1, n+1)} c_1^m a_{j+1}^{n+1-m} - \alpha \sum_{\tilde{i}} \sum_{m=0}^{\min(M_i, n+1)} c_i^m a_j^{n+1-m} \end{aligned} \quad (5.13)$$

statt (5.12).

Die Entwicklung kann abgebrochen werden, wenn neu hinzukommende Glieder der Potenzreihe den Wert der Wellenfunktion nur noch unterhalb der numerischen Genauigkeit des Rechners beeinflussen. Der kleine Radius, innerhalb dessen die Potenzreihe ausgewertet werden muß (von der Größenordnung  $2 \cdot 10^{-4} a.u.$ ), garantiert zum einen, daß die größten Werte auf dem Rand des Gültigkeitsbereichs auftreten und zum anderen die schnelle Konvergenz der Reihe.

### Verhalten von $\tilde{f}$ , $\tilde{g}$ für große Abstände

Im Limes  $r \rightarrow \infty$  verschwinden die beiden  $\frac{1}{r}$ -Terme in der DLG (5.3) und man erhält

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \tilde{g}_{n\kappa}(r) &= \frac{mc^2 + W}{\hbar c} \tilde{f}_{n\kappa}(r) \\ \frac{d}{dr} \tilde{f}_{n\kappa}(r) &= \frac{mc^2 - W}{\hbar c} \tilde{g}_{n\kappa}(r). \end{aligned} \quad (5.14)$$

Ausgehend von der Annahme, daß für genügend große Abstände die Wellenfunktion durch eine fallende Exponentialfunktion mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden kann, und daß große und kleine Komponente gleichschnell abfallen, kann man das Verhältnis von großer zu kleiner Komponente und den Faktor  $\lambda$  in der Exponentialfunktion bestimmen. Mit dem Ansatz

$$\tilde{g} = c_g \cdot e^{\lambda r} \quad \text{und} \quad \tilde{f} = c_f \cdot e^{\lambda r} \quad (5.15)$$

für die Wellenfunktionen erhält man

$$\lambda c_g = \frac{mc^2 + W}{\hbar c} c_f \quad \text{und} \quad \lambda c_f = \frac{mc^2 - W}{\hbar c} c_g. \quad (5.16)$$

Hieraus folgt

$$\lambda^2 = \frac{(mc^2)^2 - W^2}{(\hbar c)^2} \quad (5.17)$$

für den Exponenten und

$$\frac{c_g}{c_f} = \sqrt{\frac{mc^2 + W}{mc^2 - W}} \quad (5.18)$$

für das Verhältnis von großer und kleiner Komponente. Nur die negative Wurzel

$$\lambda = - \frac{\sqrt{(mc^2)^2 - W^2}}{\hbar c} \quad (5.19)$$

führt zu abklingenden Lösungen für die Wellenfunktionen.

Damit existieren die notwendigen Informationen, um eine Runge-Kutta-Integration inwärts zu starten.

### Alternative Betrachtung der Wellenfunktionen für große Radien

Wenn man die gleiche Ansatzfunktion benutzt und die kleine Ungenauigkeit zuläßt,  $\lambda$  zunächst als Konstante und später als (schwach) veränderliche Größe zu betrachten, ergibt das Einsetzen in Gleichung 5.2

$$\lambda \cdot \left( \lambda + \frac{\kappa}{r} \right) = \frac{\kappa}{r} \left( \lambda + \frac{\kappa}{r} \right) + \left( \frac{mc^2 - W}{\hbar c} - \frac{\alpha Z}{r} \right) \left( \frac{mc^2 + W}{\hbar c} + \frac{\alpha Z}{r} \right), \quad (5.20)$$

mit den Lösungen

$$\lambda = \pm \sqrt{\left( \frac{\kappa}{r} \right)^2 + \left( \frac{mc^2 - W}{\hbar c} - \frac{\alpha Z}{r} \right) \left( \frac{mc^2 + W}{\hbar c} + \frac{\alpha Z}{r} \right)}; \quad (5.21)$$

auch hier ist nur die negative Lösung physikalisch sinnvoll und das Verhältnis von großer zu kleiner Komponente ergibt sich zu

$$\frac{c_f}{c_g} = \frac{\frac{\kappa}{r} - \sqrt{\left( \frac{\kappa}{r} \right)^2 + \left( \frac{mc^2 - W}{\hbar c} - \frac{\alpha Z}{r} \right) \left( \frac{mc^2 + W}{\hbar c} + \frac{\alpha Z}{r} \right)}}{\frac{mc^2 + W}{\hbar c} + \frac{\alpha Z}{r}}. \quad (5.22)$$

Ein konsequenteres Ergebnis erhält man, wenn man den Ansatz

$$\tilde{g} = c_g \cdot e^{h(r)} \quad \text{und} \quad \tilde{f} = c_f \cdot e^{h(r)} \quad (5.23)$$

wählt. Hier ergeben sich nach dem Herauskürzen der Exponentialfunktion die beiden Gleichungen

$$\frac{dh(r)}{dr} = \frac{\kappa}{r} + \left( \frac{mc^2 - W}{\hbar c} - \frac{\alpha Z}{r} \right) \cdot \frac{c_g}{c_f} \quad (5.24)$$

$$\frac{dh(r)}{dr} = -\frac{\kappa}{r} + \left( \frac{mc^2 + W}{\hbar c} + \frac{\alpha Z}{r} \right) \cdot \frac{c_f}{c_g}, \quad (5.25)$$

die nach Trennung der Variablen ausintegriert werden können

$$h(r) + c = \kappa \cdot \ln r + \left( \frac{mc^2 - W}{\hbar c} \cdot r - \alpha Z \cdot \ln r \right) \cdot \frac{c_g}{c_f} \quad (5.26)$$

$$h(r) + c = -\kappa \cdot \ln r + \left( \frac{mc^2 + W}{\hbar c} \cdot r + \alpha Z \cdot \ln r \right) \cdot \frac{c_f}{c_g}. \quad (5.27)$$

Die Integrationskonstante  $c$  kann durch die Bedingung, daß im Limes  $\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{h(r)}{r}$  den gleichen Wert annehmen muß, wie das mit dem Ansatz (5.15) im gleichen Limes gewonnene  $\lambda$ , zu  $c = 0$  bestimmt werden.

Man erhält dann

$$h(r) = \pm \sqrt{\kappa^2 \cdot \ln^2 r + \left( \frac{mc^2 - W}{\hbar c} \cdot r - \alpha Z \cdot \ln r \right) \left( \frac{mc^2 + W}{\hbar c} \cdot r + \alpha Z \cdot \ln r \right)} \quad (5.28)$$

und

$$\frac{c_f}{c_g} = \frac{\kappa \cdot \ln r - \sqrt{\kappa^2 \cdot \ln^2 r + \left(\frac{mc^2 - W}{\hbar c} \cdot r - \alpha Z \cdot \ln r\right) \left(\frac{mc^2 + W}{\hbar c} \cdot r + \alpha Z \cdot \ln r\right)}}{\frac{mc^2 + W}{\hbar c} \cdot r + \alpha Z \cdot \ln r}. \quad (5.29)$$

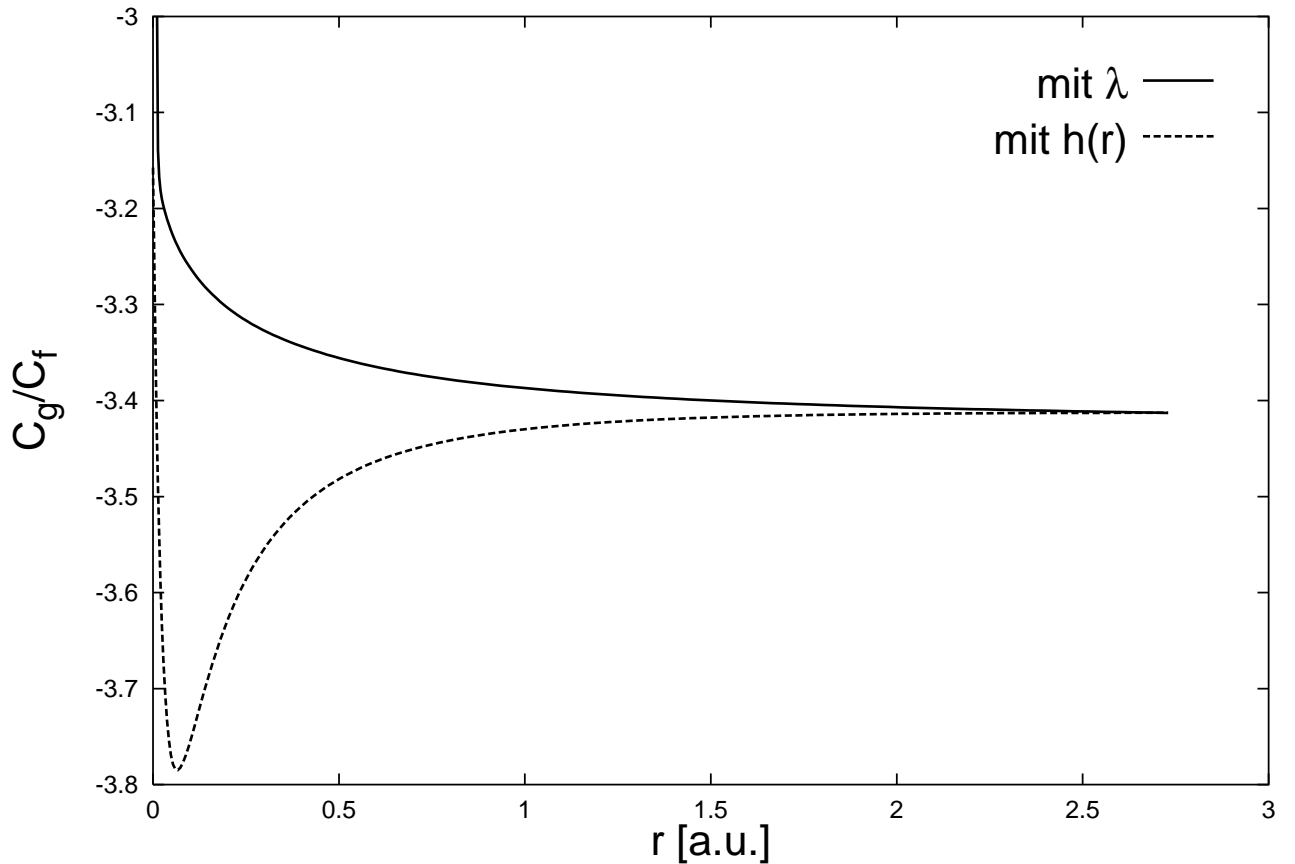
Zum Vergleich mit den vorangegangenen Näherungen kann

$$\frac{h(r)}{r} = -\sqrt{\kappa^2 \frac{\ln^2 r}{r^2} + \left(\frac{mc^2 - W}{\hbar c} - \alpha Z \frac{\ln r}{r}\right) \left(\frac{mc^2 + W}{\hbar c} + \alpha Z \frac{\ln r}{r}\right)} \quad (5.30)$$

betrachtet werden. Der einzige Unterschied liegt in den Termen  $\frac{1}{r} \rightarrow \frac{\ln r}{r}$ . Entsprechend ändert sich das Verhältnis von großer zu kleiner Komponente in

$$\frac{c_f}{c_g} = \frac{\kappa \frac{\ln r}{r} - \sqrt{\kappa^2 \frac{\ln^2 r}{r^2} + \left(\frac{mc^2 - W}{\hbar c} - \alpha Z \frac{\ln r}{r}\right) \left(\frac{mc^2 + W}{\hbar c} + \alpha Z \frac{\ln r}{r}\right)}}{\frac{mc^2 + W}{\hbar c} + \alpha Z \frac{\ln r}{r}}. \quad (5.31)$$

Die Funktionen (5.29) und (5.31) sind in Abb. 4 gezeigt.



**Abbildung 4:** Verhältnis von großer zu kleiner Komponente in Abhängigkeit der Anschlußstelle der Exponentialfunktion. Gezeigt sind die Funktionen aus Gl. (5.29) (—) und Gl. (5.31) (- - -) für den  $1s_{1/2}$  Zustand.

Der Grenzwert (5.18) wird noch vor dem Rand der APW-Kugel von beiden Funktionen erreicht. Die verbleibenden Unterschiede betreffen Regionen, in denen die Wellenfunktion bereits so weit abgeklungen ist, daß alle drei Ansätze zur Bestimmung des rechten Startwertes nahezu gleichwertig sind.

### 5.3 DGL für mittelgroße Radien

Wenn man in der Dirac-Gleichung (5.2) die Annahme macht, daß das Potential keine Ortsveränderung mehr zeigt, erhält man das einfachere System

$$\frac{d}{dr} g(r) = -\frac{\kappa+1}{r}g(r) + \left(\frac{mc^2+W}{\hbar c} + V_0\right) f(r) \quad (5.32a)$$

$$\frac{d}{dr} f(r) = \frac{\kappa-1}{r}f(r) + \left(\frac{mc^2-W}{\hbar c} - V_0\right) g(r), \quad (5.32b)$$

aus dem man die DGL 2. Ordnung

$$0 = \frac{d^2 g(r)}{dr^2} + \left[\frac{2}{r}\right] \frac{dg(r)}{dr} + \left[-\frac{\kappa(1+\kappa)}{r^2} - C_0\right] g(r) \quad (5.33)$$

bzw. (für  $h(r) = r \cdot g(r)$ )

$$0 = \frac{d^2 h(r)}{dr^2} + \left[-\frac{\kappa(1+\kappa)}{r^2} - C_0\right] h(r) \quad (5.34)$$

mit der Abkürzung

$$C_0 = \left(\frac{mc^2+W}{\hbar c} + V_0\right) \left(\frac{mc^2-W}{\hbar c} - V_0\right) \quad (5.35)$$

gewinnen kann.

Diese DGL besitzt die homogene Lösung

$$h_0(r) = e^{\lambda r} \quad \text{mit} \quad \lambda = \pm\sqrt{C_0}, \quad (5.36)$$

und die inhomogene Lösung kann, mit noch unbestimmten Koeffizienten  $c_i$ , dargestellt werden als

$$h(r) = e^{+\lambda r} \left( \frac{\kappa(\kappa+1)}{2\lambda} \left[ \frac{1}{c_\alpha} - \frac{1}{r} \right] - \frac{\kappa(\kappa+1)}{2\lambda} \left[ \frac{1}{2\lambda} \frac{1}{r^2} + c_3 \frac{1}{r^3} + c_4 \frac{1}{r^4} + \dots \right] \right). \quad (5.37)$$

#### Fortsetzung der Lösungsfunktion mit stetiger erster und zweiter Ableitung

Will man die Anschlußfunktion dahingehend verbessern, daß außer der Funktion selbst auch die ersten beiden Ableitungen von großer und kleiner Komponente stetig fortgesetzt werden, so braucht man zwei weitere Parameter, und die vorangegangenen Überlegungen legen einen Ansatz der Form

$$g(r) = e^{\lambda r} \left( a_0 + \frac{a_1}{r} + \frac{a_2}{r^2} \right) \quad (5.38)$$

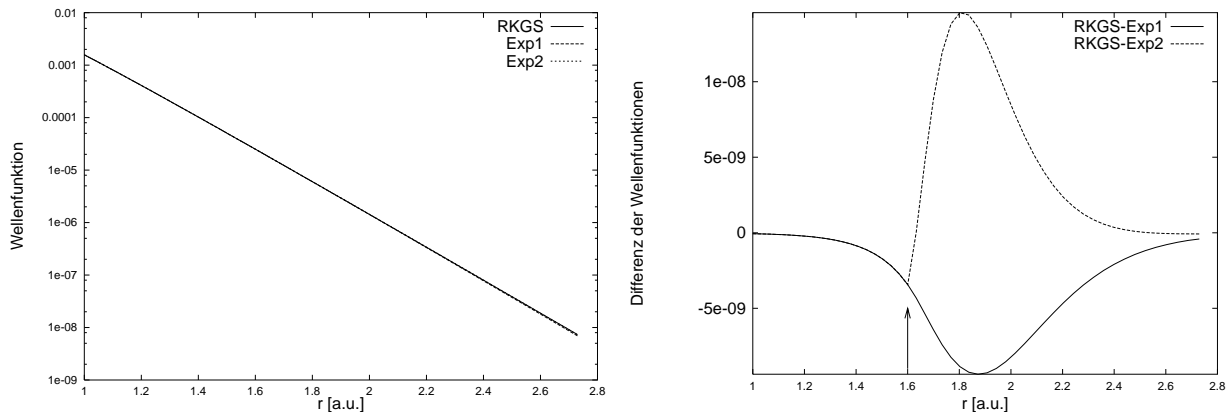
nahe (genaugenommen für  $\tilde{g}(r)$ , aber auch für  $g(r)$ ). Die Anpassung von Funktion, erster und zweiter Ableitung an die Splineentwicklung führt auf das Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{r} & \frac{1}{r^2} \\ \lambda & \left(\frac{\lambda}{r} - \frac{1}{r^2}\right) & \left(\frac{\lambda}{r^2} - \frac{2}{r^3}\right) \\ \lambda^2 & \left(\frac{\lambda^2}{r} - \frac{2\lambda}{r^2} + \frac{2}{r^3}\right) & \left(\frac{\lambda^2}{r^2} - \frac{4\lambda}{r^3} + \frac{6}{r^4}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = e^{-\lambda r} \begin{pmatrix} G \\ G' \\ G'' \end{pmatrix}. \quad (5.39)$$

mit den Lösungen

$$\begin{aligned} a_0 &= e^{-\lambda r} \frac{r^2}{2} \left( G'' + \left( \frac{4}{r} - 2\lambda \right) G' + \left( \lambda^2 - \frac{4}{r} \right) G \right) + e^{-\lambda r} G \\ a_1 &= -r^3 e^{-\lambda r} \left( G'' + \left( \frac{3}{r} - 2\lambda \right) G' + \left( \lambda^2 - \frac{3\lambda}{r} \right) G \right) \\ a_2 &= e^{-\lambda r} \frac{r^4}{2} \left( G'' + \left( \frac{1}{r} - 2\lambda \right) G' + \left( \lambda^2 - \frac{2\lambda}{r} \right) G \right). \end{aligned} \quad (5.40)$$

Bei den höherliegenden Rumpfständen (hier am Beispiel des  $5s_{1/2}$  Zustands) kann der exponentielle Abfall verglichen werden mit der Runge-Kutta-Integration der Differentialgleichung.



**Abbildung 5:** Links: Verlauf der  $5s_{1/2}$  Wellenfunktion von Gold im Bereich der exponentiell fallenden Fortsetzung. RKGS bezeichnet eine mit Runge-Kutta integrierte Lösung, Exp1 ist eine Fortsetzung mit stetigem Funktionswert, in Exp2 sind zusätzlich erste und zweite Ableitung stetig. Rechts: Differenz der beiden unterschiedlichen Fortsetzungen zur Runge-Kutta-Integrierten Version.

In Abb. 5 sind zunächst der Verlauf der mittels des Runge-Kutta-Verfahrens bis  $R_{\text{APW}}$  integrierten Wellenfunktion sowie die exponentiell fallenden Fortsetzungen aus den vorangegangenen Abschnitten gemäß Gl. (5.15) (Exp1) und Gl. (5.38) (Exp2) gezeigt. Auch im halblogarithmischen Maßstab sind kaum Unterschiede zwischen den Verfahren zu erkennen. In dem rechten Teilbild sind die Abweichungen zwischen der integrierten Version und den beiden Näherungen gezeigt. Hier läßt sich erkennen, daß die Berücksichtigung der Stetigkeit auch in den Ableitungen zu einer etwas besseren Übereinstimmung führt. Die Schnittstelle ist mit einem Pfeil markiert; die gemeinsame Abweichung für kleinere Radien stammt aus der unterschiedlichen Startbedingung für die Inwärtsintegration. Zu beachten

ist, daß die Wellenfunktion auf 1 normiert ist, und daß alle gezeigten Abweichungen zu Differenzen in der Dichte führen, die bei der Berechnung der Gesamtdichte des Systems unterhalb der numerischen Genauigkeit liegen.

## 5.4 Radialfunktionen für Valenzzustände

Die Radialfunktionen  $g_{n\kappa}$  und  $f_{n\kappa}$  aus dem Ansatz (4.5) sind ebenfalls Lösungen zur Diracgleichung (5.2). Die Behandlung dieser Differentialgleichung erfolgt analog zu Kapitel 5.2, ist aber einfacher, weil Wellenfunktion und Ableitung sich nicht gleichzeitig über mehrere Größenordnungen ändern. Damit ist die Gefahr der Beimischung exponentiell wachsender Lösungen geringer und die Runge-Kutta-Integration kann beginnend mit dem gleichen Startwert über das gesamte Intervall  $[\varepsilon, R_{\text{APW}}]$  erfolgen.

Da sich die Integration dieser Differentialgleichungen auf das Innere einer Kugel mit endlichem Radius beschränkt und nicht verlangt ist, daß die Wellenfunktionen innerhalb der Kugel abgeklungen sind, existiert hier allerdings keine zweite Randbedingung für  $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r)$  bzw.  $\lim_{r \rightarrow \infty} f(r)$ , die nur diskrete Energieeigenwerte als Lösungen zuläßt. Damit kann über die Energien als Parameter zur Bestimmung des weiter verwendeten Satzes von Radialfunktionen frei verfügt werden. Die Auswahl geschieht nach zwei Kriterien: zum einen soll ein möglichst vollständiger Satz von Funktionen angeboten werden; zum anderen sollen die angebotenen Funktionen möglichst linear unabhängig sein. Zu beachten ist, daß das Überlappintegral auf die APW-Kugel beschränkt ist, d.h. zwei Funktionen zu verschiedenen Energien sind nicht von Natur aus linear unabhängig.

Wie schon im nichtrelativistischen Fall erfolgt die Wahl der Zusatzbedingung

$$\forall n \forall \kappa \quad \frac{g_{n\kappa}(r_{\text{apw}})}{g'_{n\kappa}(r_{\text{apw}})} = \pm 1. \quad (5.41)$$

Damit werden zu jedem Drehimpuls und jeder (radialen) Knotenzahl genau zwei Ansatzwellenfunktionen ausgewählt (vergl. hierzu S. 61).

## 5.5 Abbruchbedingung

Das für die Selbstkonsistenz verwendete Maß ist die Summe der Abweichungsquadrate der Fourierkoeffizienten des Potentials in aufeinanderfolgenden Rechnungen

$$T_i = \sum_{\mathbf{k}} (V_i(\mathbf{k}) - V_{i-1}(\mathbf{k}))^2. \quad (5.42)$$

Für Gold werden in dieser Summe 91 Fourierkoeffizienten berücksichtigt. Die Iteration wird abgebrochen, wenn die Summe aller  $T$  innerhalb eines großen Zyklus (s.u.) kleiner einer vorgegebenen Schranke ist, die an die gewünschte Genauigkeit der Gesamtenergie angepaßt ist. Um eine Energie zu erhalten, die auf  $10\mu\text{Ryd}$  auskonvergiert ist, ist eine Schranke von etwa  $10^{-18}$  erforderlich.

## 5.6 Numerischer Aufwand

Der größte Teil der benötigten CPU-Zeit, etwa die Hälfte der gesamten Rechenzeit, wird von dem Programm zur Berechnung der Ladungsdichte entlang der ausgewählten Richtungen verbraucht. Schon im nichtrelativistischen Fall war ein ähnliches Verhalten zu

beobachten; das Problem, das an dieser Stelle zu bewältigen ist, ist die Berechnung der gemischten Produkte aus ebenen Wellen einerseits und dem Produkt aus Radialfunktion und Zweierspinor (2.2) andererseits. Unabhängig von der Sortierung der Schleifen im Programm bleiben zeitintensive Rechenschritte in der innersten Schleife, da dieses Produkt von allen auftretenden Indizes (Drehimpuls, Nummer der Radialfunktion,  $\mathbf{q}$ -Vektor, Nummer des Energie-Eigenwertes) abhängt. In der relativistischen Rechnung tritt die zusätzliche Schwierigkeit auf, daß die Bahndrehimpulse der kleinen Komponenten gegenüber der großen um  $\pm 1$  verschoben sind. Die für die große Komponente mögliche und Rechenzeit sparende Verschiebung einzelner Faktoren aus den Besselfunktionen in die Kugelflächenfunktionen ist damit nicht mehr möglich oder muß durch einen weiteren Faktor, der ebenfalls von allen Indizes abhängt und rechenzeitintensiv ist, ausgeglichen werden. Weil sich diese Summe außerdem über alle vier Komponenten des Viererspinors erstreckt, ist der anteilige CPU-Zeitbedarf an dieser Stelle noch ausgeprägter als im nichtrelativistischen Fall.

Der Selbstkonsistenzzyklus ist in kleine und große Zyklen eingeteilt. Für einen kleinen Zyklus wird das gesamte Programmpaket (Radialfunktionen bereitstellen, Eigenwertproblem aufstellen und lösen, Dichte, Potential (und ggf. Gesamtenergie) berechnen) einmal durchlaufen.

Zu einem großen Zyklus sind vier kleine Durchläufe zusammengefaßt, drei mit verschiedenen Mischungsverhältnissen aus den Startpotentials, aus denen dann ein optimales Verhältnis bestimmt wird, und einen abschließenden vierten Lauf mit dem optimalen Potential. Die Zumischung eines eine Iteration älteren Potentials wird vorgenommen, um ein Überkorrigieren des neuen Potentials zu bremsen.

Für den in Kap. 7.2 vorgestellten Ansatz wird auf den SP2-Rechnern des LRZ im seriellen Betrieb für einen kleinen Zyklus eine Zeit von etwa 50 Minuten benötigt.

Die Anzahl der großen Zyklen, die durchlaufen werden müssen, bis der gewünschte Grad der Selbstkonsistenz erreicht ist, hängt von der Güte des Startpotentials ab. Bei groben Änderungen (z.B. einer Änderung des Funktional für Austausch und Korrelation, s. Kap. 7.7) sind etwa 15-20 Läufe erforderlich, bei kleineren Änderungen (etwa dem Übergang von 6 auf 8 Richtungen in WMT-Näherung, vergl. Kap. 7.2.5) werden nur einige wenige (3-5) große Zyklen nötig.



## 6 Singularität im Ursprung

Beinahe ebenso alt wie die Diracgleichung selbst [125, 126] sind die ersten bekannten analytischen Lösungen für das Wasserstoffproblem bzw. ein coulombartiges Potential [127, 128].

### 6.1 Punktkern

Unter der Annahme eines punktförmigen Kerns divergieren die Lösungen eines Atoms im Ursprung proportional zu

$$\psi_{\text{Punkt}}(r) \propto r^\gamma \quad \text{mit} \quad \gamma = +\sqrt{\kappa^2 - \alpha^2 Z^2} - 1. \quad (6.1)$$

Diese Divergenz hängt nur vom Betrag des Drehimpulses und der Kernladung ab und beträgt für einen  $s_{1/2}$  (oder auch  $p_{1/2}$ ) Zustand von Gold etwa

$$\gamma \approx -0.18. \quad (6.2)$$

Die Singularität ist ein durch den angenommenen Punktkern erzeugtes Artefakt; bei Verwendung von Modellen für ausgedehnte Kerne tritt keine Divergenz der Wellenfunktionen oder Dichten im Ursprung auf.

Aus verschiedenen Gründen wird trotzdem die Modellannahme eines Punktkerns der eines ausgedehnten Kerns vorgezogen.

- Das effektive Potential unterscheidet sich in beiden Fällen nur in unmittelbarer Nähe des Ursprungs [129]. Die daraus resultierenden Änderungen sind ebenfalls weitestgehend in Kernnähe lokalisiert und können zu einer kleinen globalen Verschiebung der Gesamtenergie führen, haben aber keinen Einfluß auf die Valenzeigenschaften.
- Der Einfluß der Kerngröße auf Bindungsenergien ist klein [130, 131] und nur von Bedeutung, wenn spektroskopische Größen [132, 133, 134] betrachtet werden.
- Die Annahme eines ausgedehnten Kerns ist nicht eindeutig. Verschiedene Modelle, die zur einfachen numerischen Handhabung gewählt werden können (je nach Rechenmethode eine homogen geladene Kugel, eine Gaussverteilung [135], oder ähnliche idealisierte Modelle) unterscheiden sich sowohl untereinander als auch von Modellen mit realistischen Ladungsverteilungen ebenfalls durch kleine globale Energieverschiebungen [136].
- Der für die weiteren Rechnungen notwendige Aufwand ist auch für ausgedehnte Kerne beachtlich. Um eine ausgeschmierte Ladungsverteilung am Kernort beschreiben zu können, die bei Integration die Gesamtladung mit der gewünschten Genauigkeit reproduziert, ist ein sehr dichtes Stützstellennetz erforderlich (Andrae verwendet in [136] etwa 200 Stützstellen innerhalb des Kernradius), das mit dem Netz zur Integration der Wellenfunktion kommensurabel und von Veränderungen der Gitterkonstanten unabhängig sein muß.
- Für den Punktkern ist das analytische Verhältnis der großen und der kleinen Komponente im Ursprung bekannt (5.10) und kann zur Verwendung von Balance-Bedingungen (siehe Abschnitt 5.1) herangezogen werden. Kutzelnigg zeigt in [121], daß eine solche Beziehung für die regulären Ansatzfunktionen eines ausgedehnten Kerns nicht existiert.

Auch wenn die beschriebene Singularität eine sorgfältige Behandlung erfordert (s. Abschnitte 6.3 und 6.4), erscheint die Annahme eines Punktkerns der einfachere Weg zu sein, ohne daß die Ergebnisse beeinflußt werden.

## 6.2 DGL – Lipschitz-Bedingung

Eine gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung  $y' = f(x, y)$  erfüllt eine Lipschitz-Bedingung [137], wenn eine Beziehung

$$|f(x, y_1) - f(x, y_2)| \leq K |y_1 - y_2| \quad (6.3)$$

gilt. Die Konstante  $K$  kann als der Maximalbetrag der partiellen Ableitung  $|\frac{\partial f}{\partial y}|$  im betrachteten Teil der  $x$ - $y$ -Ebene angenommen werden.

Neben der Kennzeichnung singularer Punkte kann diese Lipschitz-Konstante zusammen mit der Schrittweite  $h$  als Kenngröße zur Beurteilung numerischer Lösungsverfahren für die Differentialgleichung verwendet werden. Die Schrittkenzahl  $\kappa = Kh$  sollte für ein Runge-Kutta-Verfahren nicht größer als  $\kappa_{\text{soll}} \approx 0.1$  sein [137].

Die Erweiterung von (6.3) für die radiale Diracgleichung (5.3) lautet

$$\begin{aligned} |\tilde{g}'(r, \tilde{g}_1, \tilde{f}_1) - \tilde{g}'(r, \tilde{g}_2, \tilde{f}_2)| &\leq K_{gg} |\tilde{g}_1 - \tilde{g}_2| + K_{gf} |\tilde{f}_1 - \tilde{f}_2| \\ |\tilde{f}'(r, \tilde{g}_1, \tilde{f}_1) - \tilde{f}'(r, \tilde{g}_2, \tilde{f}_2)| &\leq K_{fg} |\tilde{g}_1 - \tilde{g}_2| + K_{ff} |\tilde{f}_1 - \tilde{f}_2| \end{aligned} \quad (6.4)$$

mit den Bedingungen

$$\begin{aligned} K_{gg} &\geq \max \left| \frac{\kappa}{r} \right| & K_{gf} &\geq \max \left| \frac{mc^2 + W}{\hbar c} + \frac{\alpha Z}{r} \right| \\ K_{fg} &\geq \max \left| \frac{mc^2 - W}{\hbar c} - \frac{\alpha Z}{r} \right| & K_{ff} &\geq \max \left| \frac{\kappa}{r} \right|. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Der einzige in diesem Fall auftretende singuläre Punkt liegt in  $r = 0$ . Um keine Startbedingung in diesen Punkt zu legen, wird die Differentialgleichung in einer kleinen Umgebung um den Ursprung durch einen Potenzreihenansatz gelöst (vergl. Kap. 5.2), und die Runge-Kutta-Integration erst außerhalb dieses Bereichs gestartet.

Int-Nr	$R_{\text{links}}$	$K_{gg}$	h	h · K
1	$R_1$	$\frac{1}{R_1}$	$\frac{1-0}{8} R_2$	$\infty$
2	$R_2$	$\frac{1}{R_2}$	$\frac{4-1}{8} R_2$	$\frac{3}{8} = 0.375$
3	$R_3 = 4R_2$	$\frac{1}{4R_2}$	$\frac{9-4}{8} R_2$	$\frac{3}{4.8} \approx 0.15$
4	$R_4 = 9R_2$	$\frac{1}{9R_2}$	$\frac{16-9}{8} R_2$	$\frac{7}{9.8} \approx 0.10$
5	$R_5 = 16R_2$	$\frac{1}{16R_2}$	$\frac{25-16}{8} R_2$	$\frac{9}{16.8} \approx 0.07$
6	$R_6 = 25R_2$	$\frac{1}{25R_2}$	$\frac{36-25}{8} R_2$	$\frac{11}{25.8} = 0.055$

**Tabelle 1:** Die Runge-Kutta-Parameter  $K$ ,  $h$  und  $h \cdot K$  für ein quadratisches Moruzzi-Stützstellennetz (257 Stützstellen in  $[0, R_{\text{APW}}]$ , d.h.  $R_2 \approx 8 \cdot 10^{-5}$ ) in den ersten Intervallen. Betrachtet wird der Fall  $\kappa = 1$ ;  $R_1 = 0$ ,  $R_2$  ist die erste Stützstelle  $\neq 0$  und je Intervall erfolgen 8 Runge-Kutta Schritte.

Da  $|\kappa| \geq 1 > \alpha Z$  gilt und der Faktor  $\frac{mc^2 \pm W}{\hbar c}$  von Natur aus beschränkt ist, genügt es, den Term

$$K_{gg} = K_{ff} \geq \max \left| \frac{\kappa}{r} \right| \quad (6.6)$$

zu betrachten. Die  $r$ -Abhängigkeit dieses Ausdrucks ist in Tabelle 1 untersucht.

Das erste Intervall muß auf jeden Fall gesondert behandelt werden; danach ist die Zulässigkeit einer Runge-Kutta-Integration spätestens ab dem vierten Intervall unbedenklich.

In der originalen Differentialgleichung für die echten Wellenfunktionen tritt der Faktor

$$\frac{\kappa - 1}{r} \quad \text{statt} \quad \frac{\kappa}{r} \quad (6.7)$$

auf. Da  $\kappa$  positive wie negative Werte durchläuft, ist es zwecklos, durch eine weitere Transformation diesen Term weiter verkleinern zu wollen und die in Kap. 5.2 getroffene Wahl  $\tilde{\psi} = r \cdot \psi$  ist bereits die optimale.

### 6.3 Behandlung der Divergenz

Auch die Tatsache, daß in der DGL statt der tatsächlichen Wellenfunktion die transformierte  $\tilde{\psi} = r \cdot \psi$  berechnet wird, löst nicht alle Probleme der numerischen Weiterbehandlung. Beispielsweise können die entstehenden Funktionen immer noch nicht nach kubischen Splines entwickelt werden, da auch von  $\tilde{\psi}$  noch alle Ableitungen im Ursprung divergieren.

Um das divergente Verhalten von Wellenfunktionen, Dichten und letztendlich auch Potentialen in Kernnähe beschreiben zu können, wird die Wellenfunktion gemäß

$$\psi_{\text{echt}}(r) = r^{\gamma(|\kappa|, Z)} \cdot \psi_{\text{mod}}(r) \quad (6.8)$$

in einen divergenten, aber analytisch bekannten und einen regulären, nach kubischen Splines entwickelbaren Anteil aufgespalten.

Für ein gegebenes Atom sind die Potenzen  $\gamma$  (s. Gl. (6.1)) nur vom Betrag des Drehimpulses (d.h.  $j$  oder alternativ  $|\kappa|$ ) abhängig, so daß man im Fall von Gold bei Berücksichtigung aller Drehimpulse bis einschließlich  $f_{7/2}$  vier verschiedene Potenzen erhält, deren nicht-regulärer Charakter von divergierenden Wellenfunktionen ( $j = \frac{1}{2}$ ,  $\gamma_{1/2} \approx -0.18$ ) bis zu divergierenden dritten Ableitungen ( $j = \frac{7}{2}$ ,  $\gamma_{7/2} \approx 2.94$ ) reicht.

#### Coulomb-Potential

Die sphärische Dichte kann wie gewohnt aus den spline-entwickelten Wellenfunktionen (und — hier neu — den abgespaltenen Faktoren) gewonnen werden; man erhält durch die Orthogonalitätsbeziehungen eine Summe aus vier regulären Termen

$$\rho_{\text{rad-fun}}(r) = \sum_j r^{2\cdot\gamma_j} \cdot \rho_j(r) , \quad (6.9)$$

die jeweils einen bekannten divergenten Vorfaktor tragen. Das aus dieser Ladungsdichte berechenbare Coulombpotential kann prinzipiell genauso dargestellt werden. Durch die Integration (s. Gl. (B.3, B.4)) werden zwei zusätzliche Potenzen in  $r$  gewonnen, die das divergente Verhalten stark unterdrücken.

$$V_{\text{Coul, rad-fun}}(r) = \sum_j r^{2+2\cdot\gamma_j} \cdot V_j(r) . \quad (6.10)$$

Weil das Potential außerdem nur über die effektive Kernladung  $Z(r) = r \cdot V(r)$  in die Diracgleichung (5.2) eingeht, ist es gerechtfertigt, die Summe auszuführen und *ein* Coulombpotential zu speichern. Bei der Entwicklung nach kubischen Splines werden in der effektiven Kernladung die dritten Ableitungen modifiziert, hier wird ein reguläres Verhalten erzwungen. Diese Änderung ist durch den Vorfaktor  $r^3$  in unmittelbarer Nähe des Ursprungs so stark unterdrückt, daß kein Einfluß in physikalischen Größen sichtbar ist.

### Austausch- und Korrelationspotential

Bei der Berechnung des Austausch- und Korrelationspotential gestaltet sich der Umgang mit den Divergenzen schwieriger, weil zum einen ein nichtlinearer Prozeß betrachtet wird, der das naive Übertragen der divergenten Terme verhindert, und zum anderen die auch im relativistischen Fall näherungsweise vorhandene Proportionalität von Potential und Dichte

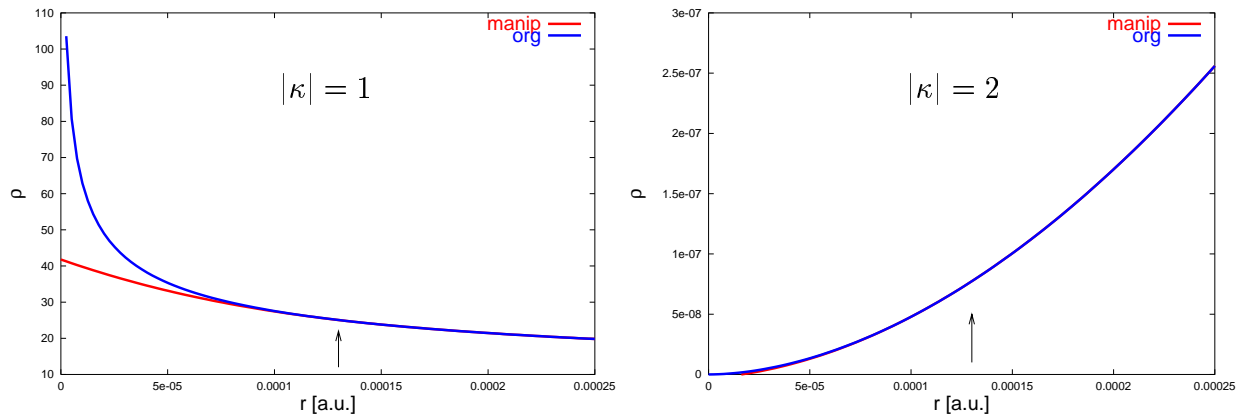
$$V_{xc} \propto \rho^{1/3} \propto r^{2\gamma_j/3} \quad (6.11)$$

bereits zu einem divergierenden Potential führt.

Basierend auf den Überlegungen, daß

- auch das Austausch- und Korrelationspotential durch eine weitere Potenz in  $r$  bei der Bildung von  $Z = r \cdot V$  in Kernnähe unterdrückt wird,
- das exakte  $V_{xc}$  in Kernnähe für die auftretenden Dichten unbekannt ist und nur Näherungen zur Verfügung stehen,
- auch hier ein eventuell vorhandener Fehler zu einer globalen Energieverschiebung führt, aber keine Valenzeigenschaften beeinflußt werden und
- die physikalische Dichte und damit das Potential endlich bleiben,

wird zur Berechnung von  $V_{xc}$  eine modifizierte Dichte benutzt. Dabei wird die Wellenfunktion  $\tilde{\psi}$  auf den innersten Stützstellen durch ein Polynom stetig und mit stetigen Ableitungen bis zum Ursprung fortgesetzt. Dieses Polynom wird an den Stützstellen ausgewertet und damit eine auch im Ursprung reguläre Splineentwicklung gewonnen. Betroffen hiervon sind je nach Drehimpuls die innersten 2-4 Stützstellen, d.h. die Änderungen finden innerhalb des Kernradius statt, in dem Wellenfunktion und Dichte nur als Modell benutzt werden. Betont werden soll an dieser Stelle, daß diese Manipulationen nur die Berechnung des Austausch- und Korrelationspotential betreffen, die elektrostatischen Potentiale werden dagegen mit der exakten Dichte berechnet.



**Abbildung 6:** Der Verlauf der echten (—) und der modifizierten (—) Dichte für den Drehimpuls  $j = 1/2$  (links) und  $j = 3/2$  (rechts). Mit dem Pfeil ist eine Abschätzung für den Kernradius des Goldatoms markiert.

In Abbildung 6 ist für zwei verschiedene Drehimpulse der Verlauf der echten Dichte dem der modifizierten gegenübergestellt.

Selbst für die größte auftretende Divergenz (also für den Drehimpuls  $j = 1/2$ , bei dem bereits die Dichte selber divergiert) ist die durch die Modifikation ausgelöste Änderung auf Orte innerhalb des Kernradius (hier grob durch die Formel  $R_{\text{nuc}} \approx 1.2 \text{ fm} \cdot \sqrt[3]{A}$  [138] abgeschätzt) beschränkt und die betroffene Ladung beträgt weniger als etwa  $10^{-7}$ . Die geänderte Kurve ist nahezu invariant gegenüber Änderungen der Gitterkonstanten, damit beeinflusst diese Modifikation die Berechnung von Größen wie des Minimums  $E(a)$  oder des Kompressionsmoduls nicht. Für höhere Drehimpulse (in Abb. 6 am Beispiel  $j = 3/2$  gezeigt) wird durch die Änderung bereits die Gesamtladung nur noch in der Größenordnung von  $10^{-13}$  beeinflusst.

## 6.4 Alternative Behandlung der Divergenz

Neben der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Methode zur Behandlung der Divergenz im Ursprung gibt es weitere Möglichkeiten. Erwähnt werden soll hier eine Alternative, die darin besteht, das Intervall  $[0, R_{\text{APW}}]$  in einen kleinen Bereich um den Ursprung und den Rest der APW-Kugel zu trennen. Innerhalb eines noch zu bestimmenden Radius  $R_{\text{gr}}$  werden alle Funktionen (Wellenfunktion, Dichte und Potential) durch Potenzreihen bzw. Reihen von Potenzreihen mit verschiedenen herausgezogenen nichtganzzahligen Potenzen  $\gamma_i$  beschrieben. Außerhalb dieses Radius erfolgt die Beschreibung durch Splines, ohne daß Modifikationen vorgenommen werden.

Die Überlegungen aus Kap. 6.2 legen eine Schnittstelle in der Gegend der vierten Stützstelle nahe. Dieses Verfahren erfordert eine sorgfältige Behandlung der Anschlußstelle, sowohl in Funktion als auch Ableitungen, um zu verhindern, daß künstliche Abhängigkeiten von der Schnittstelle und damit von der Gitterkonstanten entstehen.

Prinzipiell lassen sich damit aber die gleichen Rechnungen in der gleichen Genauigkeit durchführen.

## 7 Ergebnisse

### 7.1 Warum Gold?

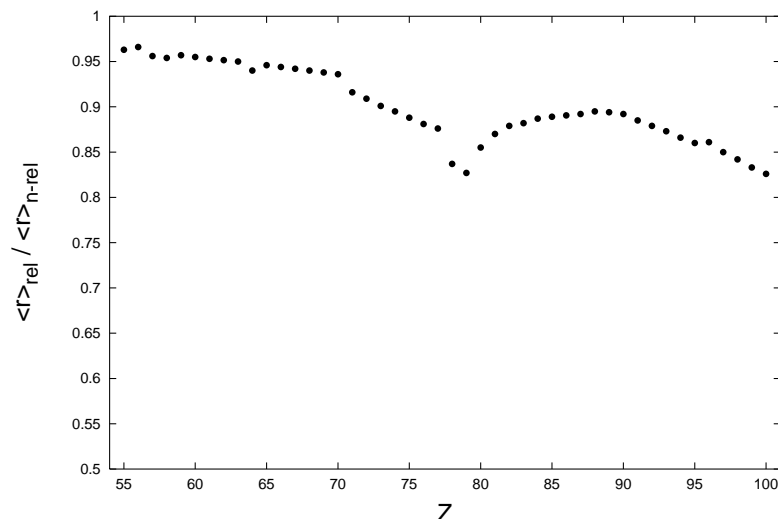
Bei der Planung, an welchem Element die folgenden Untersuchungen durchgeführt werden sollen, muß man sich zuerst überlegen, welche relativistischen Effekte erwartet werden. Abgesehen von der anderen Drehimpulsstruktur der Diracgleichung verglichen mit der nichtrelativistischen Schrödingergleichung [4] und der damit verbundenen Spin-Bahn Aufspaltung führt die Endlichkeit der Lichtgeschwindigkeit und der relativistische Massenzuwachs

$$m = m_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (7.1)$$

zu einer Kontraktion vor allem der  $s$  und  $p$  Zustände [139] und zu einer relativen Delokalisierung der Zustände mit höheren Drehimpulsen [2]. Die Ursache hierfür liegt in der hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Zustände mit kleinem Drehimpuls am Kern; diese Zustände erhalten damit Geschwindigkeiten, die zu einem nicht zu vernachlässigenden Effekt in der Masse (7.1) führen, und bereits eine naive Abschätzung des mittleren Kernabstands dieser Zustände durch den Bohrschen Radius

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2} \quad (7.2)$$

zeigt, daß diese Zustände mit wachsender Masse nach relativistischer Betrachtung (im Vergleich zu einer nichtrelativistischen Rechnung) stärker in Kernnähe lokalisiert sein werden.



**Abbildung 7:** Das Verhältnis der mittleren Radien des  $6s$  Zustandes aus relativistischer und nichtrelativistischer Rechnung gegen die Kernladungszahl nach [5].

Zustände mit kleineren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten am Kern besitzen deutlich kleinere Geschwindigkeiten, so daß auch der Effekt aus (7.1) klein ist. Im Gegensatz dazu spüren diese Zustände aber ein im Vergleich zu nichtrelativistischen Rechnungen durch

die  $s$  und  $p$  Zustände stärker abgeschirmtes Potential, das sich in einer Verschiebung der mittleren Radien dieser Zustände nach außen auswirkt. Das Wechselspiel dieser beiden Effekte, Kontraktion und Abschirmung, ist Ursache der energetischen Verschiebung der Bänder zwischen relativistischer und nichtrelativistischer Beschreibung.

Wenn man die relative Größe dieser Kontraktion gegen die Kernladung (den zweiten variablen Term in (7.2)) aufträgt, erhält man das in Abb. 7 gezeigte deutlich ausgeprägte Minimum bei Gold, das sich damit als Kandidat auch für Untersuchungen relativistischer Effekte, die über die Lage atomarer Zustände hinausgehen, anbietet. Vergleichbar große Effekte sind erst wieder bei überschweren Kernen zu erwarten. Diese starken relativistischen Effekte werden beispielsweise auch für die z.T. außergewöhnlich starken chemischen Bindungen [45] von Gold verantwortlich gemacht.

Gleichzeitig besitzt Gold eine hohe Symmetrie, nur ein Atom in der Basiszelle, einen einfachen Fermikörper und damit eine numerisch leicht handhabbare Struktur. So können an Gold trotz der hohen Kernladungszahl Rechnungen noch verhältnismässig einfach durchgeführt werden.

Bereits in den vorangegangenen Kapiteln wurde vereinzelt auf Rechnungen zu Gold Bezug genommen und auch alle weiteren in diesem Kapitel vorgestellten Rechnungen erfolgen an Gold.

## 7.2 Notwendige Größe des Ansatzes

### 7.2.1 Rumpf- und Radialfunktionen

Bei der Auswahl der Radialfunktionen für den Ansatz muß zum einen bestimmt werden, welche Zustände im Kern eingefroren werden dürfen und zum anderen entschieden werden, wieviele unbesetzte Zustände zu jedem Drehimpuls dem Variationsverfahren angeboten werden.

#### Rumpfstände

Ein Rumpfstand muß als Mindestkriterien erfüllen, daß seine Wellenfunktion auf der Oberfläche der APW-Kugel weitgehend abgeklungen ist und – damit verbunden – daß er über die Brillouin-Zone keine nennenswerte Dispersion zeigt. Das (relativistische) MAPW-Verfahren erlaubt als zusätzlichen Test den Vergleich der Rechnungen mit einem Zustand wahlweise im Rumpf oder im Variationsverfahren. Hier dürfen sich in observablen Größen, insbesondere in der Gesamtenergie, keine Unterschiede zeigen.

Die Rechnungen an Gold zeigen, daß die Zustände  $1s_{1/2}$ ,  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ ,  $3s_{1/2}$ ,  $3p_{1/2}$ ,  $3p_{3/2}$ ,  $3d_{3/2}$ ,  $3d_{5/2}$ ,  $4s_{1/2}$ ,  $4p_{1/2}$ ,  $4p_{3/2}$ ,  $4d_{3/2}$  und  $4d_{5/2}$ , deren Energien um mehr als 20 Ryd unter der Fermienergie liegen (s. Tab. 2), unter diesen Bedingungen als Rumpf-Zustände behandelt werden dürfen.

Wenn der energetisch höchste dieser Zustände ( $4d_{5/2}$ ) bei ansonstern unverändertem Ansatz zusätzlich in das Variationsverfahren aufgenommen wird, ändert sich die Gesamtenergie in der Größenordnung von einigen  $\mu\text{Ryd}$  und der durch die Nichtberücksichtigung dieses Zustands im Variationsansatz entstehende Fehler liegt in der Größenordnung der erreichbaren Genauigkeit.

Wenn im Gegensatz dazu der zweittiefste Zustand des Variationsverfahrens ( $4f$ , siehe Tab. 3) als Rumpfzustand behandelt wird, ändert sich die Gesamtenergie um etwa  $80 mRyd$  und auch die Lage des Energieminimums gegenüber der Gitterkonstanten verschiebt sich um mehr als 1 Prozent. Wenn man den Rumpf noch größer wählt, beeinflusst man auch die Form der Energiekurve (vergl. Abb. 9).

Der  $5s_{1/2}$ -Zustand ist wegen seiner Nähe zu den notwendigerweise im Ansatz berücksichtigten  $4f$ -Zuständen (verglichen mit den Rumpfzuständen, Tab. 2) ebenfalls in das Variationsverfahren aufgenommen.

Zustand	$E - E_F$ [Ryd]	$g(R_{APW})/g_{\max}$
$1s_{1/2}$	-5885.43	$< 10^{-20}$
$2s_{1/2}$	-1038.68	$< 10^{-20}$
$2p_{1/2}$	-996.67	$< 10^{-20}$
$2p_{3/2}$	-863.55	$< 10^{-20}$
$3s_{1/2}$	-245.10	$10^{-16}$
$3p_{1/2}$	-225.11	$10^{-16}$
$3p_{3/2}$	-196.71	$10^{-15}$
$3d_{3/2}$	-165.05	$10^{-14}$
$3d_{5/2}$	-158.69	$10^{-14}$
$4s_{1/2}$	-52.98	$10^{-7}$
$4p_{1/2}$	-44.86	$10^{-7}$
$4p_{3/2}$	-37.79	$10^{-6}$
$4d_{3/2}$	-24.21	$10^{-5}$
$4d_{5/2}$	-23.14	$10^{-5}$

**Tabelle 2:** Rumpfzustände. Gezeigt sind die Energien relativ zur Fermikante (in Rydberg) und das Verhältnis der Wellenfunktion (große Komponente) am Rand der APW-Kugel zum maximal auftretenden Wert.

### Valenzzustände (besetzt)

Für eine sinnvolle Lösung müssen dem Variationsverfahren mindestens die besetzten Valenzzustände angeboten werden. Diese sind in Tabelle 3 zusammen mit dem Abfall der Wellenfunktion am Rand der APW-Kugel und einer Abschätzung der Größe des Gradienten gezeigt.

Zu beobachten ist, daß die relativ kleine Änderung durch einen einzelnen  $f$ -artigen Zustand wegen der hohen Entartung einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Gesamtenergie hat.

Dominiert werden die Valenzeigenschaften durch die  $5d$  und die  $6s$  Zustände.



Zustand	$E - E_F$ [Ryd]	$g(R_{APW})/g_{\max}$	$ \nabla_{\mathbf{k}} E $ [a.u. · Ryd]
$5s_{1/2}$	-7.7	$10^{-2}$	$10^{-3}$
$4f_{5/2}$	-6.0	$10^{-3}$	$10^{-5}$
$4f_{7/2}$	-5.7	$10^{-3}$	$10^{-5}$
$5p_{1/2}$	-5.1	$10^{-2}$	$10^{-3}$
$5p_{3/2}$	-3.9	$10^{-1}$	$10^{-1}$
$5d_{3/2}$	-0.4	1	1
$5d_{5/2}$	-0.3	1	1
$6s_{1/2}$	0	1	1

**Tabelle 3:** Valenzzustände. Gezeigt sind die Energien relativ zur Fermikante (in Rydberg), das Verhältnis der Wellenfunktion (große Komponente) am Rand der APW-Kugel zum maximal auftretenden Wert und der Energiegradient. Sowohl die Energien als auch die Gradienten sind  $\mathbf{k}$ -abhängig und ändern sich in der Brillouin-Zone. Die gezeigten Werte sind deshalb nur ein Anhaltspunkt für die Größenordnungen.

### Valenzzustände (unbesetzt)

Für die Auswahl der angebotenen unbesetzten Zustände müssen die Rahmenbedingungen der linearen Unabhängigkeit, der Rechenzeit und der Vollständigkeit beachtet werden.

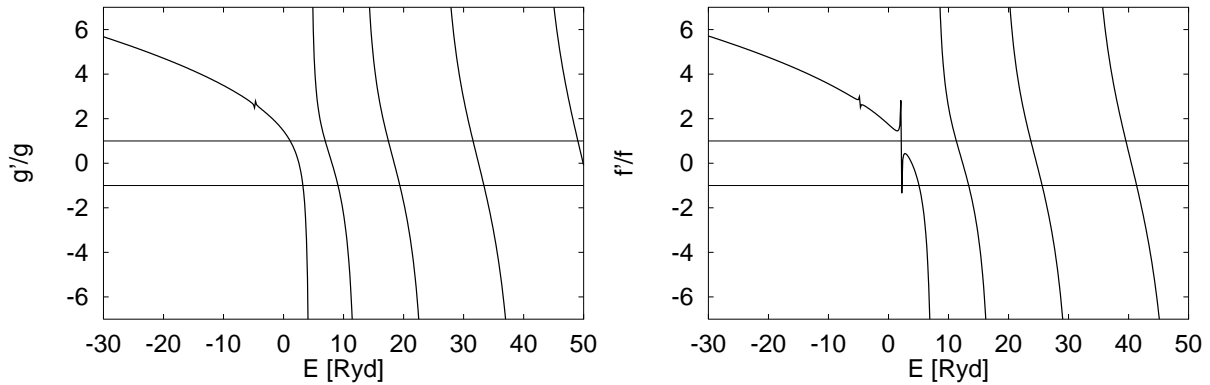
Erstrebenswert ist selbstverständlich ein Ansatz, der vollständig ist in dem Sinn, daß eine weitere Vergrößerung das Ergebnis nicht beeinflußt. Um gleichzeitig eine zu große lineare Abhängigkeit der Ansatzfunktionen zu verhindern, wird das Auswahlkriterium vom nichtrelativistischen Fall (für die große Komponente) übernommen: Benutzt werden die  $n$  energetisch tiefsten Zustände, deren logarithmische Ableitung

$$\left. \frac{dg(r)}{g(r)} \frac{dr}{r} \right|_{r=R_{APW}} = \pm 1 \quad (7.3)$$

beträgt (vergl. Abb. 8).

Wenn man sich auf einen Wert für die logarithmische Ableitung beschränkt, hätte man zwar die Gewißheit, ein linear unabhängiges und vollständiges Funktionensystem für das Sturm-Liouville Eigenwertproblem anzubieten, hätte aber gleichzeitig für alle daraus kombinierbaren Lösungsfunktionen dieses Verhältnis festgelegt.

Bereits im nichtrelativistischen Fall hat sich bewährt, als Kompromiß zu jeder radialen Knotenzahl zwei Zustände anzubieten. Die Auswahl orientiert sich hier an der großen Komponente und ist etwas problematischer, weil — aufgrund des unterschiedlichen Drehimpulscharakters von großer und kleiner Komponente — die radialen Knoten beider Komponenten nicht zusammenfallen und immer ein kleiner Überlapp besteht.

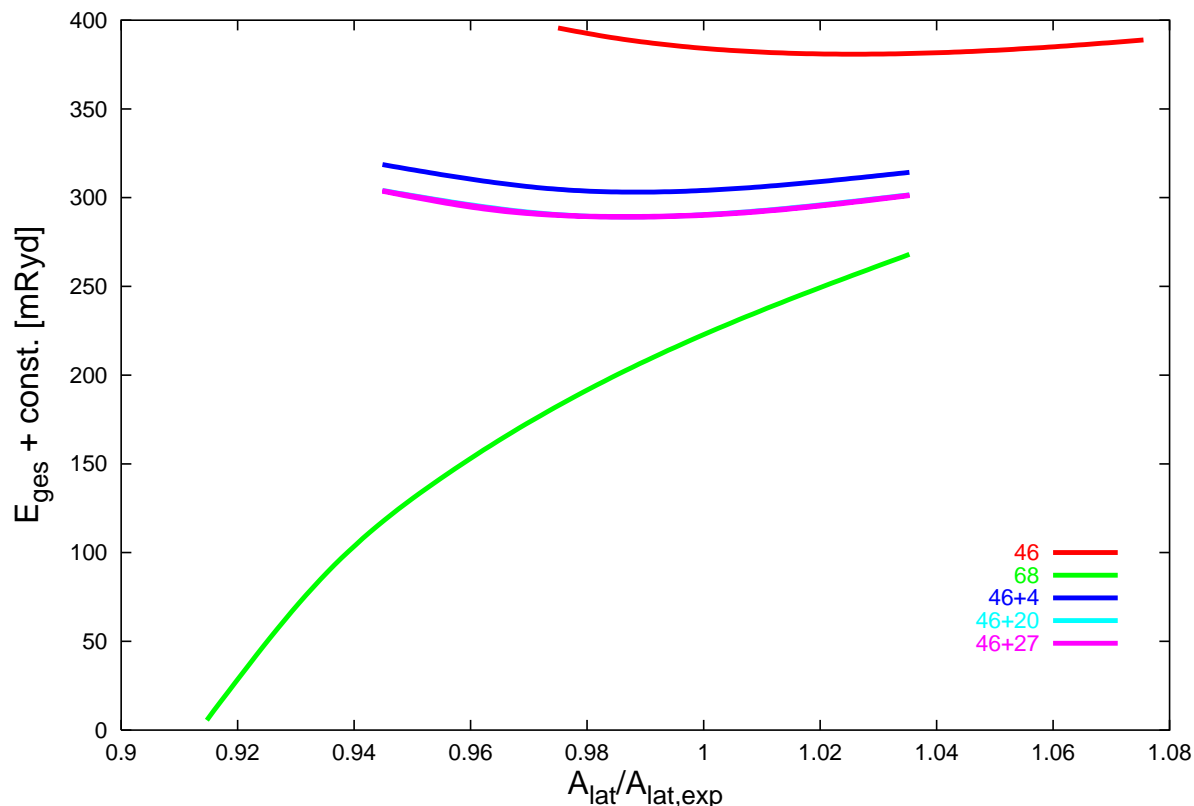


**Abbildung 8:** Der Verlauf der logarithmischen Ableitung für die große (links) und kleine (rechts) Komponente. Bei ca.  $-5 \text{ Ryd}$  ist in beiden Kurven ein nicht mehr aufgelöster gebundener (deswegen die Übereinstimmung in der Energie) Zustand zu erkennen; die Unstetigkeitsstellen für positive Energien sind zwischen großer und kleiner Komponente verschoben.

Bei besetzten Zuständen wäre für eine sehr große APW-Kugel ein Abfall der Wellenfunktionen wie im freien Atom zu erwarten. Damit zeigen diese Zustände eine kleinere Dispersion und die Ansatzfunktionen zu zwei verschiedenen logarithmischen Ableitungen sind nahezu entartet (vgl. den scharfen Peak bei  $-5 \text{ Ryd}$  in App 8). Deshalb wird für diese Zustände (mit Ausnahme des  $6s$ -artigen, der die Fermikante schneidet) statt des Paares nur eine Funktion im Ansatz angeboten. Die Auswahl erfolgt mit der gleichen logarithmischen Ableitung wie im freien Atom.

Es lassen sich so mit 3 ( $d$  und  $f$ ), bzw. 5 ( $s$  und  $p$ ) zusätzlichen Radialfunktionen zu jedem Drehimpuls die nächsten 20 Rydberg über die Fermikante hinaus abdecken. Soweit nicht anders gekennzeichnet, wird dieser Ansatz für alle weiteren Rechnungen verwendet.

Während die ersten beiden angebotenen Radialfunktionen eine Energieverschiebung um einige  $m\text{Ryd}$  zur Folge haben, beeinflussen die letzten hinzugenommenen Zustände die Gesamtenergie nur noch in der Größe der erreichbaren Genauigkeit.



**Abbildung 9:** Die Gesamtenergie gegen die Gitterkonstante für verschiedene Sätze von Radialfunktionen. **68:** Nur 11 Elektronen am Variationsverfahren beteiligt. **46:** alle 33 Elektronen aus Tab. 3 im Variationsverfahren, aber keine unbesetzten Zustände angeboten. **46+4:** wie **46**, aber mit 4 zusätzlichen Zuständen. **46+20:** wie **46**, aber mit 20 zusätzlichen Zuständen. **46+27:** wie **46**, aber mit 27 zusätzlichen Zuständen. Die Unterschiede zwischen den beiden letztgenannten Kurven sind bereits deutlich kleiner als die Zeichengenauigkeit. In diesen Rechnungen wurde ein nicht mehr aktuelles  $xc$ -Potential verwendet, das die Lage des Minimums verfälscht.

Der Einfluß der angebotenen unbesetzten Zustände auf die Lösung des Variationsverfahrens ist in Abb. 9 gezeigt. Die Lage des Minimums ist bereits mit einem sehr kleinen Ansatz festgelegt und auch die Höhe konvergiert sehr schnell.

### 7.2.2 Höchster berücksichtigter Drehimpuls

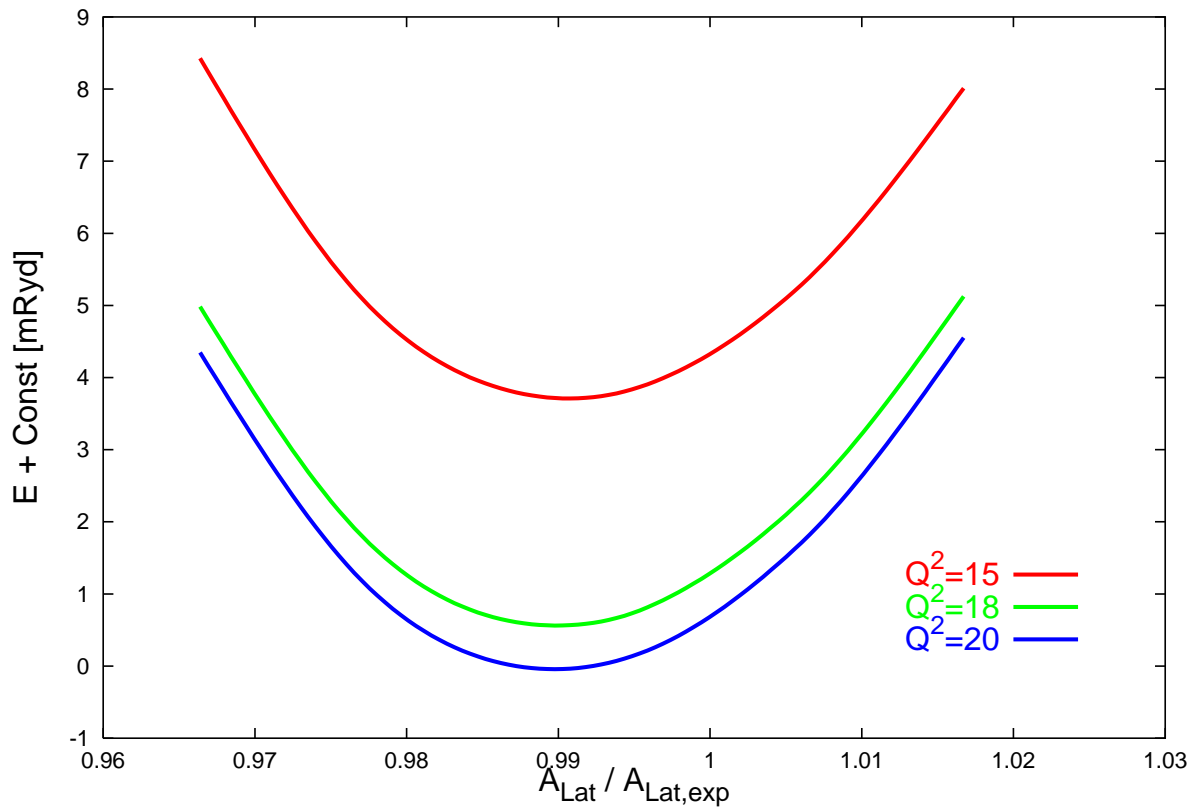
Ebenfalls zu klären ist die Frage, welche Drehimpulse im Ansatz explizit zu berücksichtigen sind. Das Minimum liegt hier sicher in den besetzten Zuständen, die obere Grenze ist zunächst offen. Zu Testzwecken wurden die Rechnungen, die bisher nur Drehimpulse bis einschließlich  $j = \frac{7}{2}$  (in Gestalt der  $f_{7/2}$ -Zustände) umfassen, mit zusätzlichen Ansatzfunktionen wiederholt.

Hierfür wurden je 1, 3 und 5  $g_{7/2}$  und  $g_{9/2}$ -Zustände angeboten. Die dabei beobachtete Energieverschiebung liegt in der Größenordnung von Zehntel  $\mu Ryd$  und damit weit unterhalb der für die Darstellung der Energieminima (die Energieskala in allen gezeigten Gesamtenergiekurven beträgt einige  $mRyd$ ) nötigen Genauigkeit.

Der tiefste  $g$ -Zustand liegt mit etwa 1 *Ryd* Abstand zur Fermienergie nur relativ knapp über dem Valenzbandkomplex. Die Tatsache, daß die Hinzunahme dieser Zustände in den Ansatz das Ergebnis nicht beeinflußt, ist deshalb nicht dahingehend zu verstehen, daß diese Zustände keine Rolle spielen, sondern vielmehr in dem Sinn, daß diese Zustände wegen ihres verhältnismäßig hohen Drehimpulses bereits durch die ebenen Wellen in ausreichender Genauigkeit beschrieben werden können. Alle weiteren Rechnungen erfolgen deshalb mit den radialen Ansatzfunktionen aus Kap. 7.2.1.

### 7.2.3 Ebene Wellen

Das Kriterium zur Bestimmung der notwendigen Anzahl der ebenen Wellen ist wiederum, daß sich die Lage des Energieminimums durch eine Vergrößerung des Ansatzes nicht ändern darf. Ausgewählt werden alle ebenen Wellen, denen Wellenzahl  $\mathbf{K}$  zusammen mit dem Ausbreitungsvektor  $\mathbf{k}$  die Bedingung  $(\mathbf{K} + \mathbf{k})^2 \leq Q^2$  erfüllen.



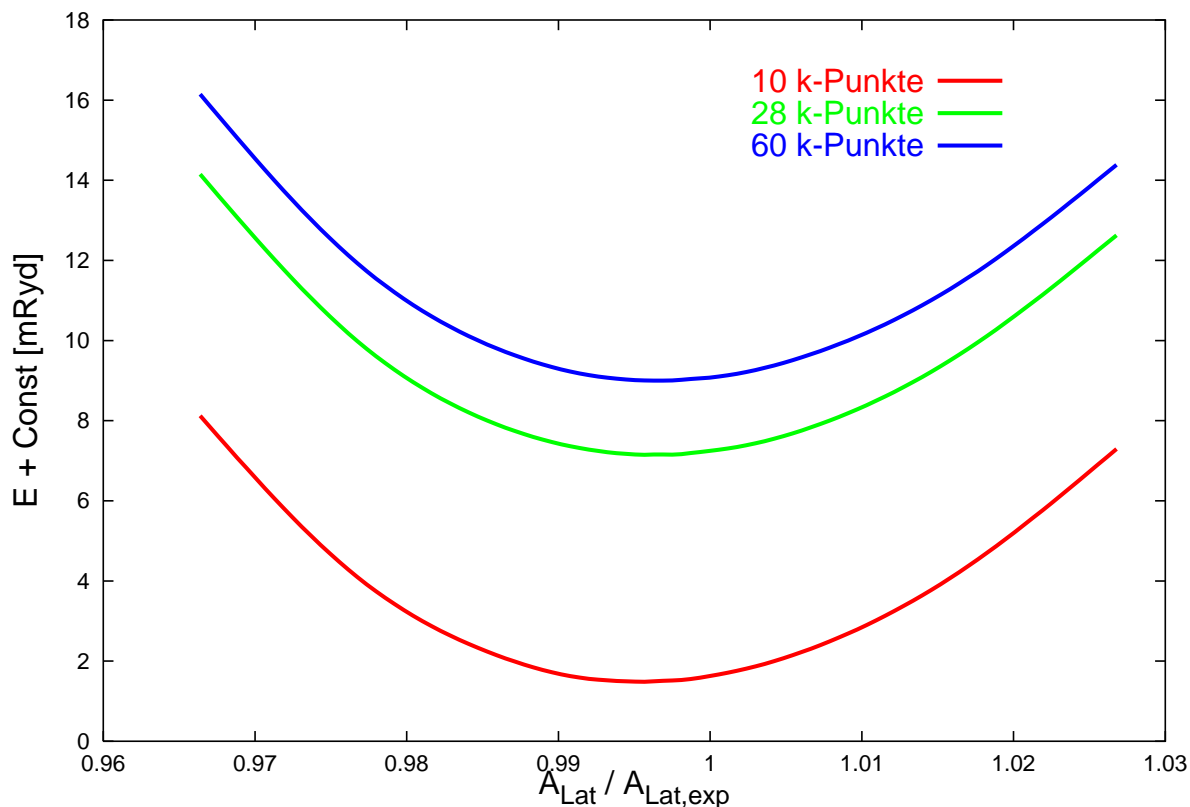
**Abbildung 10:** Die Gesamtenergie für verschiedene Abschneideparameter  $Q_{max}^2$  für die Anzahl der ebenen Wellen. Auch in diesen Betrachtungen ist die absolute Lage des Minimums wegen des nicht mehr aktuellen Austausch- und Korrelationspotentials verfälscht.

In Abb. 10 sind die Gesamtenergien in Abhängigkeit der Gitterkonstanten für verschiedene Cut-Off-Parameter  $Q_{max}^2$  gezeigt. Zu den drei Kurven gehören von oben nach unten (abhängig vom Ausbreitungsvektor  $\mathbf{k}$ ) etwa 60, etwa 75 und etwa 90 ebene Wellen. Auch hier liegt die Lage des Minimums gegen die Gitterkonstante bereits mit einem relativ kleinen Ansatz fest, allerdings sinkt das Minimum bei Vergrößerung deutlich weiter ab, als das bei der Hinzunahme weiterer Radialfunktionen der Fall war. Weil nicht zu erwarten ist,

mit noch rechenbaren Ansätzen Konvergenz zu erreichen, beschränken sich alle weiteren Rechnungen auf einen Abschneideparameter von  $Q_{max}^2 = 18$ .

#### 7.2.4 Anzahl der $\mathbf{k}$ -Punkte

Auch wenn diese Größe strenggenommen kein Ansatzparameter ist, wird die Genauigkeit der Rechnungen durch die Anzahl der für die  $\mathbf{k}$ -Raum Integration angebotenen Ausbreitungsvektoren beeinflusst und soll deshalb an dieser Stelle diskutiert werden.



**Abbildung 11:** Die Gesamtenergie in Abhängigkeit der Anzahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte.

Mit wachsender Anzahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte werden die energetischen Abstände zwischen den in Abb. 11 gezeigten Gesamtenergiekurven kleiner. Im Gegensatz zu den Überlegungen zu den ebenen Wellen ist hier aber abzusehen, daß mit einer ausreichenden Anzahl von Stützstellen die  $\mathbf{k}$ -Raum Integration mit beliebiger Genauigkeit durchgeführt werden kann. Gleichzeitig werden die physikalisch interessanten Eigenschaften wie Gitterkonstante im Minimum und Krümmung der Kurve nur unwesentlich beeinflusst.

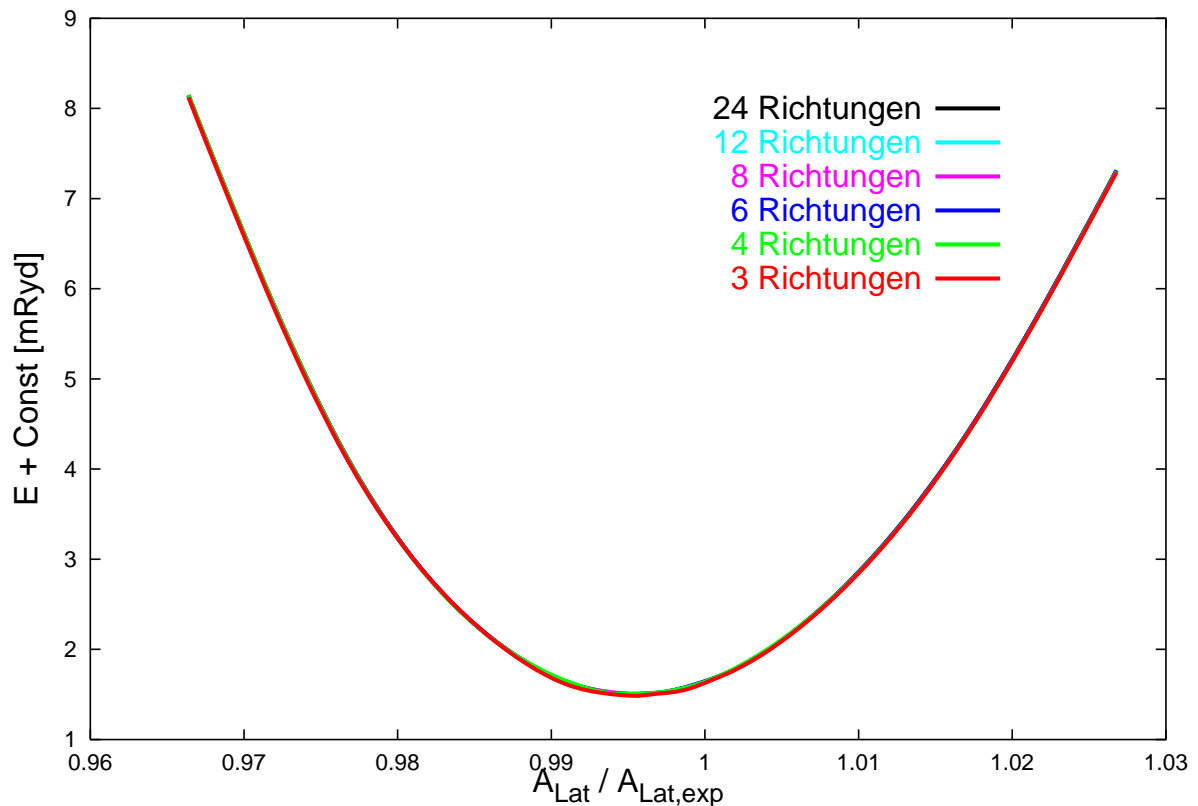
Einzelne Größen können aber sensitiv auf die Genauigkeit sein, mit der die  $\mathbf{k}$ -Raum Integration erfolgt. Im Zusammenhang mit der Zustandsdichte wird dieses Problem in Kapitel 7.4 noch einmal aufgegriffen.

Die übrigen Rechnungen, d.h. die Vergleiche der verschiedenen Funktionale für Austausch und Korrelation erfolgen aus Rechenzeitgründen mit 10  $\mathbf{k}$ -Punkten im irreduziblen Keil der Brillouin-Zone.

Weil primär Differenzen zwischen Gesamtenergien verglichen werden, ist der verbleibende Fehler im Absolutwert unbedeutend.

### 7.2.5 Anzahl der ausgewählten Richtungen

Die Anzahl der Richtungen, entlang denen die Wellenfunktionen und Dichten bestimmt werden, spielt im Warped-Muffin-Tin-Fall nur eine untergeordnete Rolle. Für des elektrostatische Potential wird nur die sphärische Dichte benötigt und das Austauschpotential wird nach der Bestimmung entlang der Richtungen sphärisch gemittelt. Die Richtungen wurden so ausgewählt, daß auch in der kleinsten Version mit 3 Richtungen der sphärische Mittelwert exakt reproduziert wird. Dementsprechend ist es nicht überraschend, daß in dieser Näherung die Gesamtenergiekurven unabhängig von der Anzahl der berücksichtigten Richtungen im Rahmen der Zeichengenauigkeit (s. Abb. 12) identisch sind. Verglichen sind selbstkonsistente WMT-Rechnungen, in denen zwischen 3 und 24 Richtungen verwendet wurden.

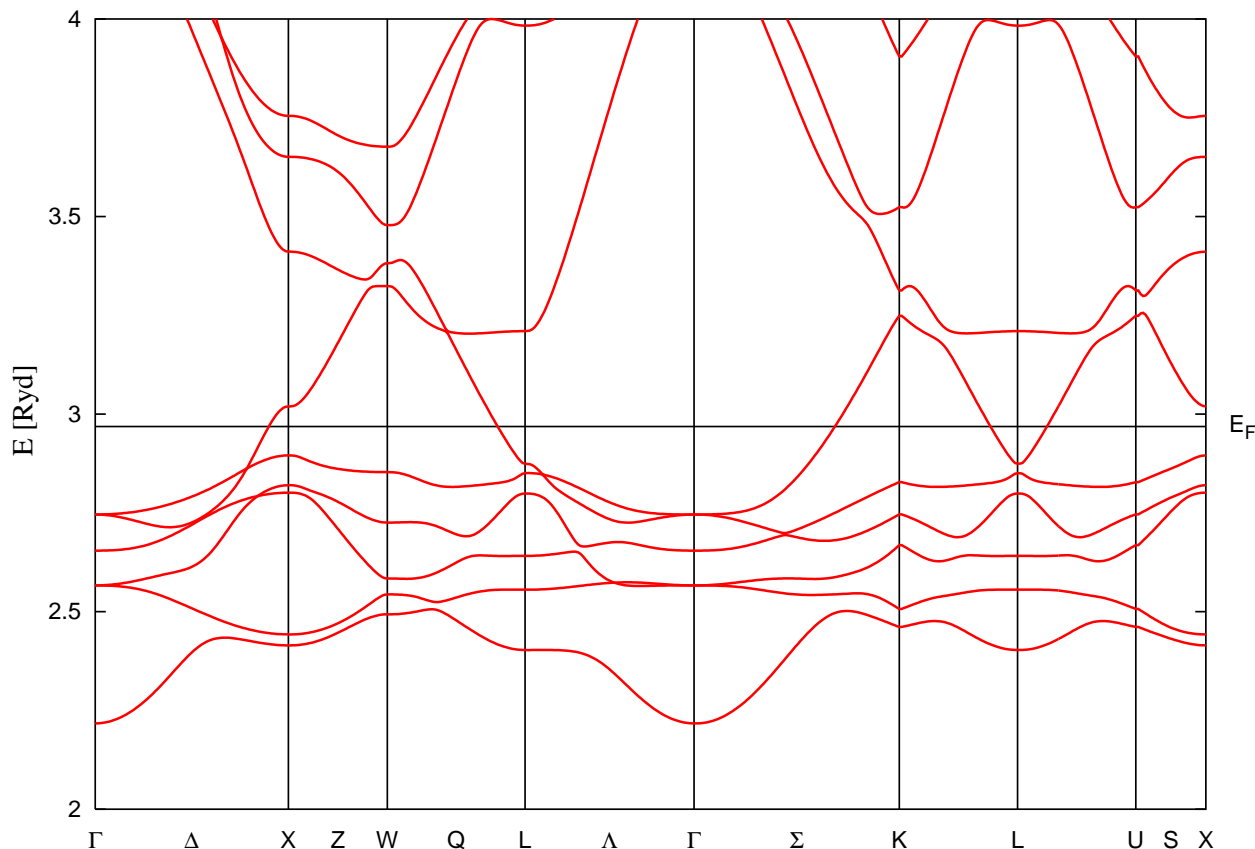


**Abbildung 12:** Die Gesamtenergie in Abhängigkeit der Anzahl der ausgewerteten Richtungen.

Anders liegt der Fall, wenn die nichtsphärischen Potential- und Energiebeiträge bestimmt werden sollen (vergl. Abschnitt 7.9); dann hängt von der Anzahl der Richtungen ab, bis zu welchem Drehimpuls, bzw. bis zu welcher Gitterharmonischen, zuverlässige Ergebnisse durch die harmonische Analyse generiert werden können. Allerdings sind bedingt durch die Art der Integrationsformel alle Beiträge zu Drehimpulsen kleiner oder gleich des mit der Anzahl der Richtungen verträglichen maximalen Drehimpulses endgültig bestimmt. Durch das Hinzunehmen weiterer Richtungen kann lediglich die Grenze der Gültigkeit der Entwicklung verschoben werden, bereits bestimmte Beiträge bleiben unverändert. Damit ist die Anzahl der Richtungen ausschließlich an die obere Grenze der Drehimpulsentwicklung gekoppelt; für die Konvergenz ist nur der WMT Fall interessant und hier sind drei Richtungen ausreichend.

## 7.3 Bandstruktur

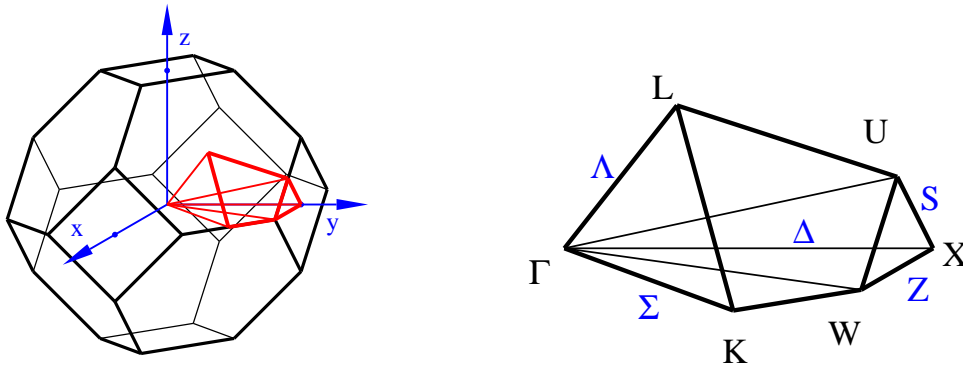
Das erste Ziel bei der Bestimmung elektronischer Eigenschaften kristalliner Festkörper besteht in der Regel in der Berechnung der Bandstruktur.



**Abbildung 13:** Die Bandstruktur von Gold. Der Energienullpunkt ist so gewählt, daß der erste Fourierkoeffizient verschwindet. Die Energieskala ist in Rydberg. Die Richtungen  $K \leftrightarrow L$  und  $U \leftrightarrow L$  sind äquivalent und hier doppelt aufgeführt, um eine zusammenhängende Struktur zu erhalten.

In Abb. 13 ist die selbstkonsistent bestimmte Bandstruktur von Gold entlang ausgezeichneter Richtungen in der Brillouinzone (vergl. Abb. 14) gezeigt. Wie bereits in [140] festgestellt wurde, ist die Bandstruktur von Gold gegenüber Details der Rechnung weitgehend unempfindlich. Die Unterschiede verschiedener Funktionale für Austausch und Korrelation sind minimal (vergleichbar der Strichstärke). Deshalb wird hier nur das Funktional VWN stellvertretend für alle untersuchten Potentiale betrachtet.

Die Valenzbandstruktur ist durch einen breiten Komplex knapp unterhalb der Fermienergie bestimmt, der im wesentlichen von den  $5d$ -Zuständen getragen wird. Dieses breite Band wird von einem  $s$ -artigen Band gekreuzt, das als einziges auch die Fermienergie schneidet.



**Abbildung 14:** Links: Die erste Brillouinzone eines fcc-Metalls. In rot ist der irreduzible Keil markiert. Rechts: Der Irreduzible Keil der Brillouinzone. Schwarze Buchstaben bezeichnen die Eckpunkte des Keils, blaue Buchstaben die hochsymmetrischen Richtungen.

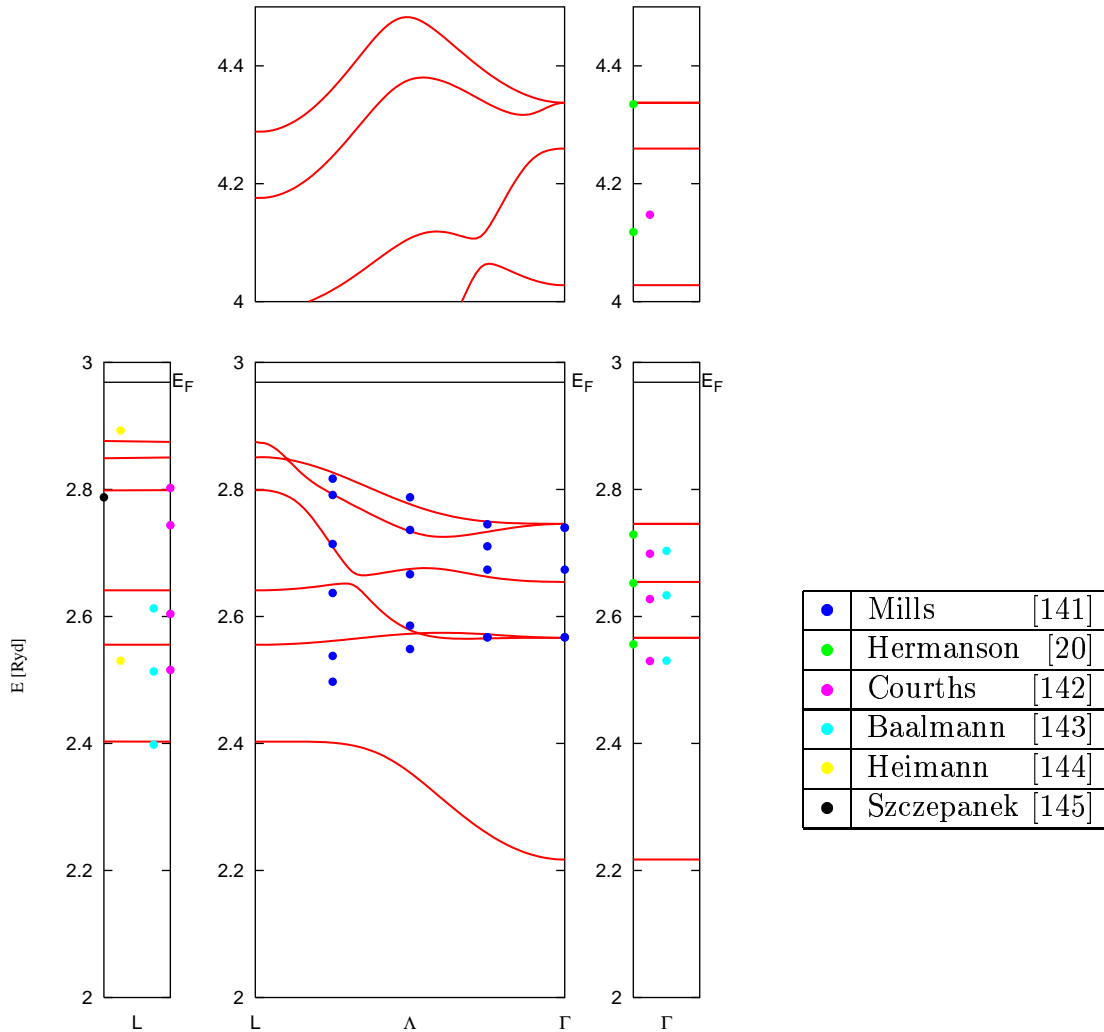
Durch Photoemissionsmessungen können Teile der Bandstruktur auch experimentell beobachtet werden. Zu beachten ist hierbei allerdings, daß die Dichtefunktionaltheorie nur garantiert, daß die Dichte des Einteilchen-Ersatz-Systems mit der des wechselwirkenden Systems übereinstimmt. Eine vergleichbare Garantie für die Einteilchen-Kohn-Sham Zustände und die Bandstruktur existiert nicht.

In Abb. 15 sind einige experimentelle Werte [20, 141, 142, 143, 144, 145] mit der berechneten Bandstruktur (s. Abb. 13) auf der  $\Lambda$ -Richtung verglichen.

Zu beobachten ist eine weite Streuung der experimentellen Daten, die auch über die angegebenen Fehlerschranken hinausgeht; im Rahmen dieser Unsicherheit stimmen experimentelle und theoretische Werte gut überein, auch wenn eine leichte Tendenz besteht, die die berechneten gegenüber den gemessenen Werten zu kleineren Bindungsenergien verschiebt.

Die Breite des  $d$ -Band-Komplexes stimmt gut mit den gemessenen Eckdaten [146, 147, 148] überein, zu beobachten ist hier aber auch die eben erwähnte leichte Verschiebung.

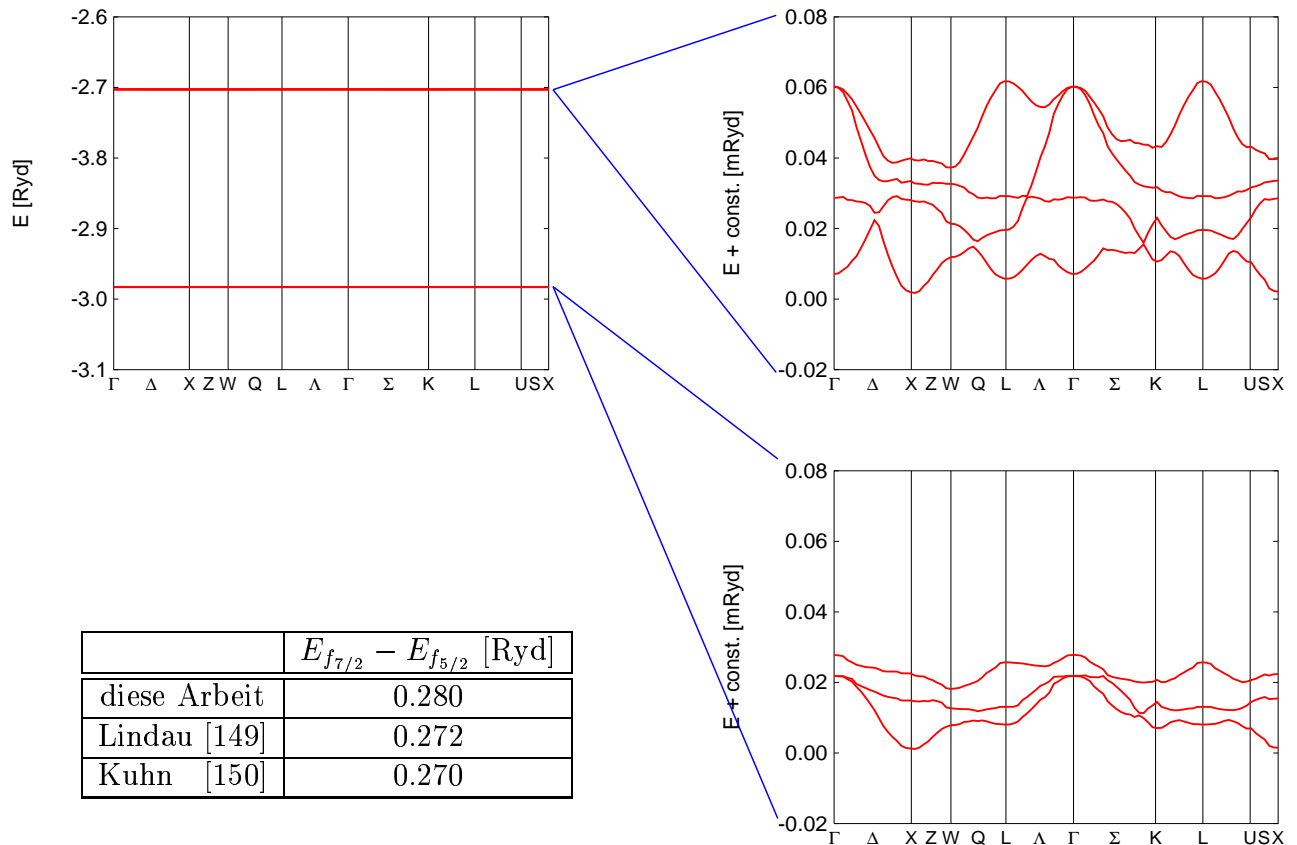




**Abbildung 15:** Bandstruktur von Gold entlang der  $\Lambda$ -Richtung (vergl. Abb. 13). Punkte bezeichnen experimentelle Werte; die Quellen sind in nebenstehender Tabelle angegeben. Links und rechts sind zur besseren Gegenüberstellung mehrere Experimente und die berechneten Werte (Linien) für den  $L$  und den  $\Gamma$ -Punkt nebeneinander gezeichnet. Die angegebenen experimentellen Unsicherheiten betragen im Schnitt  $0.1eV$  und sind damit etwa so groß wie die Punkte.

Einer der Vorteile des (R)MAPW Verfahrens besteht darin, daß alle Elektronen gleichzeitig und unabhängig von ihrer Energie gleichberechtigt betrachtet werden können. Beispielsweise ist es möglich, parallel zu den Zuständen an der Fermikante auch die ca.  $6Ryd$  tiefer liegenden  $4f$  Elektronen zu untersuchen. Experimentelle Unsicherheit besteht hier darüber, welcher Anteil der gemessenen Bandbreite auf die tatsächliche Breite der  $f$ -Bänder und welcher auf die endliche Auflösung des Detektors zurückzuführen ist. Lindau gibt in [149] eine Obergrenze für die Linienbreite von  $0.3eV$  ( $\approx 0.02Ryd$ ) an und erwartet einen deutlich kleineren Wert. Nach der vorliegenden Arbeit ist die Linienbreite der  $4f$  Zustände (s. Abb. 16) mit  $0.06mRyd$  für die  $4f_{7/2}$  und  $0.03mRyd$  für die  $4f_{5/2}$  Bänder noch einmal deutlich kleiner.

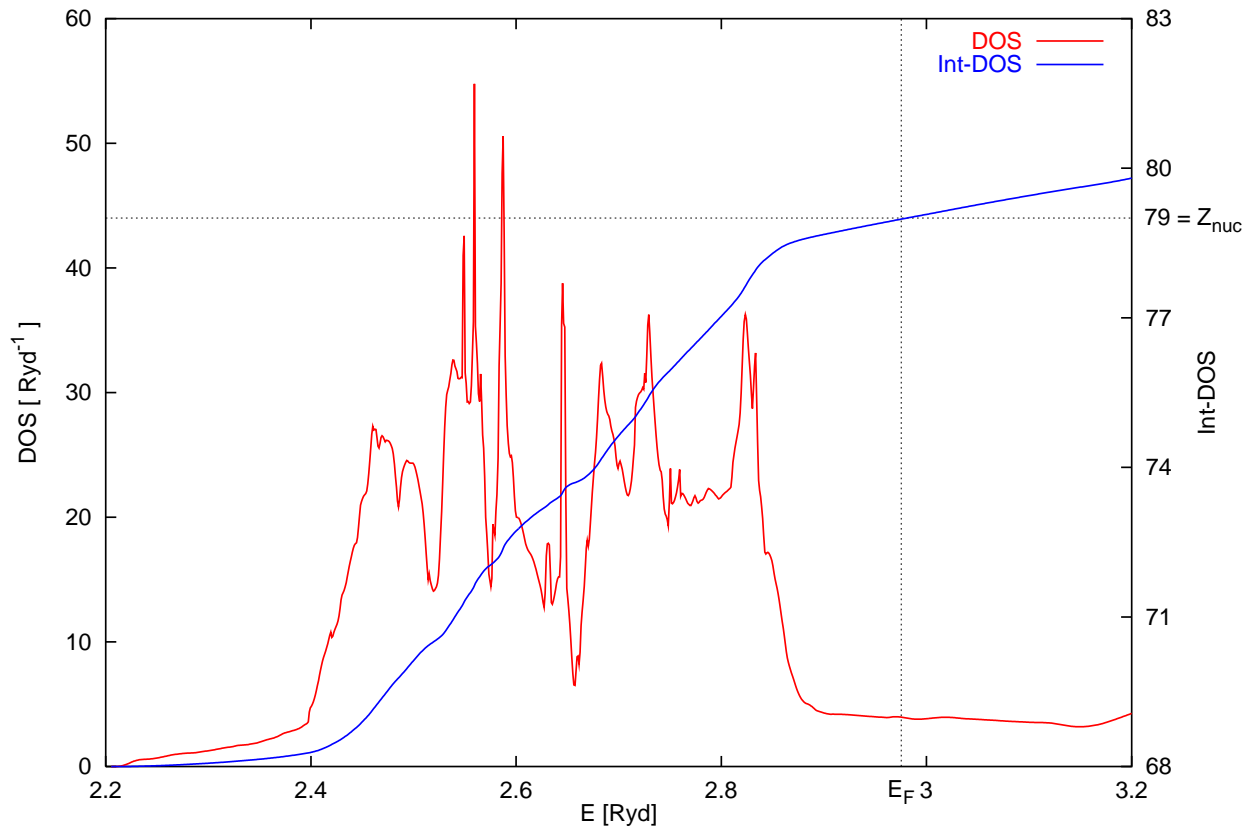
Die Übereinstimmung der gemessenen mit der berechneten Spin-Bahn-Aufspaltung ist kleiner als die experimentell erwartete Linienbreite.



**Abbildung 16:** Die Bandstruktur von Gold für die  $4f$  Zustände. Zu beachten ist die unterschiedliche Energieskala auf der linken ( $Ryd$ , der Energienullpunkt ist der gleiche wie in Abb. 13) und der rechten Seite ( $mRyd$ , Energienullpunkt willkürlich). In der eingeschobenen Tabelle ist die berechnete Spin-Bahn Aufspaltung mit experimentellen Werten verglichen.

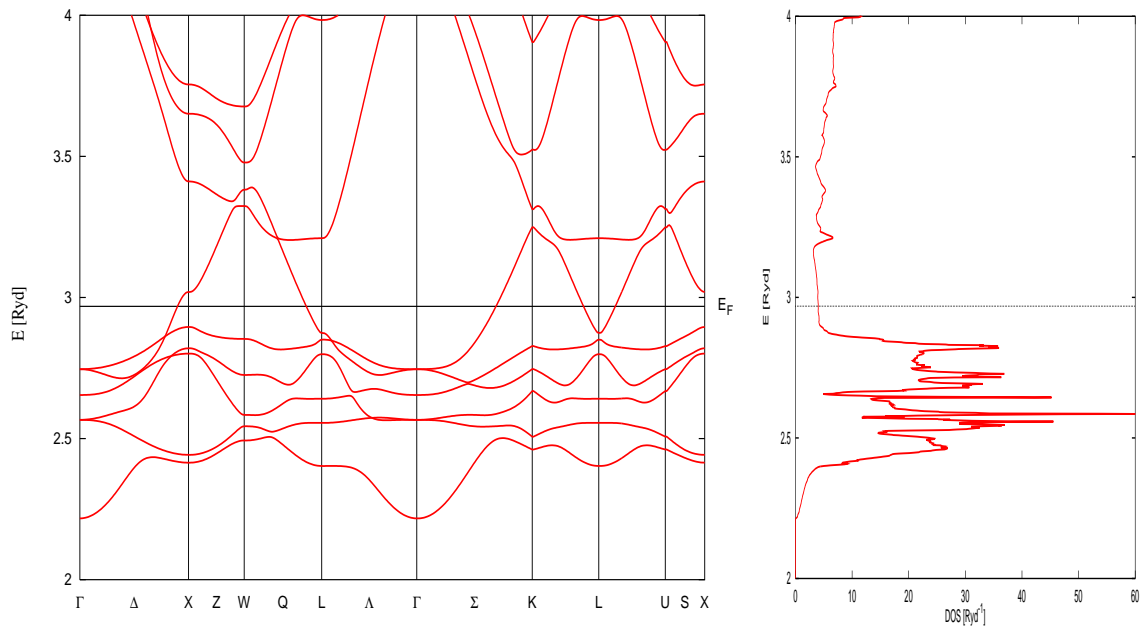
## 7.4 Zustandsdichte

In Abb. 17 ist die Zustandsdichte (vergl. Gl. (4.33)) von Gold gezeigt. Das Integral über diese Größe wird zur Bestimmung der Fermienergie benutzt. Anhand dieser Darstellung lassen sich sofort die bereits angesprochenen Größen Lage und Breite des  $d$ -Bandes bestimmen.

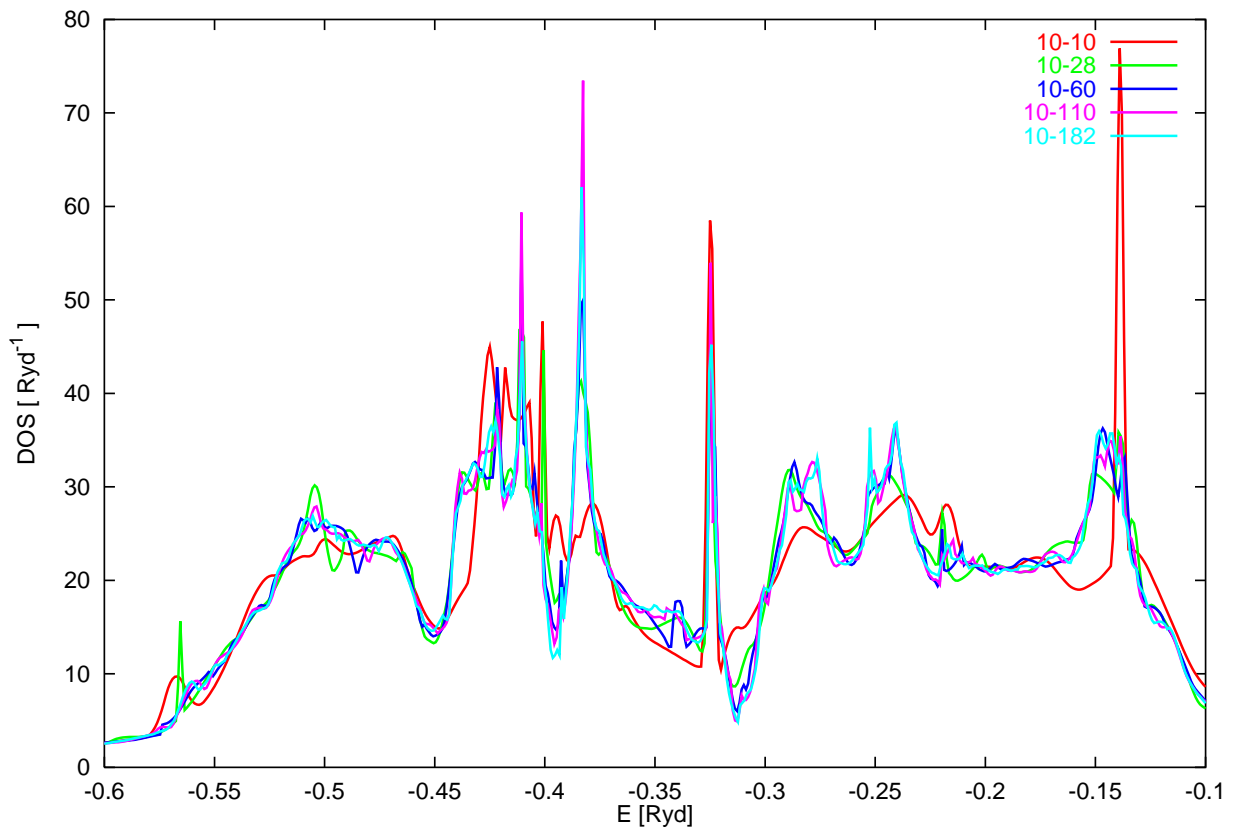


**Abbildung 17:** Die Zustandsdichte von Gold für den  $d$ -Band Komplex unterhalb der Fermienergie (—, Skala auf der linken Seite). Ebenfalls eingezeichnet ist die integrierte Zustandsdichte (—, Skala auf der rechten Seite).

Eine andere Version der Darstellung besteht in der Gegenüberstellung der Bandstruktur und der Zustandsdichte (vergl. Abb. 18). In dieser Form lassen sich die Peaks der Zustandsdichte und die Extrema der Bänder direkt vergleichen.



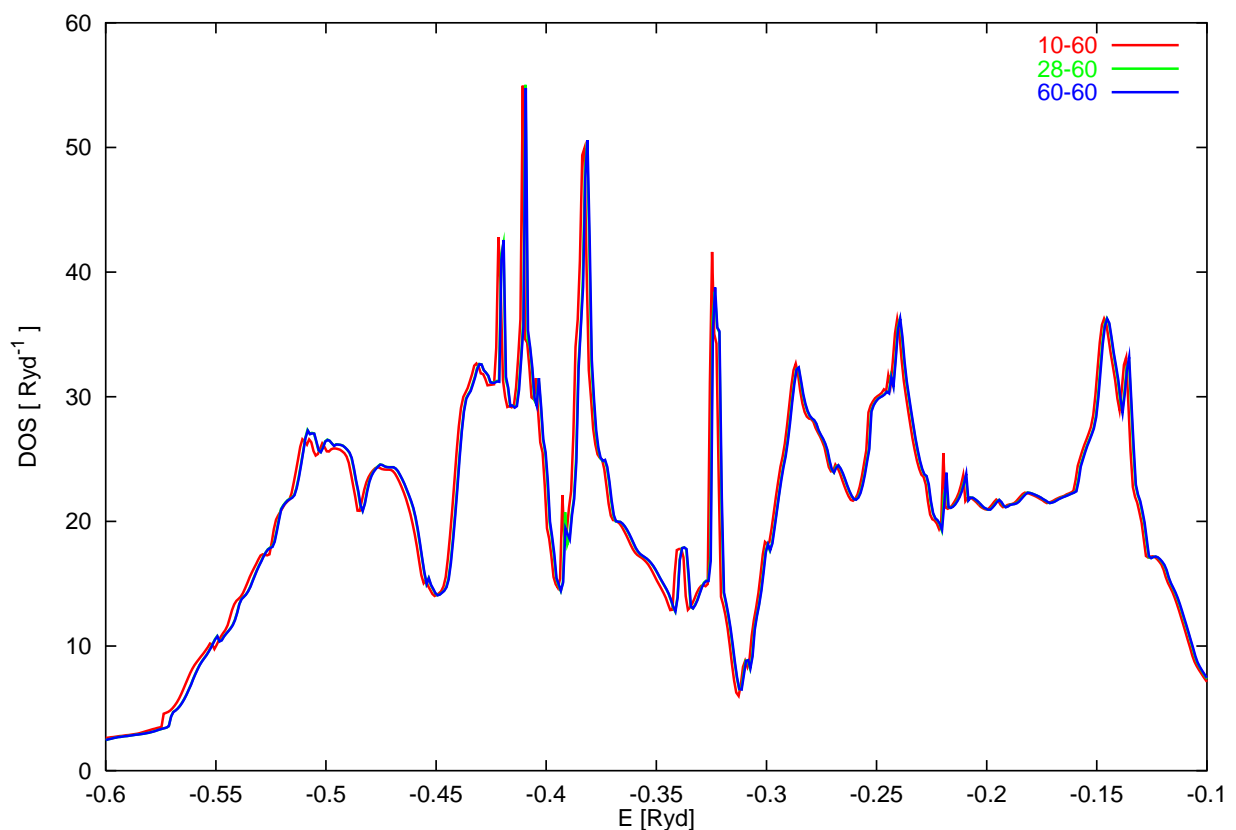
**Abbildung 18:** Die Bandstruktur und die Zustandsdichte von Gold. Alle Energien sind in Rydberg.



**Abbildung 19:** Die Zustandsdichte für unterschiedliche  $k$ -Raum Parameter. Alle Kurven wurden mit einem Potential berechnet, das selbstkonsistent mit 10  $k$ -Punkten bestimmt wurde. Variiert wurde dann die Anzahl der zur Auswertung benutzten  $k$ -Punkte.

Im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Ergebnissen ist die Zustandsdichte sehr sensitiv auf die Genauigkeit der  $\mathbf{k}$ -Raum Integration. Deshalb sollen an dieser Stelle noch einmal Rechnungen mit unterschiedlichen Anzahlen von  $\mathbf{k}$ -Punkten verglichen werden.

In Abb. 19 sind Rechnungen zum gleichen Potential verglichen. Das Potential wurde selbstkonsistent mit 10  $\mathbf{k}$ -Punkten im irreduziblen Keil der Brillouinzone bestimmt. Anschließend wurde die Zustandsdichte mit einem unterschiedlich dichten Punktenetz im  $\mathbf{k}$ -Raum ausgewertet, das von 10 bis 182 Punkten variiert wurde. Zu erkennen ist, daß bereits das grobe Netz zwar alle wesentlichen Bestandteile der Struktur wiedergibt und insbesondere die Position der Peaks bereits weitgehend festliegt, daß aber die Detailstruktur der Peaks, eventuell auftretende Doppelspitzen und insbesondere die Höhe der Peaks erst bei einem feineren Raster ausreichend genau wiedergegeben werden. Besonders deutlich wird dies an dem energetisch höchsten gezeigten Peak  $0.12Ryd$  unterhalb der Fermienergie.



**Abbildung 20:** Die Zustandsdichte für unterschiedliche  $\mathbf{k}$ -Raum Parameter. Im Gegensatz zur vorangehenden Abbildung wurde hier die Anzahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte im Selbstkonsistenzzyklus variiert und immer mit der festgehaltenen Anzahl von 60  $\mathbf{k}$ -Punkten ausgewertet

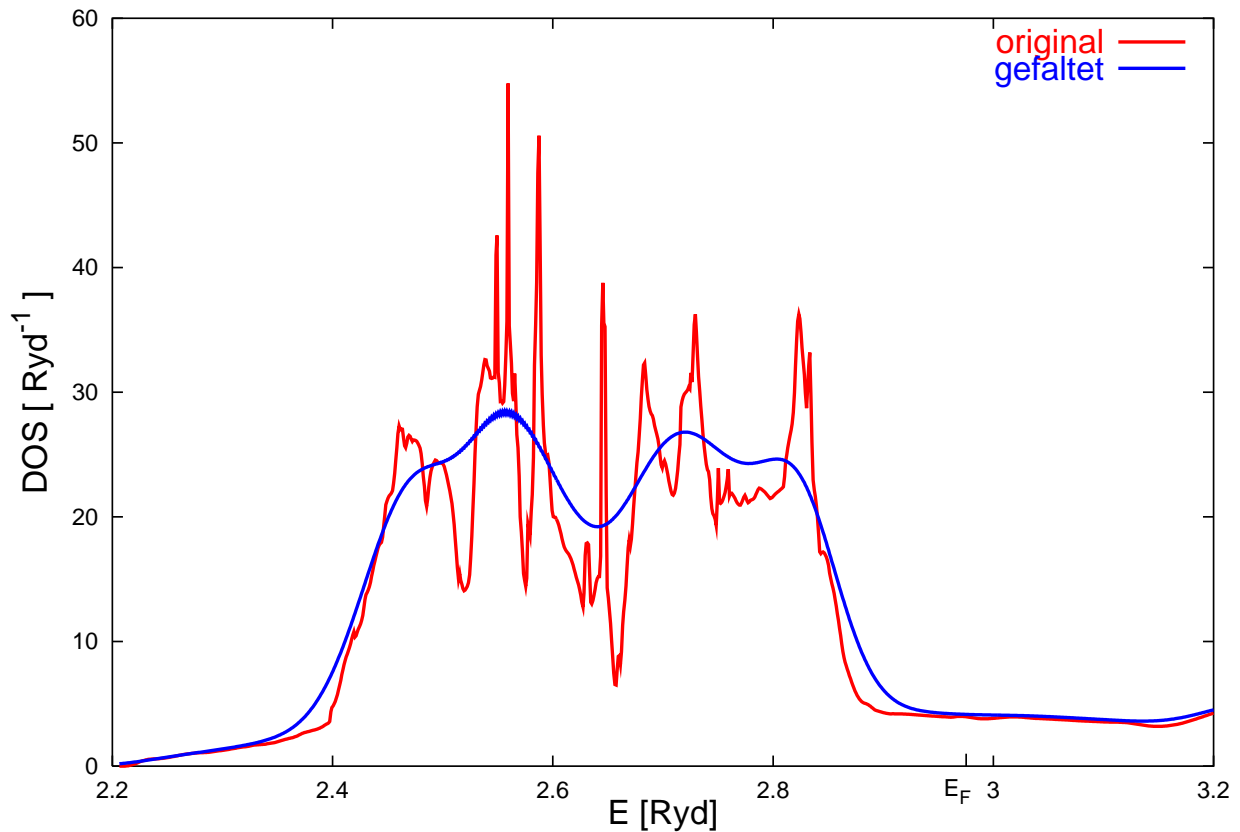
In Abb. 20 sind die aus verschiedenen Potentialen resultierenden Zustandsdichten gegenübergestellt. Die Potentiale wurden selbstkonsistent mit 10, 28 und 60  $\mathbf{k}$ -Punkten im irreduziblen Keil der Brillouinzone bestimmt. Die Auswertung der Zustandsdichte erfolgte in allen drei Fällen mit einem Netz aus 60  $\mathbf{k}$ -Punkten, das nach Abb. 19 die meisten Details der Struktur in ausreichender Genauigkeit wiedergibt. Man sieht so gut wie keine Unterschiede zwischen den drei Kurven.

Dies rechtfertigt folgendes Vorgehen: Um Rechenzeit zu sparen, werden alle nicht anders gekennzeichneten selbstkonsistenten Rechnungen mit dem Netz aus 10  $\mathbf{k}$ -Punkten im irreduziblen Keil der Brillouinzone durchgeführt. Falls zur Bestimmung der Zustandsdichte genauere Ergebnisse gewünscht sind, kann das mit dem groben Netz bestimmte Potential auch mit einem feineren Netz ausgewertet werden, ohne daß mit dem feineren Netz eine rechenzeitintensive selbstkonsistente Rechnung durchgeführt werden muß.

Ein Vergleich der Zustandsdichte mit experimentellen Werten wird durch die begrenzte experimentelle Auflösung erschwert. Diese Auflösung kann durch eine Faltung über eine Gaussfunktion

$$g(x) = \int f(t) \cdot e^{-\left(\frac{x-t}{d}\right)^2} dt \quad (7.4)$$

simuliert werden, man erhält dann die in Abb. 21 gezeigte Struktur. In dieser Darstellung ist der in Photoemissionsspektren (s.z.B. [151, 152, 153]) beobachtete Doppelpeak, der auf die Spin-Bahn Aufspaltung der  $5d_{5/2}$  und der  $5d_{7/2}$  Zustände zurückgeführt wird, deutlich zu erkennen.

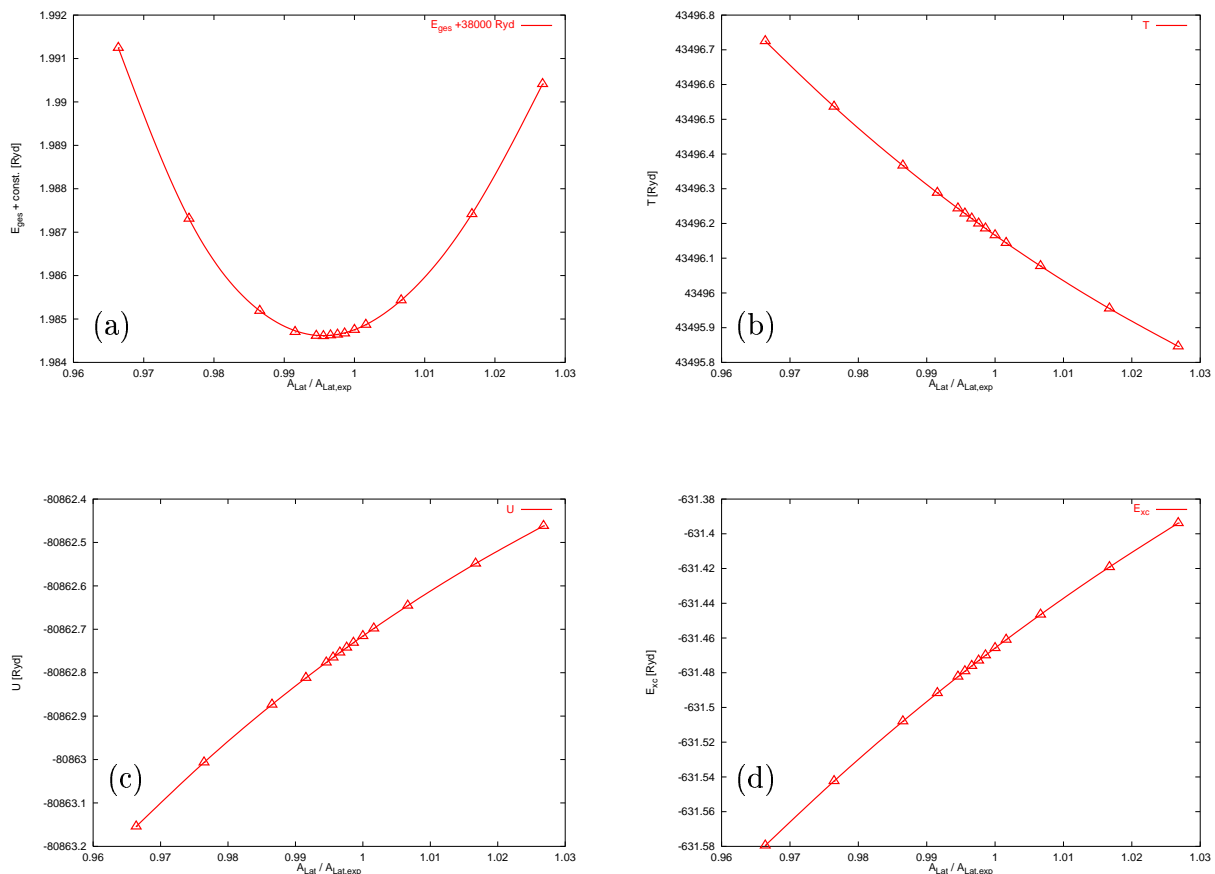


**Abbildung 21:** Die Zustandsdichte in der berechneten Form (—) und nach einer Faltung (7.4) mit  $d = 0.04Ryd$  (—).

## 7.5 Gesamtenergie

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die notwendigen mathematischen Voraussetzungen bestimmt wurden, um eine zuverlässige Gesamtenergiekurve zu berechnen, können jetzt die Funktionen  $E(a)$  im Detail betrachtet werden.

Das Minimum entsteht durch ein Zusammenspiel dreier Beiträge zur Gesamtenergie, die sich bei Variation der Gitterkonstanten jeweils um deutlich mehr als die wenigen  $mRyd$  verändern, die die Energieskala der Gesamtenergie ausmachen. Erst die gegenseitigen Auslöschungen der drei Beiträge ermöglichen ein Minimum und die beobachtete kleine Skala.



**Abbildung 22:** Die Gesamtenergie und ihre drei Summanden als Funktion der Gitterkonstanten. Markiert sind für eine typische Rechnung die selbstkonsistenten Auswertungen; die durchgezogene Linie ist eine Interpolation mit kubischen Splines. Die Gesamtenergie wurde wegen der engeren Energieskala um  $38000Ryd$  verschoben. (a): Gesamtenergie. (b): Kinetische Energie. (c): Potentielle Energie. (d): Austausch- und Korrelationsenergie.

In Abb. 22 ist der Verlauf der Gesamtenergie, der kinetischen und der potentiellen Energie sowie der Austausch- und Korrelationsenergie in Abhängigkeit der Gitterkonstanten gezeigt. Während sich kinetische und potentielle Energie im dargestellten Bereich  $a \in [7.4a.u., 7.9a.u.]$  um jeweils etwa  $1Ryd$  ändern, beträgt die Änderung der Gesamtenergie nur einige  $mRyd$ . Besondere Bedeutung kommt hierbei dem Austausch- und Korrelationsbeitrag zu, der zwar zwei Größenordnungen kleiner als die anderen beiden Summanden ist und sich auch mit der Gitterkonstanten deutlich weniger ändert, aber trotzdem in der Lage ist, das Minimum in sichtbarem Ausmaß zu verschieben.

Gleichzeitig ist dieser Energiebeitrag der einzige, der nicht eindeutig festgelegt ist, sondern von der Wahl des Austausch- und Korrelationsfunktionalen abhängt. Die Spannbreite, die sich hieraus für die Ergebnisse ergibt, wird in Abschnitt 7.7 untersucht.

## 7.6 Gitterkonstante und Kompressionsmodul

Die selbstkonsistente Bestimmung der Gesamtenergie zu verschiedenen Gitterkonstanten liefert zunächst nur einen diskreten Datensatz, der zur Bestimmung der Gitterkonstanten (d.h. dem Minimum) und dem Kompressionsmodul (d.h. der Krümmung im Minimum, s.u.) geeignet interpoliert werden muß. Zu diesem Zweck sind verschiedene Vorgehensweisen denkbar und im Umlauf:

- (a) Eine einfache Interpolation mit kubischen Splines. Während diese Methode keine Annahmen über den Kurvenverlauf voraussetzt und deshalb die gefundenen Daten nicht verfälscht, ist sie gleichzeitig gegen numerische Ungenauigkeiten am stör anfälligsten, da ein Ausreißer in der Nähe des Minimums das Ergebnis stark beeinflußt.
- (b) Die Form der Gesamtenergiekurve (s. Abb. 22(a)) legt einen Fit mit einer Parabel

$$E(x) = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \quad (7.5)$$

nahe. Ein solcher Fit ist gegen einzelne Ausreisser unempfindlicher, gleichzeitig kann eine symmetrische Funktion nicht die ideale Fitfunktion sein, da die Gesamtenergie für sehr große Gitterkonstanten nicht beliebig weiterwachsen kann, sondern den Grenzwert freier Teilchen annehmen muß.

- (c) Diese Einschränkung läßt sich vermeiden, wenn man Fitfunktionen verwendet, die aus theoretischen Überlegungen (i.d.R. geophysikalischen oder astrophysikalischen, denn nur dort treten die Drücke auf, die nötig sind, um die Gitterkonstante eines Metalls um einige Prozent zu verändern) stammen. Stellvertretend für alle solchen Funktionen sollen hier die folgenden beiden genannt werden:

$$(c.1) \quad E(a) = E_0 \cdot (1 + b_0 \cdot (a - a_0)) \cdot e^{-b_0 \cdot (a - a_0)} \quad (7.6)$$

nach [154] mit den drei Fitparametern  $E_0$ ,  $b_0$  und  $a_0$ .

$$(c.2) \quad E(V) = E_0 + \frac{9}{8} \cdot b_0 \cdot V_0 \cdot \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^2 \quad (7.7)$$

nach [155], ebenfalls mit drei Fitparametern ( $E_0$ ,  $b_0$  und  $V_0$ ), aber im Gegensatz zur oben genannten Funktion nicht zum Fit der Energie gegen die Gitterkonstante, sondern gegen das Volumen (für Gold  $V = \frac{a^3}{4}$ ).

Auf die Verwendung von komplizierteren Fitfunktionen (z.B. die Murnaghan Formel [156] mit 4 Fitparametern) wird in dieser Arbeit verzichtet.

Der Kompressionsmodul  $\kappa$  ist als die Ableitung des Drucks  $p$  nach dem Volumen  $V$ , d.h. als die zweite Ableitung der Energie nach dem Volumen gegeben.

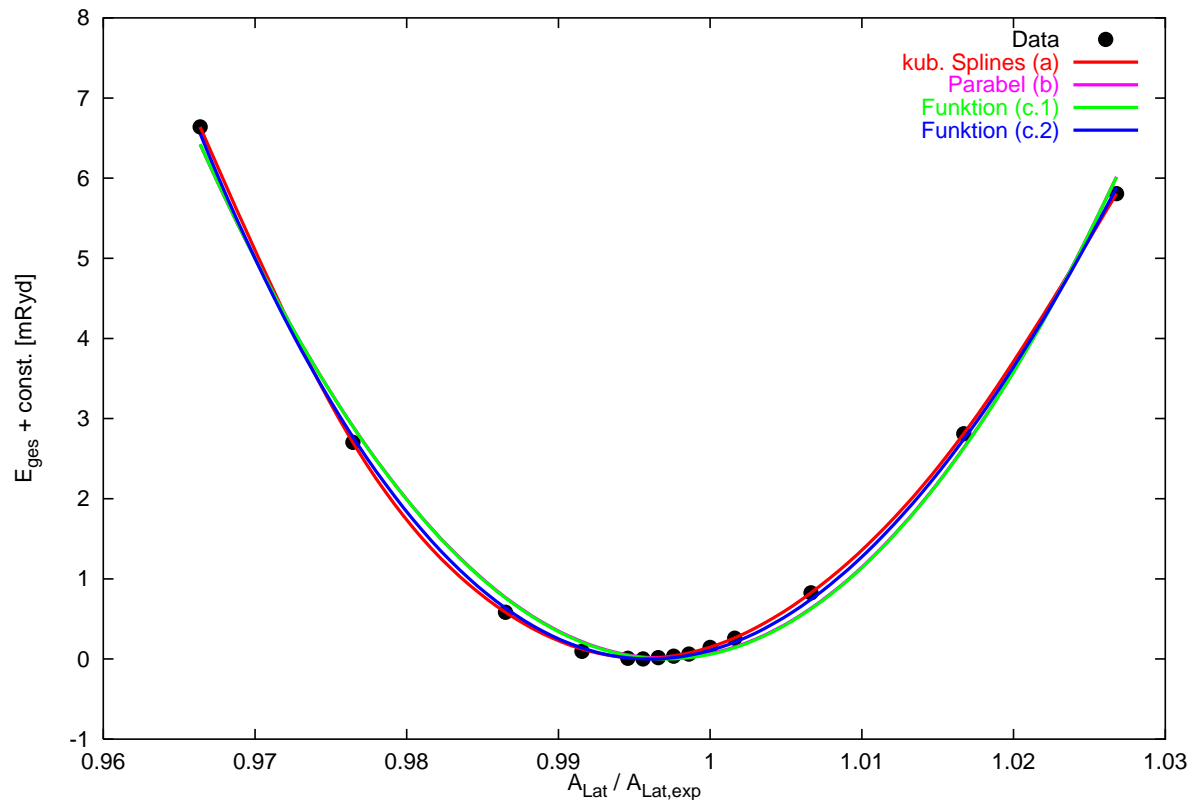
$$p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial E_{ges}}{\partial V}$$

$$\kappa = -V \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \cdot \left( \frac{\partial^2 E_{ges}}{\partial V^2} \right) \quad (7.8)$$



(Die Ableitungen sind jeweils für festgehaltene Temperatur und im Minimum zu bestimmen.) Die Kompressibilität  $K$  ist [157] als der Kehrwert des Kompressionsmoduls  $K = 1/\kappa$  definiert.

Für jede der genannten Interpolationsmethoden (a)-(c.2) ist die Bestimmung des Minimums und der zweiten Ableitung im Minimum trivial.

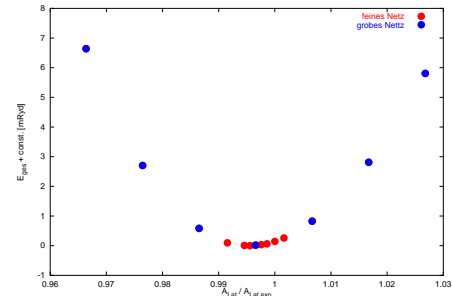


**Abbildung 23:** Die Gesamtenergie und verschiedene Möglichkeiten, die Datenpunkte zu interpolieren. Die Methoden sind entsprechend der vorangegangenen Aufzählung nummeriert.

In Abb. 23 sind die Datenpunkte und die resultierenden Interpolationen gezeigt. Die Übereinstimmung ist in allen Fällen vergleichbar gut.

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse, die mit den verschiedenen Interpolationsverfahren für Gitterkonstante und Kompressionsmodul gewonnen werden, verglichen. Gegenübergestellt wird außerdem die Verwendung eines groben und eines in der Nähe des Minimums verfeinerten Stützstellenrasters. Man erkennt, daß die Fit-Verfahren bereits bei dem groben Raster übereinstimmende Minima ergeben, die sich auch bei dem verfeinerten Raster nicht wesentlich ändern und daß die Verfahren (c.1) und (c.2) auch fast identische Werte für den Kompressionsmodul liefern. Daß das Verfahren (b) einen anderen Wert für die Kompressibilität liefert, liegt an der nicht idealen, weil symmetrischen, Form der angefitzten Kurve. Die Spline-Interpolation ergibt für das feine Netz einen unbrauchbaren Wert für den Kompressionsmodul; die Ursache ist in der für diese Form der Auswertung nicht ausreichenden Genauigkeit der selbstkonsistenten Iterationen zu suchen. Bei dem größeren Raster, das ein günstigeres Verhältnis  $\Delta E/\Delta a$  aufweist, erhält man einen mit den Verfahren (c.1) und (c.2) vergleichbaren Wert.

Verfahren	(a)	(b)	(c.1)	(c.2)	exp.
feines Stützstellennetz					
$a_0[a.u.]$	7.6349	7.6476	7.6475	7.6495	7.67
$\kappa[GPa]$		250.40	198.13	198.16	173
grobes Stützstellennetz					
$a_0[GPa]$	7.6353	7.6479	7.6478	7.6497	
$\kappa[GPa]$	200.88	250.36	197.82	198.05	



**Tabelle 4:** Die Gitterkonstanten des Minimums und der Kompressionsmodul für die vier vorgestellten Interpolationsmethoden. Das grobe Netz wird an den in der nebenstehenden Skizze blau markierten Stützstellen ausgewertet, das feine Netz enthält die zusätzlichen roten Stützstellen in der Nähe des Minimums und der experimentellen Gitterkonstanten.

Insbesondere sind die beiden Verfahren (c.1) und (c.2) gleichwertig und wie beschrieben in der Lage, einzelne Ausreißer auszugleichen. Zur Berechnung von Gitterkonstante und Kompressionsmodul wird deshalb eine Interpolation mit (c.2) benutzt. Bei Bedarf kann eine Interpolation mit (c.1) oder auch mit einem der anderen beiden Verfahren benutzt werden, um den Fehler der Interpolation abzuschätzen.

In Tabelle 5 sind Ergebnisse dieser Arbeit mit anderen relativistischen Rechnungen verglichen. Die Gitterkonstante wird unabhängig von der verwendeten Methode gleichermaßen gut wiedergegeben. Eine größere Streuung besteht für den Wert des Kompressionsmoduls; hier, wie der Vergleich der verschiedenen LAPW-Rechnungen zeigt, auch innerhalb der gleichen Methode. Die Ursache hierfür ist der stärkeren Abhängigkeit dieser Größe von den Details der Rechnung (Ansatzgröße, Konvergenzkriterien, ...) zu suchen. In [158] ist angegeben, wie die Ergebnisse mit internen Parametern (hier der Drehimpuls-Cut-Off) variieren. Sowohl Gitterkonstante und Kompressionsmodul als auch die Gesamtenergie verändern sich für  $l_{max} = 2, \dots, 6$  beachtlich.

Verfahren	Exp.	diese Arbeit	Boettger [29] LCGTO	Korhonen [159] LMTO	Khein [23] LAPW	Mehl [160] LAPW	Engel [55, 75] LAPW	Kellen [158] KKR
$a_0[a.u.]$	7.67	7.65	7.63	7.68	7.67	7.67	7.65	7.64
$\kappa[GPa]$	173	198	196	193	198	205	217	195

**Tabelle 5:** Gitterkonstanten und Kompressionsmodul im Vergleich mit anderen Rechnungen.

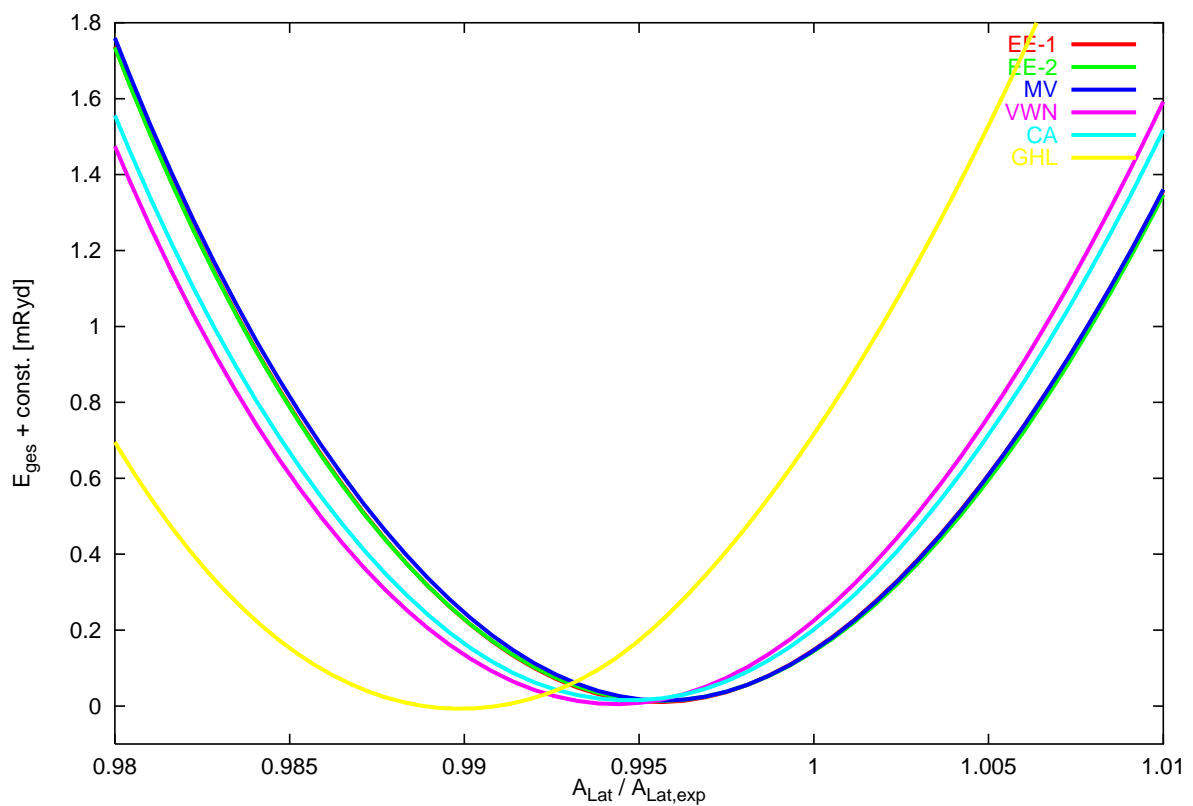
Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die zeitliche Entwicklung. Elsässer [161] verglich vor knapp 10 Jahren verschiedene relativistische Rechnungen in Hinblick auf die Gitterkonstanten und fand Ergebnisse, die noch zwischen  $7.53a.u.$  und  $7.76a.u.$  streuten.

## 7.7 verschiedene Funktionale für Austausch und Korrelation

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse für verschiedene Austausch- und Korrelationsfunktionale (s. Kap. 3.2) verglichen. Die Gesamtenergiekurven sind zunächst in Abb. 24 gegenübergestellt. Auch in einer sehr viel feineren Auflösung als in den bisherigen Abbildungen ist zwischen den drei Funktionalen, in denen der Austausch den relativistischen

Korrekturfaktor trägt, kein Unterschied erkennbar. Dabei spielt es auch keine Rolle, auf welche Art relativistische Effekte in den Korrelationsbeitrag implementiert wurden (vergl. die Funktionale EE-1 und EE-2), oder ob ein nichtrelativistisches Korrelationsfunktional (MV) verwendet wurde. Der Schritt vom nichtrelativistischen zum relativistischen Austausch hingegen führt zu einer kleinen aber sichtbaren Verschiebung des Minimums näher an die experimentelle Gitterkonstante. Die beiden unterschiedlichen Parametrisierungen, die den nichtrelativistischen Funktionalen zugrunde liegen, (VWN und CA) sind aber wiederum beinahe gleichwertig.

Zu Vergleichszwecken ist ein Funktional aus den 70er Jahren (GHL) angeführt, das aber bereits deutlich größere Abweichungen zeigt.



**Abbildung 24:** Die Gesamtenergie für verschiedene Austausch- und Korrelationsfunktionale. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Diagrammen sind die Kurven hier um unterschiedliche Werte verschoben. Die Label im Diagramm folgen den Konventionen aus Kapitel 3.2. Gezeigt sind: die beiden in Austausch und Korrelation relativistischen Funktionale EE-1 (—) und EE-2 (—), das nur im Austausch korrigierte Funktional MV (—), die beiden nichtrelativistischen Funktionale VWN (—) und CA (—) und ein älteres Funktional GHL (—)

Weil im Unterschied zu den bisherigen Abbildungen die Konstanten, um die die Gesamtenergiekurven verschoben sind, für jede Kurve individuell bestimmt wurden, werden in Tab. 6 neben Gitterkonstante und Kompressionsmodul auch die Gesamtenergien vergli-

chen.

Funktional	$V_x$	$V_c$	$a_0[a.u.]$	$\kappa[GPa]$	$E_{ges}[Ryd]$	$E - E^{EE-1}[Ryd]$
EE-1 (●)	rel	rel	7.6478	197.82	37998.01538	0.0
EE-2 (●)	rel	rel	7.6476	194.10	37998.07532	0.06
MV (●)	rel	n-r	7.6477	196.63	37997.59555	-0.42
VWN (●)	n-r	n-r	7.6381	197.54	38075.49153	77.48
CA (●)	n-r	n-r	7.6412	198.55	38075.43997	77.42
GHL (●)	n-r	n-r	7.6010	205.69	38079.05750	81.04

**Tabelle 6:** Gitterkonstante, Kompressionsmodul und Gesamtenergie für verschiedene Austausch- und Korrelationsfunktionale. Eingetragen ist außerdem die Energiedifferenz zu dem willkürlich als Referenz herausgegriffenen Funktional EE-1.

Die Beobachtungen aus Abb. 24, d.h. nahezu identische Gitterkonstanten für die Funktionale mit relativistischer Korrektur des Austausches, eine kleine ( $\approx 0.007a.u. \cong 0.1\%$ ) Verschiebung der Gesamtenergiekurven ohne diese Korrektur hin zu kleineren Gitterkonstanten und eine deutliche ( $\approx 0.05a.u. \cong 0.6\%$ ) Verschiebung des Energieminimums, das mit dem älteren Funktional berechnet wurde, werden bestätigt.

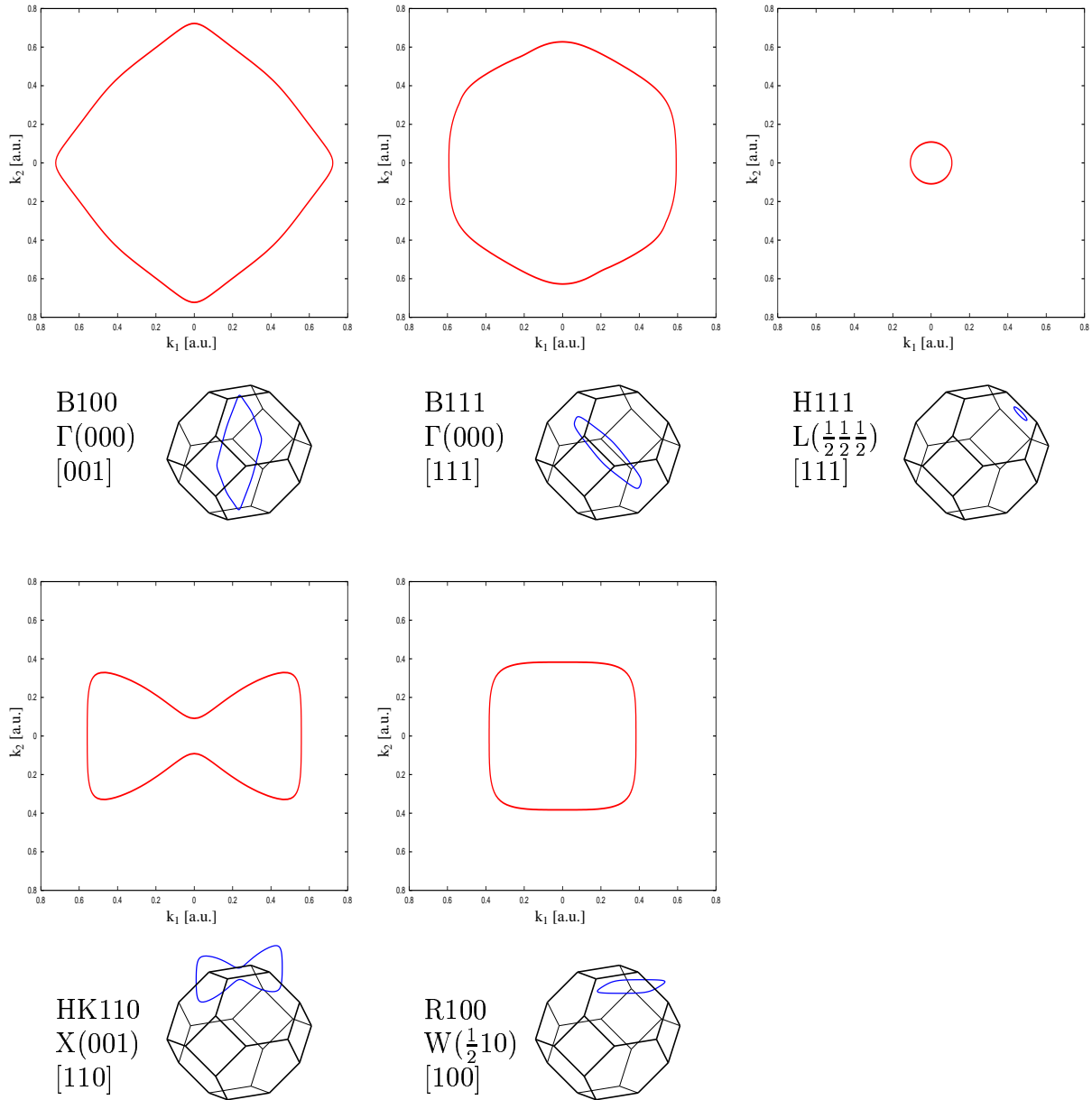
Nimmt man die Abweichungen des Kompressionsmoduls zwischen den Interpolationsschemata (a) und (c.1) bzw (c.2) (vergl. Tab. 4) als Maß, so sind alle Module der neueren Funktionale als gleichwertig zu betrachten.

Bei den Energieverschiebungen ist eine ähnliche Tendenz wie bei den Gitterkonstanten zu beobachten. Die jeweils direkt vergleichbaren Funktionale (d.h. EE-1 und EE-2 bzw. VWN und CA) ergeben auch eine fast identische Gesamtenergie; der Unterschied beträgt in beiden Fällen etwa  $60mRyd$ . Der relativistische Korrekturfaktor im Austausch führt zu einer deutlichen Verschiebung der Energie um  $77.4Ryd$ , die zusätzliche Berücksichtigung relativistischer Effekte auch im Korrelationspotential hat einen wesentlich geringeren Effekt von etwa  $0.4Ryd$ . Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen von Engel et.al. [75], der für die Funktionale VWN, MV und EE-1 im Rahmen von OPM-Rechnungen die gleichen Energieverschiebungen findet.

## 7.8 Fermifläche

Eine weitere experimentell zugängliche und damit vergleichbare Größe ist die Gestalt des Fermikörpers. Über Messungen des de Haas-van Alphen Effektes können die Flächen derjenigen Querschnitte durch den Fermikörper, die zu einem Extremum gehören, und die zugehörigen Zyklotronmassen bestimmt werden.

Der Fermikörper von Gold kann in erster Näherung durch Kugeln beschrieben werden, die an den Kernorten zentriert und entlang der Raumdiagonalen durch schmale Hälse verbunden sind. Die in Abbildung 25 gezeigten Extreimalschnitte sind zwei verschiedene sogenannte Bauchbahnen um die Kugeln, ein Querschnitt durch den Hals und zwei verschiedene Bahnen, die die Lücken zwischen benachbarten Kugeln/Hälsen umschließen und nach ihrer Form Hundeknochen und Rosettenbahn genannt werden.



**Abbildung 25:** Die Extremalschnitte durch die Fermifläche in atomaren Einheiten. In der Skizze unter jeder Schnittfläche ist in Blau die Lage des Extremalschnittes angegeben. Außerdem ist zu jedem Schnitt der Aufpunkt und die Flächennormale angegeben.

Die Schnittflächen sind jeweils durch einen  $\mathbf{k}$ -Punkt und die Flächennormale eindeutig bestimmt (vergl. Abb. 25). Die Größe der Schnittflächen wird in Tab. 7 mit einigen anderen Rechnungen verglichen. DKH bezeichnet dabei zweikomponentige Rechnungen die auf der Douglas-Kroll-Hess Transformation beruhen und von Fehrenbach [123, 162] mit dem SAPW Verfahren durchgeführt wurden. FW bezeichnet Rechnungen von Reinisch [54], in denen die Elektronen teils durch vierkomponentige und teils durch zweikomponentige Spinoren (bestimmt über die Foldy-Wouthuysen-Transformation) beschrieben werden. In letztgenannter Arbeit wurden die Schnittflächen ebenfalls für die experimentelle Gitterkonstante ausgewertet. Darüberhinaus erfolgt in Tabelle 7 ein Vergleich mit den experi-

mentellen Werten.

Bahn	Schnittflächen $[(2\pi/a_0)^2]$					
	diese Arbeit		andere Rechnungen		Experimente	
	$a_0$ th.	$a_0$ exp.	DKH	FW	Joseph [163]	Jan [164]
B100	1.2927	1.2848	1.273	1.2885	1.2758	
B111	1.1645	1.1763	1.166	1.1842	1.1780	1.2010
H111	0.0369	0.0419	0.0277	0.0432	0.0403	0.0410
HK110	0.5266	0.5282	0.561	0.5205	0.5204	
R100	0.5612	0.5578	0.533	0.5462	0.5366	

**Tabelle 7:** Tabelle der Flächeninhalte der Extremalschnitte durch die Fermifläche.

Gegenübergestellt sind die Ergebnisse, die in dieser Arbeit an dem theoretisch bestimmten Energieminimum und an der experimentellen Gitterkonstanten berechnet wurden. Verglichen werde diese Größen mit anderen Rechnungen und den experimentellen Werten.

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Querschnittsflächen ist gut; die Abweichung beträgt (abgesehen von der Halsbahn) etwa 2%. Diese verbleibende Differenz ist auf den typischen DFT-LDA Fehler, d.h. die leicht zu klein bestimmte Gitterkonstante, zurückzuführen. Eine Auswertung an der experimentellen Gitterkonstanten verbessert die Übereinstimmung mit dem Experiment, in allen Fällen verschiebt sich der berechnete Wert in die Richtung des experimentellen, in den meisten Fällen liegt der experimentelle sogar zwischen den beiden so gewonnen Werten. Insbesondere ist die Übereinstimmung des Hals-Radius, also des kritischsten Beitrags, an der gemessenen Gitterkonstanten deutlich besser.

Die relativ große Abweichung des mit dem Douglas-Kroll-Hess Verfahren berechneten Wertes für den Halsquerschnitt ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß diese Größe im wesentlichen von dem  $s$ -Zustand an der Fermikante bestimmt wird und daß die DKH-Transformation (1. Ordnung)  $s$ -Zustände generell schlecht beschreibt, d.h. energetisch deutlich zu tief ansetzt.

## Zyklotronmassen

Zu jeder der Schnittflächen können die zugehörigen Zyklotronmassen durch ein Kurvenintegral

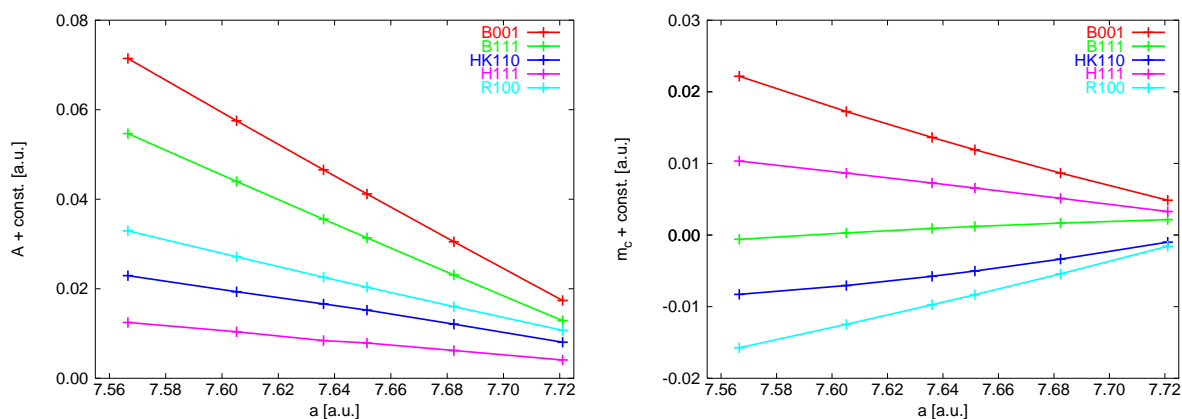
$$m_c = \frac{\hbar^2}{\pi} \int \left| \frac{k_r}{\nabla_{k_r} E} \right| d\phi, \quad (7.9)$$

dessen Integrationsweg die Extremalfläche umschließt, bestimmt werden. Diese Zyklotronmassen werden in Tabelle 8 mit den experimentellen Werten verglichen.

Bahn	Zyklotronmassen [a.u.]				
	diese Arbeit		andere Rechnungen		Experiment
	$a_0$ th.	$a_0$ exp.	DKH	FW	Lengeler [165]
B100	1.208	1.205	0.834	1.159	1.240
B111	1.156	1.155	1.182	1.117	1.066
H111	0.234	0.238	0.198	0.236	0.280
HK110	0.980	0.972	0.629	0.954	0.983
R100	1.086	1.070	1.098	1.044	1.014

**Tabelle 8:** Zyklotronmassen zu den genannten Extremalschnitten. Die genannten Vergleichsrechnungen sind die gleichen wie in Tab. 7 und unterliegen den gleichen Einschränkungen.

Die Abweichungen zu den gemessenen Massen ist etwas größer als Differenz der Flächenquerschnitte. Im Gegensatz zu den Schnittflächen (vergl. Tab. 7) sind die Fehler in den Zyklotronmassen aber für alle Bahnen einschließlich der Halsbahn etwa gleich groß. Bereits der Vergleich der Zyklotronmassen, die mit der theoretischen und der experimentellen Gitterkonstanten bestimmt wurden, zeigt, daß die Abhängigkeit der Zyklotronmasse von der Gitterkonstanten deutlich kleiner als die der Querschnittsflächen ist.



**Abbildung 26:** Die Größe der Querschnittsflächen (links) und der Zyklotronmassen (rechts) gegen die Gitterkonstante. Gezeigt ist der Bereich von  $\pm 1\%$  um das Minimum in der Gitterkonstanten. Weil hier nur die Steigung betrachtet wird, wurden Massen und Flächeninhalte in die Nähe des Nullpunktes verschoben.

In Abb. 26 sind die Flächen der Extremalschnitte und die Zyklotronmassen gegen die Gitterkonstante aufgetragen. Das Verhalten der Querschnittsflächen wird weitgehend von der Geometrie bestimmt, d.h. die Größe der Flächen nimmt mit steigender Gitterkonstante bzw. fallendem Volumen der Brillouinzone ab und die großen Flächen erfahren eine stärkere Änderung als die kleinen. Im Gegensatz dazu ist die Situation für die Zyklotronmassen weniger einheitlich, die Steigungen sind deutlich kleiner und die Vorzeichen hängen von der jeweiligen Bahn ab.

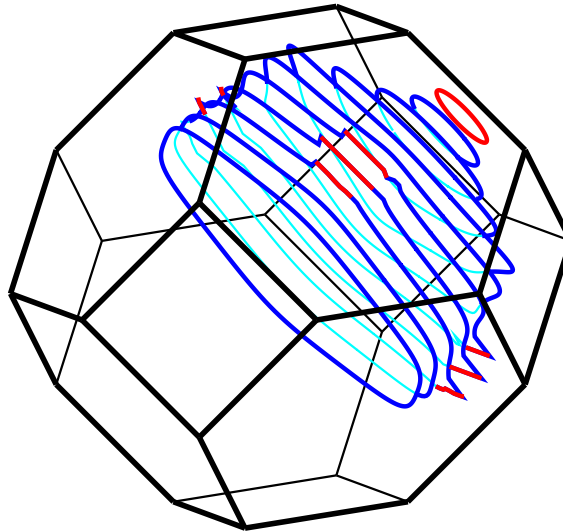
In beiden Fällen sind die Ableitungen im gezeigten Bereich nahezu linear, so daß die Größen  $\partial A/\partial a$  und  $\partial m_c/\partial a$  direkt abgelesen werden können. Zusammen mit den Energie-Volumen bzw. Energie-Druck Relationen (7.8) lassen sich damit auch die partiellen Ableitungen der Flächeninhalte und Zyklotronmassen nach der Energie und dem Druck berechnen.

Zu Testzwecken kann die Zyklotronmasse auch über die Beziehung

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \left( \frac{\partial A}{\partial E} \right)_{k_r} \quad (7.10)$$

bestimmt werden. Zu diesem Zweck können die Schnittflächen für eine Reihe leicht verschobener Zielenergien ausgewertet werden und die partielle Ableitungen analog zu (4.29) berechnet werden. Man erhält damit weitgehend identische Ergebnisse.

Einen ungefähren Eindruck der Lage des Fermikörpers in der Brillouinzone erhält man in Abb. 27. Hier wurde zwischen der Bauch-111 Bahn und der Hals-111 Bahn weitere Schnittflächen mit der Raumdiagonalen als Flächennormale gelegt und ihre Schnittlinien mit dem Fermikörper bestimmt.



**Abbildung 27:** Der Fermikörper von Gold. An den rot markierten Stellen wurde der Fermikörper am Rand der ersten Brillouinzone abgeschnitten.

## 7.9 Jenseits der Warped-Muffin-Tin Näherung

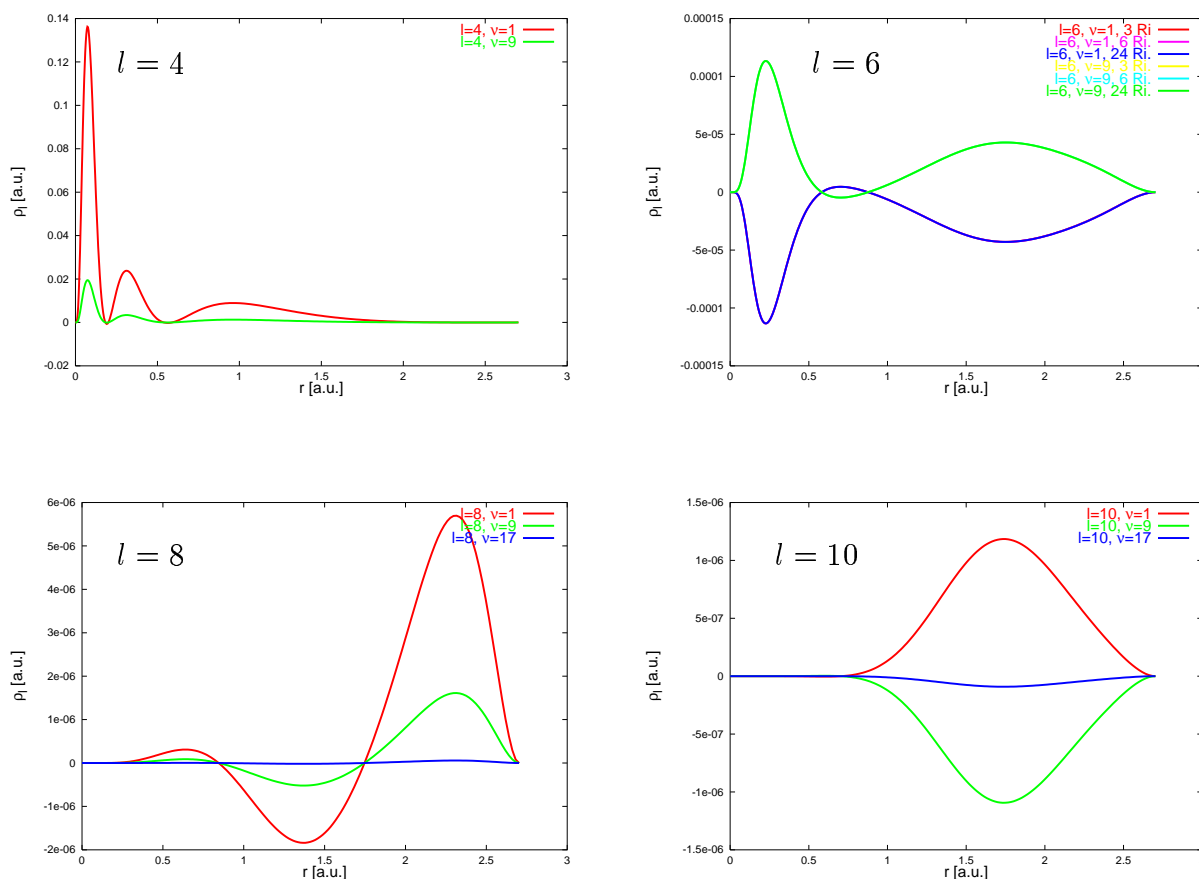
Alle bisher vorgestellten Rechnungen wurden in WMT-Näherung durchgeführt, d.h. im Inneren der APW-Kugel wurde ein sphärisches Potential angenommen und alle Beiträge zu nichtsphärischen Drehimpulsen ignoriert. Im Gegensatz dazu unterlag das Potential (anders als in der Muffin-Tin Näherung) im Außenraum keinen Einschränkungen.



Von diesem strengen WMT-Konzept wird in zwei Details abgewichen. Zum einen ist der Beitrag der ebenen Wellen zur Wellenfunktion, der per Konstruktion Anteile zu allen Drehimpulsen beinhaltet, in der gesamten Elementarzelle, also auch im Inneren der APW-Kugel, gültig. Zum anderen wird das Austauschpotential entlang ausgezeichneter Richtungen bestimmt und dann über die Einheitskugel gemittelt. Bei Berechnung der Gesamtenergie berücksichtigt die verwendete Integrationsformel je nach Anzahl der verwendeten Richtungen auch höhere Drehimpulse. Deshalb ist Warped-Muffin-Tin Näherung in dieser Arbeit nicht im strengen Sinn zu verstehen, sondern enthält bereits Teile von höheren Drehimpulstermen.

## Dichten

Mit dem vorgestellten Verfahren können zunächst die nichtsphärischen Dichtebeiträge innerhalb der APW-Kugel ohne nennenswerten Mehraufwand in der Rechenzeit bestimmt werden. Dazu werden mit der harmonischen Analyse aus der Dichteinformation entlang der vorgegebenen Richtungen auch die Koeffizienten der nächsten Glieder der Drehimpulsentwicklung berechnet.



**Abbildung 28:** Die Dichten zu den tiefsten von der Symmetrie erlaubten Drehimpulsen  $\neq 0$ . Für  $l = 6$  sind außerdem die Dichten für die Auswertung von 3, 6 und 24 Richtungen angegeben.

Die so erhaltenen Dichten sind in Abb. 28 gezeigt. Im Teilbild zu  $l = 6$  ist zunächst zu erkennen, daß die Berücksichtigung von weiteren Richtungen die bereits bestimmten

Entwicklungskoeffizienten nicht mehr verändert. Die Dichten zu  $l = 6$ , die mit 3, 6 oder 24 Richtungen berechnet werden, sind im Rahmen der Zeichengenauigkeit identisch. Dies ist bemerkenswert, weil das Integral (4.45) nur an einigen wenigen diskreten Stellen ausgewertet wird.

Ferner deutlich zu erkennen ist das asymptotische Verhalten ( $\rho_l \propto r^l$ ) für kleine Radien, das signifikante Dichten für steigende Drehimpulse erst bei wachsenden Abständen vom Ursprung zuläßt und die Bedingung aus dem APW-Ansatz, daß alle Dichte-Beiträge aus der APW-Kugel an deren Rand verschwinden.

$l$	$\nu$	analyt. Verh.	erfüllt auf
4	1, 9	7 : 1	$10^{-13}$
6	1, 9	1 : -1	$10^{-13}$
8	1, 9, 17	99 : 28 : 1	$10^{-11}$
10	1, 9, 17	-13 : 12 : 1	$10^{-11}$

**Tabelle 9:** Relative Genauigkeit, mit der die Dichten zu gegebenem Drehimpuls das symmetrieebedingte, analytisch vorgegebene Verhältnis erfüllen.

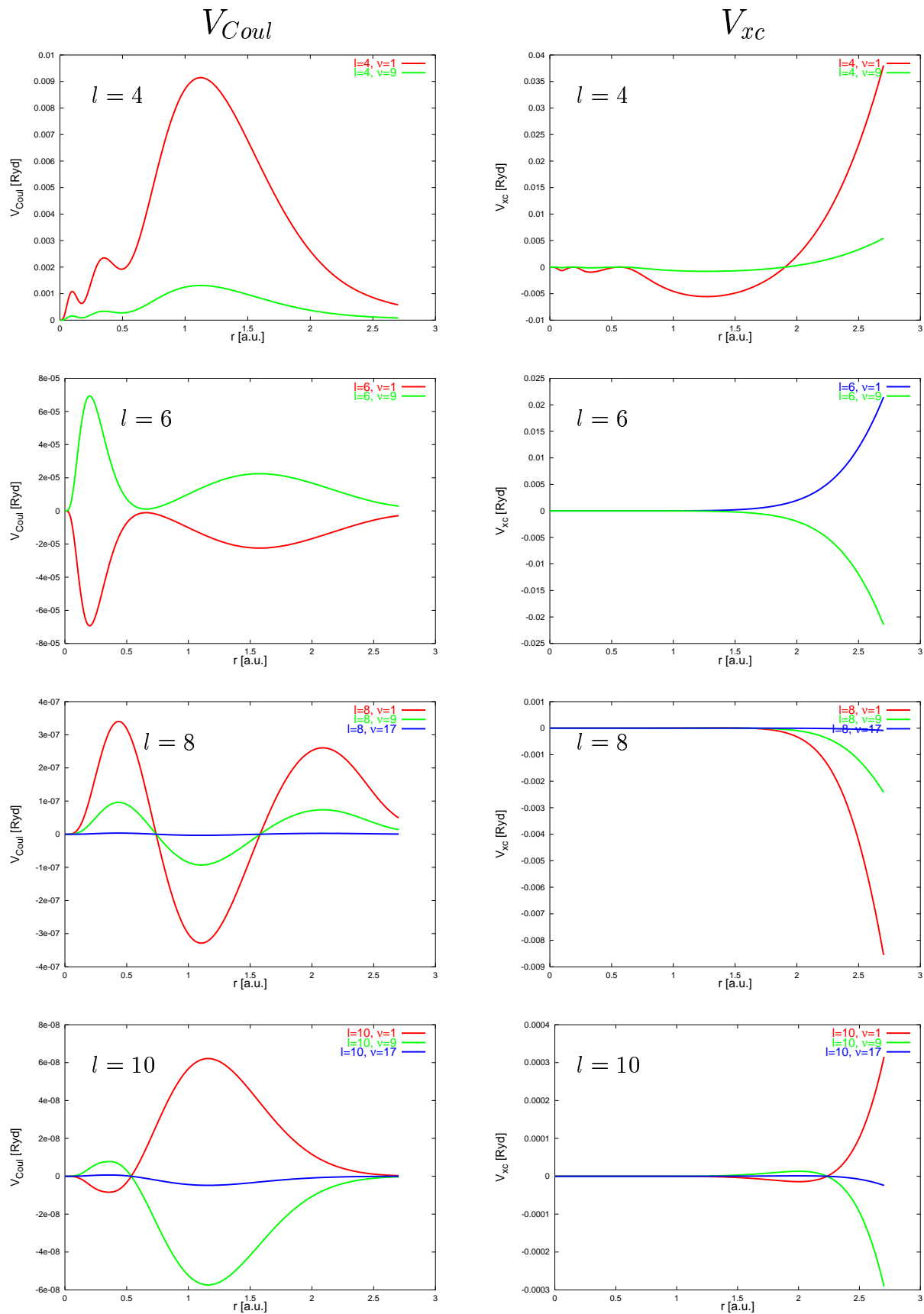
Man erkennt ferner die zur Entwicklung der Gitterharmonischen führenden Beziehungen der Dichtebeiträge zu gleichem Bahndrehimpuls  $l$  aber unterschiedlicher magnetischer Quantenzahl  $\nu$ . Die Genauigkeit, mit der diese Beziehungen (vergl. Anhang A.2) erfüllt sind, kann als Kontrolle der numerischen Grenzen der harmonischen Analyse benutzt werden. Man erhält die in Tab. 9 angegebenen relativen Werte als Obergrenze der erreichten Genauigkeit.

## Potentiale

Aus diesen Dichtebeiträgen resultieren neue Potentialbeiträge; beeinflusst werden das Coulombpotential, der Beitrag der höheren Multipole außerhalb der zentralen Zelle sowie das Austausch- und Korrelationspotential. Die Berechnung auch des nichtsphärischen Coulombpotentials erfolgt mit den Gleichungen (B.3) und (B.4), während die nichtsphärischen Multipole zu einer Erweiterung der Ewald-Summation führen, die in Abschnitt 4.7.4 angedeutet wurde.

Der Austausch- und Korrelationsbeitrag wird schon im WMT-Fall gesondert behandelt. Die dann erfolgende sphärische Mittelung stellt den  $l = 0$  Term der harmonischen Analyse dar, die analog zum Vorgehen bei der Ladungsdichte sofort auf höhere Drehimpulse erweitert werden kann. Die Potentiale zu höheren Drehimpulsen im Ortsraum sind in Abb. 29 gezeigt.

Die Interpretation der Coulombbeiträge auf der linken Seite ist eindeutig. Das Verhältnis der Dichtebeiträge innerhalb eines Drehimpulses bleibt auch bei der Integration (B.4) erhalten. Mit steigendem Drehimpuls verliert das zugehörige Potential an Bedeutung. Beispielsweise muß der maximale Wert des Potentials  $V_{Coul,8}$  mit dem sphärischen Potential mit dem Maximum  $Ze^2 = 158$  konkurrieren. Auch die eine Potenz in  $r$ , die bei den in Abb. 29 gezeigten Potentialen gegenüber der effektiven Kernladung fehlt, ändert an dem mit wachsendem  $l$  stark fallenden Einfluß der Potentiale nichts.



**Abbildung 29:** Die Potentiale zu den Dichtebeiträgen aus Abb. 28. Links sind die Coulombpotentiale gezeigt, rechts die Austausch- und Korrelationspotentiale.

Unklarer ist die Situation für das Austausch- und Korrelationspotential. Durch die Art der Erzeugung dieser Potentialbeiträge (d.h. die harmonische Analyse) treten hier die größten Werte am Rand der APW-Kugel auf und fallen mit steigendem  $l$  auch sehr viel langsamer ab als die Coulombpotentiale.

### Energien

Aus den Dichten und Potentialen kann die Energie genau wie bisher mit den Formeln aus Kap. 4.8 berechnet werden. Insbesondere sorgen die Orthogonalitätsrelationen der Kugelflächenfunktionen (oder ggf. der Gitterharmonischen) dazu, daß in den Integralen

$$\int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 4\pi \int \rho_{l=0}(r) V_{l=0}(r) r^2 dr + N_{l=4} \int \rho_{l=4}(r) V_{l=4}(r) r^2 dr + N_{l=6} \int \rho_{l=6}(r) V_{l=6}(r) r^2 dr + \dots \quad (7.11)$$

lediglich einige neue Summanden, aber keine in den Drehimpulsen gemischten Terme auftreten.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß in dieser Arbeit keine selbstkonsistenten Rechnungen mit nichtsphärischen Beiträgen erfolgt sind. Alle Potentiale wurden selbstkonsistent in der am Anfang dieses Kapitels dargestellten leicht modifizierten WMT Näherung bestimmt. Daran wurde lediglich ein weiterer Lauf angeschlossen, in dem auch höhere Drehimpulse explizit berücksichtigt wurden. Insbesondere entspricht die Berechnung der Energien einem störungstheoretischem Zugang, in dem die Matrixelemente mit dem gestörten (d.h. höhere Drehimpulse beinhaltendem) Potential, aber mit der ungestörten Wellenfunktion (d.h. Lösung des APW-Eigenwertproblems) ausgewertet werden.

Man erhält in Abhängigkeit der Anzahl der Richtungen, die auch schon im Selbstkonsistenzzyklus berücksichtigt wurden, die in Tab. 10 gezeigten Gesamtenergien.

Anzahl Richtungen	$l_{max}$	Energie [Ryd]
3	4	-37999.681421
4	4	-37999.681428
6	4	-37999.681490
8	6	-37999.681329
12	8	-37999.681420
24	10	-37999.681420

**Tabelle 10:** Energien in Abhängigkeit der Anzahl der ausgewerteten Richtungen.  $l_{max}$  bezeichnet den höchsten Drehimpuls, der in der Auswertung berücksichtigt wurde.

Die Korrekturen sind klein und nur wenig größer als die bei der Selbstkonsistenz erreichbare Genauigkeit.

## 8 Abschätzung der relativistischen Effekte

In diesem Kapitel sollen die relativistischen Ergebnisse mit nichtrelativistischen Rechnungen verglichen werden.

Hierfür sind zwei Wege denkbar. Zum einen kann die Rechnung mit dem ursprünglichen, nichtrelativistischen MAPW-Verfahren verglichen werden. Eine zweite Vergleichsmöglichkeit erhält man, indem man dem Limes  $c \rightarrow \infty$  bildet. Hierdurch werden alle relativistischen Effekte (vergleiche die  $\frac{1}{c}$  Entwicklung in der Foldy-Wouthuysen Transformation) unterdrückt. Diese beiden Verfahren sind allerdings nicht gleichwertig, weil auch nach Elimination der relativistischen Effekte beispielsweise noch unterschiedliche Funktionale für Austausch und Korrelation übrigbleiben, die zu (globalen) Verschiebungen der Gesamtenergie führen oder weil, vielleicht kritischer, die beiden Energieminima knapp 10% in der Gitterkonstanten auseinanderliegen. Damit steht man vor der Wahl, entweder eine der beiden Rechnungen weit neben dem Minimum auswerten zu müssen, oder zwei sehr unterschiedliche Volumen zu vergleichen.

### 8.1 Rumpfergien

Zustand	$E - E_F$ [Ryd]		
	rel.	$\lim_{c \rightarrow \infty}$	n-rel.
$1s_{1/2}$	-5885.43	-5341.96	-5372.8406
$2s_{1/2}$	-1038.68	-892.54	-895.6087
$2p_{1/2}$	-996.67	-858.68	-861.2822
$2p_{3/2}$	-863.55	-858.39	
$3s_{1/2}$	-245.1	-208.06	-209.4773
$3p_{1/2}$	-225.11	-192.76	-193.2424
$3p_{3/2}$	-196.71	-192.70	
$3d_{3/2}$	-165.05	-162.54	-162.8527
$3d_{5/2}$	-158.69	-162.52	
$4s_{1/2}$	-52.98	-43.82	-43.9812
$4p_{1/2}$	-44.86	-36.87	-36.9837
$4p_{3/2}$	-37.79	-36.85	
$4d_{3/2}$	-24.21	-24.02	-24.0901
$4d_{5/2}$	-23.14	-24.02	

**Tabelle 11:** Die Rumpfergien für große Werte von  $c$ . Die relativistischen Vergleichswerte stammen aus Tab. 2

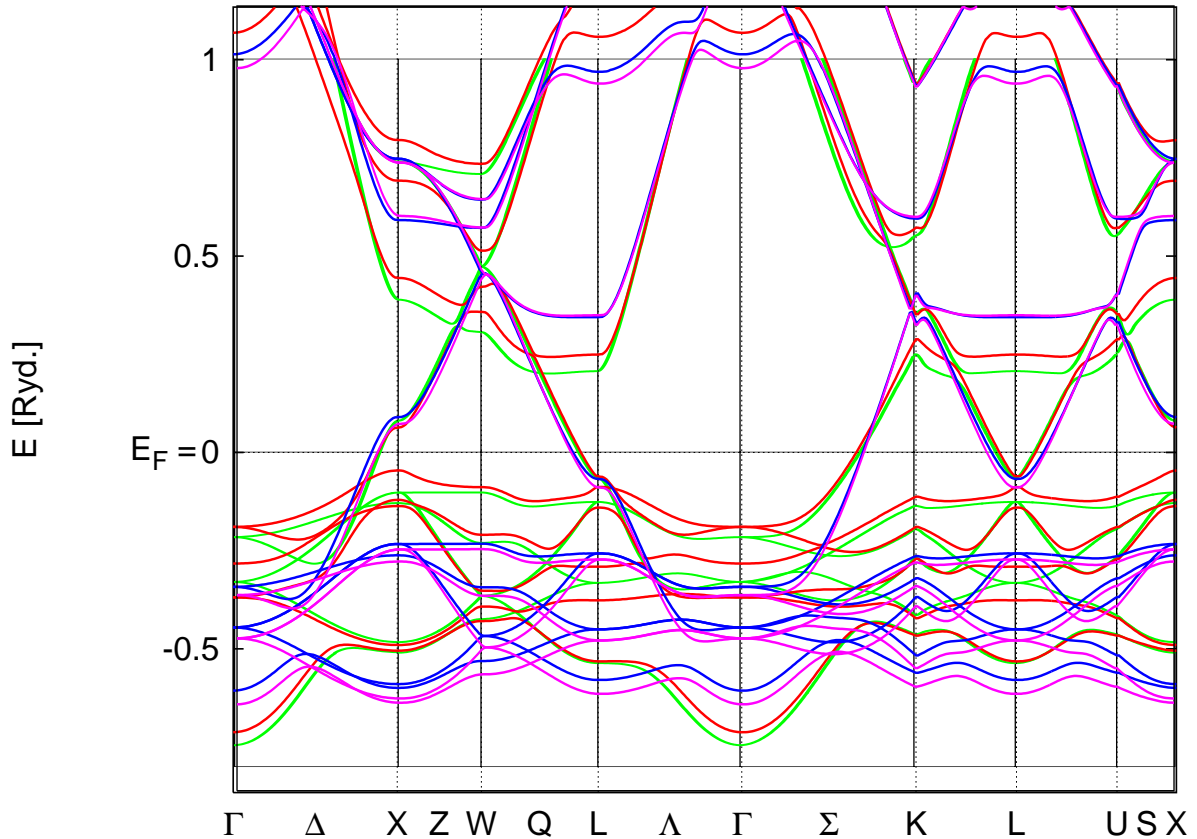
In Tabelle 11 sind die relativistischen und die nichtrelativistischen Energien der Rumpfelektronen verglichen.

Zu beobachten ist – wie nach den Überlegungen aus Abschnitt 7.1 erwartet – ein Absinken der relativistischen unter die vergleichbaren nichtrelativistischen Zustände, das für  $s$ -Zustände am deutlichsten ausgeprägt ist und mit wachsendem Drehimpuls und wachsender Hauptquantenzahl nachläßt.

Dieses Absinken vor allem der tiefen Rumpfzustände ist für den größten Teil des Energieunterschieds zwischen einer selbstkonsistenten relativistischen und einer selbstkonsistenten nichtrelativistischen Rechnung verantwortlich.

Eine zu Tab. 3 analoge Gegenüberstellung der Valenzenergien erscheint nicht sinnvoll, da diese Zustände über die Brillouin-Zone eine nicht zu vernachlässigende Dispersion erfahren, die zumindest die gleiche Größenordnung besitzt wie der Unterschied zwischen beiden Rechnungen.

## 8.2 Bandstruktur

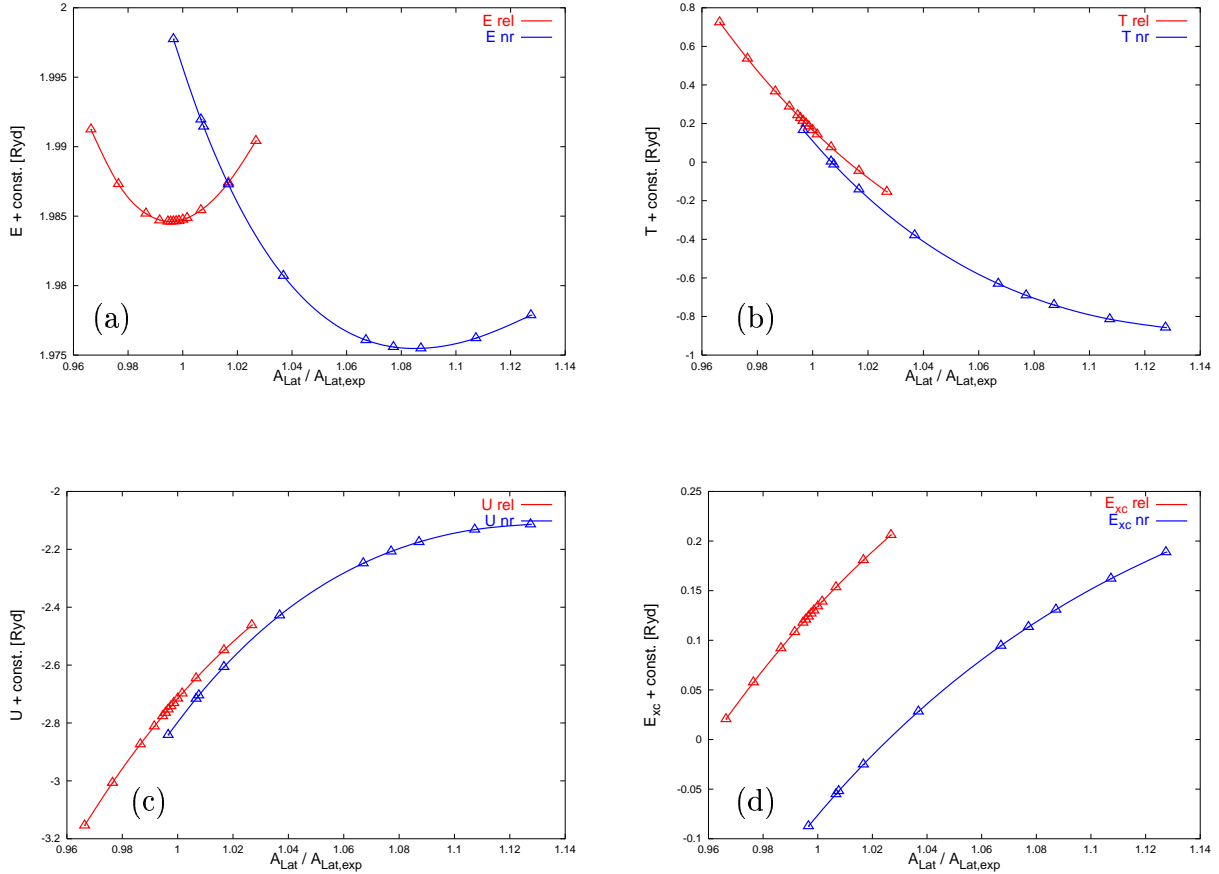


**Abbildung 30:** Selbstkonsistent bestimmte Bandstrukturen. (—) vollrelativistisch, (—) nichtrelativistisch und (—) im Limes  $c \rightarrow \infty$  jeweils in MAPW berechnet. Zum Vergleich ist eine skalarrelativistische Rechnung (—) nach [123] mit aufgenommen. Alle Kurven wurden an der Fermienergie aufeinandergelegt.

In Abb. 30 ist die relativistische Bandstruktur mit einer nichtrelativistischen verglichen. Ebenfalls wie erwartet sind die relativistischen  $s$ -artigen Zustände etwas stärker gebunden als ihre nichtrelativistischen Gegenstücke, während die  $d$ -Bänder in der relativistischen Rechnung näher an der Fermikante liegen. Die skalarrelativistische Rechnung (von Fehrenbach et.al. [123] nach dem Douglas-Kroll-Hess Verfahren) besitzt naturgemäß die nichtrelativistischen Entartungen, zeigt aber ansatzweise die relativistischen Energieverschiebungen. Auch hier ist die bereits angesprochene Tendenz der DKH-Transformation, die  $s$ -artigen Zustände hin zu tieferen Energien zu verschieben, zu beobachten.

Ebenfalls zu erkennen ist, daß die Breite des  $d$ -Bandkomplexes zu einem großen Teil durch relativistische Effekte bestimmt ist; im Vergleich beider Rechnungen vergrößert sich die Breite nahezu um einen Faktor 2.

## 8.3 Energien



**Abbildung 31:** Die Gesamtenergie und ihre drei Summanden als Funktion der Gitterkonstanten in selbstkonsistenter relativistischer (—) und nichtrelativistischer (—) Rechnung. (a): Gesamtenergie. (b): Kinetische Energie. (c): Potentielle Energie. (d): Austausch- und Korrelationsenergie.

In Abb. 31 sind die Gesamtenergie und ihre drei Summanden in relativistischer und nichtrelativistischer Rechnung verglichen. Die nichtrelativistischen Energien wurden um die in Tabelle 12 genannten Beträge verschoben.

	relativistisch	nichtrelativistisch	Unterschied	Exp.
$E_{ges} [Ryd]$	-38998.015	-35725.624	-2272.391	
$T [Ryd]$	43496	35713	7783	
$U [Ryd]$	-80860	70765	-10095	
$E_{xc} [Ryd]$	-631.6	-670.9	39.3	
$a_0 [a.u.]$	7.65	8.32		7.67
$\kappa [GPa]$	197	45		173

**Tabelle 12:** Die Ergebnisse einer selbstkonsistenten relativistischen und nichtrelativistischen MAPW-Rechnung im Vergleich.

Wie erwartet ergeben sich in einer nichtrelativistischen LDA-Rechnung eine deutlich überschätzte Gitterkonstante und ein grob falscher Kompressionsmodul; die genannten Werte decken sich in etwa mit einer nichtrelativistischen Vergleichsrechnung von [166]. Steigung und Krümmung von kinetischer und potentieller Energie stimmen näherungsweise überein, erst die weniger genau als im relativistischen Fall erfolgende gegenseitige Aufhebung der großen Steigungen führt zu den deutlichen Unterschieden.



## 9 Platin

Als ein weiteres Metall, das mit dem beschriebenen Verfahren untersucht werden soll, bietet sich Platin an. Dieses Element steht mit der Ordnungszahl 78 im Periodensystem direkt vor Gold, es besitzt die gleiche Gittersymmetrie und eine ähnliche Gitterkonstante, relativistische Effekte sollten eine vergleichbare Bedeutung besitzen und die Anforderungen an Ansatzgröße und Rechenzeit sollten ähnlich sein.

Die meisten der im Kapitel 7 durchgeführten Rechnungen wurden an Platin wiederholt und sollen hier kurz vorgestellt werden.

### 9.1 Rumpfennergien

Der Rumpf wurde für die Rechnungen an Platin genauso groß angesetzt wie bei Gold und enthält die Zustände in Tab. 13.

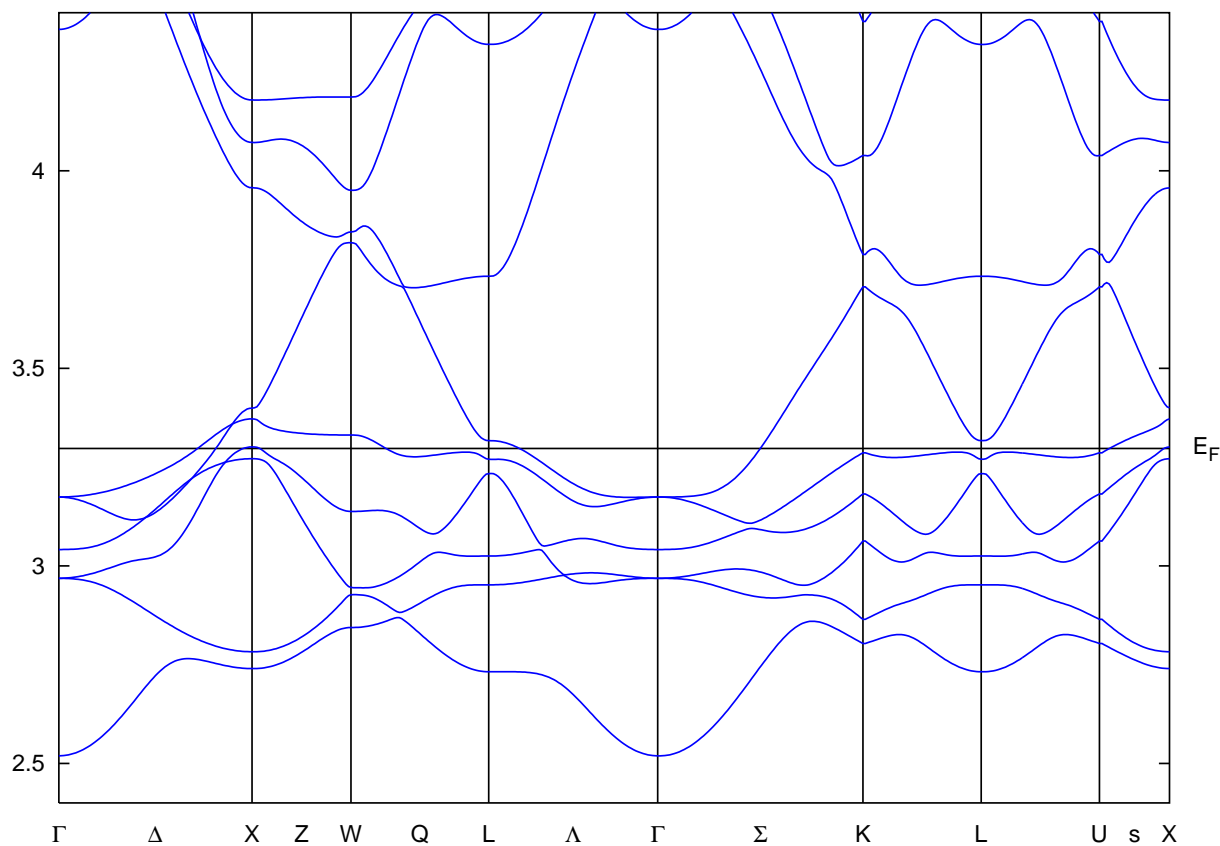
Zustand	$E_F - E$ [Ryd]
$1s_{1/2}$	-5714.87
$2s_{1/2}$	-1004.19
$2p_{1/2}$	-963.11
$2p_{3/2}$	-837.70
$3s_{1/2}$	-237.78
$3p_{1/2}$	-217.24
$3p_{3/2}$	-189.64
$3d_{3/2}$	-158.62
$3d_{5/2}$	-152.63
$4s_{1/2}$	-50.42
$4p_{1/2}$	-42.53
$4p_{3/2}$	-35.93
$4d_{3/2}$	-22.97
$4d_{5/2}$	-21.74

**Tabelle 13:** Rumpfzustände von Platin. Gezeigt sind die Energien relativ zur Fermikante (in Rydberg).

### 9.2 Bandstruktur und Zustandsdichte

#### Bandstruktur

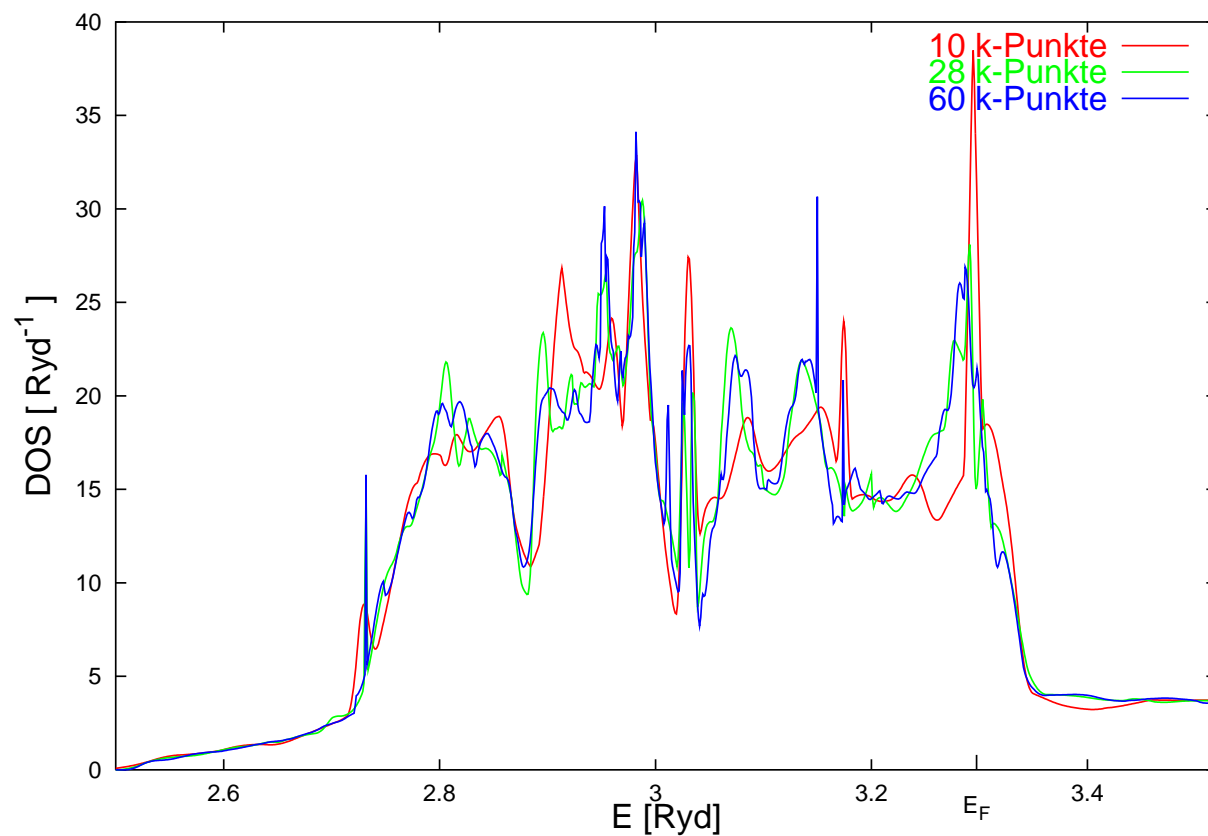
In Abb. 32 ist die Bandstruktur von Platin gezeigt. Die grundsätzliche Situation ist eine ähnliche wie bei Gold; knapp unterhalb der Fermienergie liegt ein Komplex, der im wesentlichen von den  $5d$ -Bändern getragen wird, und ein  $s$ -artiges Band wird durch diesen Komplex durchgereicht bis es schließlich die Fermienergie schneidet. Komplizierter wird die Struktur allerdings dadurch, daß nicht nur das einzelne  $s$ -artige Band die Fermikante schneidet, sondern auch der  $d$ -Komplex bis über die Fermieenergie hinausreicht. Die Bandstruktur ist in Übereinstimmung mit der von [158] und [167].



**Abbildung 32:** Die Bandstruktur von Platin. Der Energienullpunkt ist so gewählt, daß der erste Fourierkoeffizient verschwindet.

### Zustandsdichte

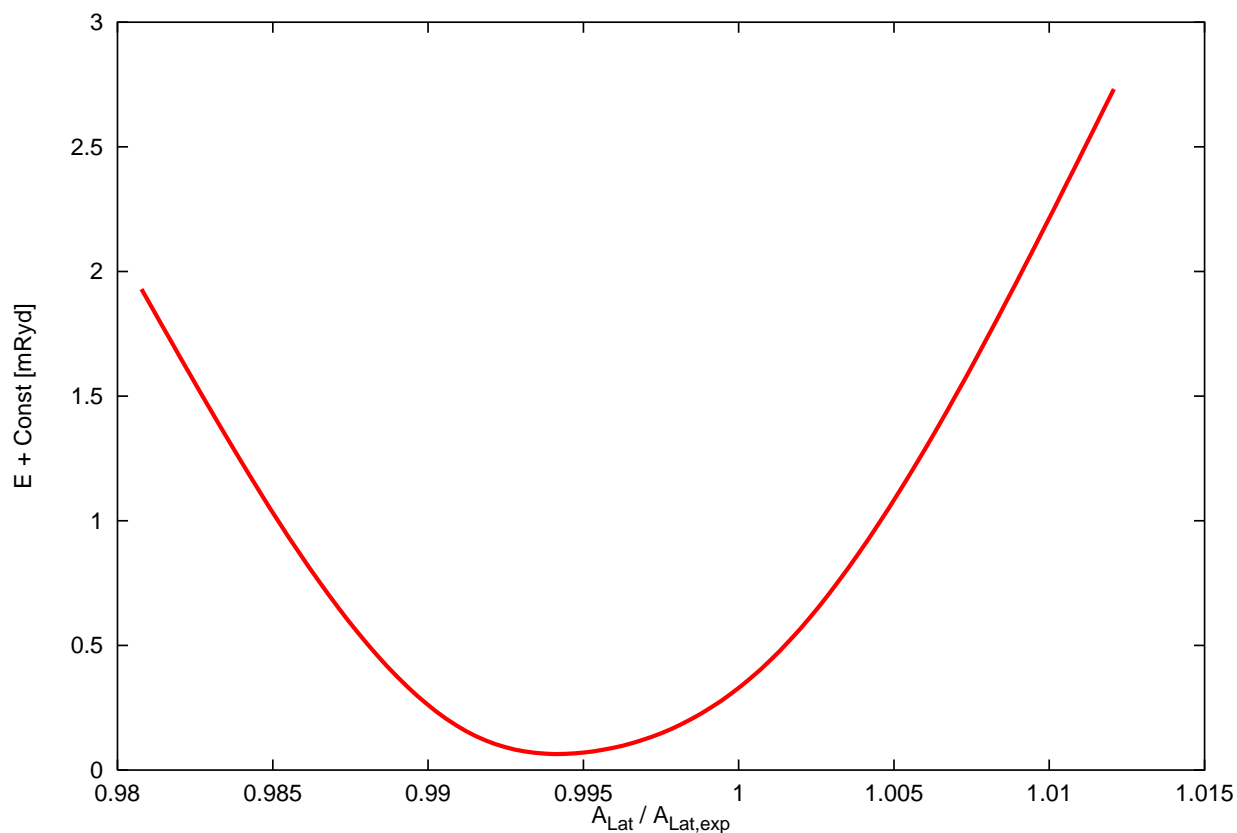
Auch in der Zustandsdichte (vergl. Abb. 33) ist die Struktur in der Nähe der Fermikante deutlich komplizierter als im Fall von Gold. Hier sind wiederum verschiedene Auswertungen der Zustandsdichte mit einer unterschiedlichen Anzahl von  $\mathbf{k}$ -Punkten zum gleichen, selbstkonsistent mit 10 Punkten im irreduziblen Keil bestimmten Potential gezeigt. Ähnlich wie im Fall von Gold ist die Struktur bereits mit wenigen  $\mathbf{k}$ -Punkten in groben Zügen beschrieben und nur Details ändern sich mit steigender Genauigkeit.



**Abbildung 33:** Die Zustandsdichte von Platin, berechnet mit 10 **k**-Punkten im irreduziblen Keil der Brillouinzone und ausgewertet mit 10, 28 und 60 **k**-Punkten.

### 9.3 Gesamtenergie

Die Auswertung der Gesamtenergiekurve, sowie die Berechnung der Gitterkonstante im Minimum und des Kompressionsmoduls erfolgt analog zum Fall von Gold.



**Abbildung 34:** Die Gesamtenergie von Platin gegen die Gitterkonstante.

	diese Arbeit	Exp. zitiert nach [55, 75]	Engel [55, 75] LAPW	MacDonald [167] LAPW	Khein [23] LMTO	Ozolins [168] ASW	Kellen [158] KKR
$a_0 [a.u.]$	7.3627	7.40	7.37	7.40	7.37	7.36	7.37
$\kappa [GPa]$	295.37	283	305	—	307	306	297

**Tabelle 14:** Die Gitterkonstante und der Kompressionsmodul von Platin.

Auch hier besteht eine ähnlich gute Übereinstimmung der Ergebnisse wie im Fall von Gold.

## Anhang

### A Kugelflächenfunktionen

#### A.1 Komplex und reellwertige Kugelflächenfunktionen

Die in der Quantenmechanik üblichen (s. [56, 57, 169, 124]) komplexwertigen und normierten Kugelflächenfunktionen

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot (-1)^m \frac{1}{2^l l!} e^{im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{l+m}}{d \cos^{l+m}(\vartheta)} (\cos^2(\vartheta) - 1)^l. \quad (2.1)$$

sind die beste Wahl für den Ansatz, weil sich damit die einfachsten Relationen zwischen den Winkelabhängigkeiten der großen und der kleinen Komponenten ergeben, ohne daß an dieser Stelle weitere Faktoren eingeführt werden müssen.

Der zusätzliche Faktor  $(-1)^m$ , um den diese Definition von der beispielsweise in [170] verwendeten abweicht, stellt die richtige Phasenbeziehung für die Drehimpuls–Leiteroperatoren

$$J_{\pm} Y_l^m = (J_x \pm iJ_y) Y_l^m = \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} Y_l^{m \pm 1} \quad (A.1)$$

her.

Nachdem im Zuge des Selbstkonsistenzzyklus aus diesen Ansatzfunktionen und den zugehörigen Entwicklungskoeffizienten die Dichte berechnet wurde, ist es sinnvoll, zu einer anderen Darstellung überzugehen. Die Symmetrieeigenschaften der Dichte sind durch die Kristallstruktur geprägt und es sind Beiträge zu den gleichen Drehimpulsen erlaubt wie im nichtrelativistischen Fall. Weil die Dichte außerdem per Definition reell ist, ist es hier möglich auch zu den im nichtrelativistischen APW-Verfahren verwendeten reellwertigen, unnormierten Kugelflächenfunktionen überzugehen.

Die reellwertige Kugelflächenfunktionen sind auf der Einheitssphäre  $S \ni \mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0) = \sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta$  definiert als

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}_0) &:= \frac{(l-m)!}{l!} P_l^m(\cos \theta) \begin{Bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{Bmatrix}_{\nu} \\ &= \frac{(l-m)!}{l!} \frac{P_l^m(z_0)}{(1-z_0^2)^{m/2}} \begin{Bmatrix} Re \\ Im \end{Bmatrix}_{\nu} (x_0 + iy_0)^m, \end{aligned} \quad (A.2)$$

mit  $L := (l, \nu), l \in N_0, \nu = 1, \dots, (2l+1), m = \lfloor \nu/2 \rfloor$  und der Schreibweise

$$\begin{Bmatrix} a \\ b \end{Bmatrix}_{\nu} := \begin{cases} a & \text{falls } \nu \text{ ungerade} \\ b & \text{falls } \nu \text{ gerade} \end{cases}. \quad (A.3)$$

Die Legendre–Funktionen sind durch

$$P_l^m(z) := (1-z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_l(z) =: (1-z^2)^{m/2} \sum_{i=0}^{(l-m)/2} \tilde{P}_i^{ml} z^{l-m-2i} \quad (A.4)$$

mit

$$\tilde{P}_i^{ml} := \frac{(2l - 2i - 1)!!}{(-2)^i i! (l - m - 2i)!} \quad (\text{A.5})$$

und

$$P_l(z) = P_l^0(z) := \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2 - 1)^l \quad (\text{A.6})$$

gegeben.

Für diese Funktionen gilt die Orthogonalitätsrelation

$$\int_S \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}_0) \mathcal{Y}_{L'}(\mathbf{r}_0) dS(\mathbf{r}_0) = \frac{4\pi}{c_L} \delta_{LL'} \quad (\text{A.7})$$

mit

$$C_L := (2l + 1) \eta_L$$

$$\eta_L := \frac{(2 - \delta_{m0}) (l!)^2}{(l - m)! (l + m)!} = \frac{(2 - \delta_{\nu 1}) (l!)^2}{(l - m)! (l + m)!}. \quad (\text{A.8})$$

## A.2 Gitterharmonische

Weiterhin ist es möglich, sich bei der Berechnung von nichtsphärischen Dichte- und Potentialanteilen auf den Unterraum zu beschränken, der von der Kristallsymmetrie erlaubt ist. Dies kann durch die Verwendung von Gitterharmonischen, einer geeignet gewählten (s.z.B. [90]) Linearkombination von Kugelflächenfunktionen, geschehen.

$$H_{nx}(\mathbf{r}^0) = \sum_{\nu} C_{\nu} \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}^0) \quad (\text{A.9})$$

In Frage kommen verschiedene Quantenzahlen  $\nu$  zum gleichen Bahndrehimpuls  $l$ . Die für die hier vorliegende Symmetrie erlaubten Gitterharmonischen sind in Tabelle 15 aufgelistet.

$nx$	$l$	$\nu$	$C_{\nu}$
1	0	1	1
2	4	1	1
		9	1/7
3	6	1	1
		9	-1
4	8	1	1
		9	28/99
		17	1/99
5	10	1	1
		9	-12/13
		17	-1/13

**Tabelle 15:** Die Gitterharmonischen für FCC-Symmetrie bis zum Drehimpuls  $l = 10$  (unnormiert). Alle nicht aufgelisteten Koeffizienten sind 0. Vergl. [90].

## B Coulombpotential einer Ladungsdichte

Im Inneren der APW-Kugel liegt die Dichte in der Form (4.46) vor. Für jeden Teilbeitrag kann das Potential [107]

$$V(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{B.1})$$

einzelnen berechnet werden.

Um den Nenner leichter handhaben zu können, wird die Entwicklung

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{\nu'=1}^{2l'+1} \frac{r_{<}^{l'}}{r_{>}^{l'+1}} \eta_{l'\nu'} \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\mathbf{r}_1^0) \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\mathbf{r}_2^0) \quad (\text{B.2})$$

(hier nach reelwertigen Kugelflächenfunktionen, s. Angang A.1) benutzt, um die Orthogonalitätsrelationen ausnutzen zu können. Das Symbol  $r_{<}$  ( $r_{>}$ ) bezeichnet den betragsmäßig kleineren (größeren) Wert von  $r_1$  und  $r_2$ . Man erhält damit für das Potential den Ausdruck

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{l,\nu} \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}^0) r^l \tilde{V}_{l\nu}(r) \quad (\text{B.3})$$

mit

$$\tilde{V}_{l\nu}(r) = \frac{4\pi e^2}{2l+1} \left( \frac{1}{r^{2l+1}} \int_0^r (r')^{2l+2} \tilde{\rho}_{l\nu}(r') dr' + \int_r^{R_{\max}} r' \tilde{\rho}_{l\nu}(r') dr' \right). \quad (\text{B.4})$$

Zur Auswertung der Beiträge der nichtsphärischen Ladungsdichten außerhalb der zentralen Zelle (vergl. Kap. 4.7.5) wird das Multipolmoment benötigt, das man aus dem Wert des Potentials am Rand der APW-Kugel

$$q_{l\nu} = \int \mathcal{Y}_{l\nu} r^l \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \left[ \frac{r^{2l+1}}{e^2} \tilde{V}_{l\nu}(r) \right]_{r=R_{\max}} \quad (\text{B.5})$$

erhält.

Zur Berechnung der Fourierkoeffizienten des Potentials

$$V(\mathbf{k}) = \frac{1}{V_c} \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (\text{B.6})$$

wird auch die Exponentialfunktion nach Kugelflächenfunktionen entwickelt

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_{l\nu} i^l (2l+1) \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{r}^0) \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{k}^0) j_l(kr) \quad (\text{B.7})$$

und man erhält

$$V(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{V_c} \sum_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu}(\mathbf{k}^0) (-i)^l \int \tilde{V}_{l\nu}(r) j_l(kr) r^{l+2} dr \quad (\text{B.8})$$

mit den Sonderfällen des sphärischen Beitrags (mit  $j_0(kr) = \frac{\sin(kr)}{kr}$ )

$$V_{l=0}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{V_c} \frac{1}{k} \int \tilde{V}_{l=0}(r) \sin(kr) r dr \quad (\text{B.9})$$

und des ersten Fourierkoeffizienten

$$V(\mathbf{k} = 0) = \frac{4\pi}{V_c} \int \tilde{V}_{l=0}(r) r^2 dr, \quad (\text{B.10})$$

weil hier bei der Integration über  $d\Omega$  alle Multipole zu  $l \neq 0$  verschwinden. Analog werden die Fourierkoeffizienten der Dichte

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{V_c} \sum_{lm} \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{k}^0) (-i)^l \int \rho_{lm}(r) r^{l+2} j_l(kr) dr \quad (\text{B.11})$$

bestimmt.

Für den Beitrag der ebenen Wellen wird die Poissongleichung zweckmäßigerweise im reziproken Raum ausgewertet

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{B.12})$$

$$V(\mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \rho(\mathbf{k}). \quad (\text{B.13})$$

Zu Testzwecken kann das Potential aus den Fourierkoeffizienten gemäß

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} V(\mathbf{k}) \quad (4.56)$$

rekonstruiert werden.



## Literatur

- [1] P.A.M. Dirac. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proc. R. Soc. London* **A 123**, Seite 714, 1929.
- [2] Pekka Pyykkö. Relativistic effects in structural chemistry. *Chem. Rev.* **88**, Seite 563, 1988.
- [3] Ephraim Eliav, Uzi Kaldor und Yasuyuki Ishikawa. Open-shell relativistic coupled-cluster method with Dirac-Fock-Breit wave functions: Energies of the gold atom and its cation. *Phys Rev.* **A 49**, Seite 1724, 1994.
- [4] P. Alberto, M. Fiolhais und M. Oliveira. On the relativistic  $L - S$  coupling. *Eur. J. Phys.* **19**, Seite 553, 1998.
- [5] Pekka Pyykkö und Jean-Paul Desclaux. Relativity and the periodic system of elements. *Acc. Chem. Res.* **12**, Seite 276, 1979.
- [6] P. Pyykkö, J.G. Snijders und E.J. Baerends. On the effect of  $d$ -orbitals on relativistic bond-length contractions. *Chem. Phys. Lett.* **83**, Seite 432, 1981.
- [7] Giovanni B. Bachelet und Niels E. Christensen. Relativistic and core-relaxation effects on the energy bands of gallium arsenide and germanium. *Phys. Rev.* **B 31**, Seite 879, 1985.
- [8] Su-Huai Wei und Alex Zunger. Band gaps and spin-orbit splitting of ordered and disordered  $Al_xGa_{1-x}As$  and  $GaAs_xSb_{1-x}$ . *Phys. Rev.* **B 39**, Seite 3279, 1989.
- [9] P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136 B**, Seite 864, 1964.
- [10] W. Kohn und L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140 A**, Seite 1133, 1965.
- [11] R.M. Dreizler und E.K.U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [12] Pekka Pyykkö und Yongfang Zhao. Relativistic pseudopotential calculation of bonding trends in  $X Au_n^{m+}$  ( $X = B - N, Al - S, n=4-6$ ). *Chem. Phys. Lett.* **177**, Seite 103, 1991.
- [13] G.L. Malli (ed.). *Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Solids, NATO ASI Series B: Physics Vol. 318*. Plenum Press, New York, 1994.
- [14] R.N. Schmid, E. Engel und R.M. Dreizler. Relativistic models for nuclear structure calculations: Comparative study of mean-field and Hartree-Fock approximation for superheavy nuclei. *Foundations of Physics* **27**, Seite 1257, 1997.
- [15] A.K. Rajagopal und J. Callaway. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **7**, No. 5, Seite 1912, 1973.

- [16] A.K. Rajagopal. Inhomogeneous relativistic electron gas. *J. Phys. C*, **11**, Seite L943, 1978.
- [17] M.V. Ramana und A.K. Rajagopal. Inhomogeneous relativistic electron gas: Correlation potential. *Phys. Rev. A* **24**, No. 4, Seite 1689, 1981.
- [18] M.V. Ramana, A.K. Rajagopal und W.R. Johnson. Effects of correlation and Breit and transverse interactions in the relativistic local-density theory for atoms. *Phys. Rev. A* **25**, No. 1, Seite 96, 1982.
- [19] N. Egede Christensen und B.O. Seraphin. Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold. *Phys. Rev. B* **4**, Seite 3321, 1971.
- [20] J. Hermanson, J. Anderson und G. Lapeyre. Observation of *f*-band final-state structures in gold by ultraviolet photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B* **12**, Seite 5411, 1975.
- [21] R. Rosei, R. Lässer, N.V. Smith und R.L. Benbow. Absolute determination of energy band dispersion in gold using photoemission from Fermi surface optical transitions. *Sol. St. Comm.* **35**, Seite 979, 1980.
- [22] H. Wern, G. Leschik, U. Hau und R. Courths. Band structure of Ag, Au and Pt along the Delta line near X from angle resolved photoemission spectroscopy (ARUPS): location of transitions via evanescent gap surface states. *Solid State Comm.* **50**, Seite 581, 1984.
- [23] Alexander Khein, D.J. Singh und C.J. Umrigar. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems. *Phys. Rev. B* **51**, Seite 4105, 1995.
- [24] P. Soven. Relativistic band structure and Fermi surface of thallium. I. *Phys. Rev.* **137 A**, Seite 1706, 1965.
- [25] C. Godreche. Relativistic muffin tin orbital methods in band theory. *J. Magn. Magn. Materials* **29**, Seite 262, 1982.
- [26] Wenjian Liu, Gongyi Hong, Dadi Dai, Lemin Li und Michael Dolg. The Beijing four-component density functional program package (BDF) and its applications to EuO, EuS, YbO and YbS. *Theoretical Chemistry Accounts* **96**, Seite 75, 1997.
- [27] Wenjian Liu, Wolfgang Küchle und Michael Dolg. *Ab initio* pseudopotential and density-functional all-electron study of ionization and excitation energies of actinide atoms. *Phys. Rev. A* **58**, Seite 1103, 1998.
- [28] L. Fritsche und Jianmin Yuan. Alternative approach to the optimized effective potential method. *Phys. Rev. A* **57**, Seite 3425, 1998.
- [29] J.C. Boettger. Scalar-relativistic linear combination of Gaussian-type-orbitals technique for crystalline solids. *Phys. Rev. B* **57**, Seite 8743, 1998.
- [30] I. Hoffmann und H. Bross. Relativistische Verallgemeinerung des „modifizierten APW-Verfahrens“. *Z. Physik* **229**, Seite 123, 1969.

- [31] S. Ostanin und H. Ebert. Magnetic dichroism in valence-band photoemission spectroscopy of disordered bcc  $Fe_xCo_{1-x}$  alloys. *Phys. Rev.* **B 58**, Seite 11577, 1998.
- [32] Yositaka Onodera und Makoto Okazaki. Relativistic theory for energy-band calculation. *J Phys. Soc. Japan* **21**, Seite 1273, 1966.
- [33] J. Staunton, B.L. Gyoffry und P. Weinberger. On the electronic structure on random metallic alloys containing heavy elements: a relativistic theory. *J. Phys. F: Metal Phys.* **10**, Seite 2665, 1980.
- [34] P. Weinberger. Electronic structure of Au and Pt and of the  $d^n s^1$  impurities in these metals. *J. Phys. F: Metal Phys.* **12**, Seite 2171, 1982.
- [35] Y.-K. Kim, F. Parente, J.P. Marques, P. Indelicato und J.P. Desclaux. Failure of multiconfiguration Dirac-Fock wave functions in the nonrelativistic limit. *Phys. Rev.* **A 58**, Seite 1885, 1998.
- [36] Bernd A. Hess. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators. *Phys. Rev.* **A 33**, Seite 3742, 1986.
- [37] J. Sucher. Foundations of the relativistic theory of many-electron bound states. In [42], 1984.
- [38] Ephraim Eliav, Uzi Kaldor und Yasuyuki Ishikawa. Ground state electron configuration of Rutherfordium: Role of dynamic correlation. *Phys Rev. Lett.* **74**, Seite 1079, 1995.
- [39] W.H.E. Schwarz, A. Rutkowski und G. Colignon. Nonsingular relativistic perturbation theory and relativistic changes of molecular structure. In [43], 1991.
- [40] N.H. March. Density-functional approach to relativistic charge expansion theory. *Phys. Rev.* **55**, Seite 3935, 1997.
- [41] Andrew W. Weiss und Yong-Ki Kim. Relativistic modifications of charge expansion theory. *Phys. Rev.* **A 51**, Seite 4487, 1994.
- [42] P. Pyykkö et.al. Proceedings of the symposium on relativistic effects in quantum chemistry. *Int. J. Quant. Chem.* **25**, 1984.
- [43] S. Wilson, I.P. Grant und B.L. Gyoffry (eds.). *The Effects of Relativity in Atoms, Molecules, and the Solid State*. Plenum Press, New York, 1991.
- [44] J.D. Bjorken und S.D. Drell. *Relativistische Quantenmechanik*. BI Wissenschaftsverlag, Mannheim (98), 1966.
- [45] Maria Barysz und Pekka Pyykkö. Strong chemical bonds to gold. High level correlated relativistic results for diatomic  $AuBe^+$ ,  $AuC^+$ ,  $AuMg^+$ , and  $AuSi^+$ . *Chem. Phys. Lett.* **285**, Seite 398, 1998.
- [46] Marvin Douglas und Norman M. Kroll. Quantum electrodynamicical corrections to the fine structure of helium. *Ann. Phys.* **82**, Seite 89, 1974.

- [47] Georg Jansen und Bernd A. Hess. Revision of the Douglas-Kroll transformation. *Phys. Rev.* **A39**, Seite 6016, 1989.
- [48] Maria Barysz, Andrzej J. Sadlej und Jaap G. Snijders. Nonsingular two/one-component relativistic hamiltonians accurate through arbitrary high order in  $\alpha^2$ . *Int J. Quant. Chem.* **65**, Seite 225, 1997.
- [49] Yasuyuki Ishikawa und Konrad Koc. Relativistic many-body perturbation calculations for open-shell systems. *Phys. Rev.* **A 56**, Seite 1295, 1997.
- [50] Jon K. Laerdahl, Trond Saue und Knut Faegri Jr. Direct relativistic MP2: properties of ground state CuF, AgF and AuF. *Theoretical Chemistry Accounts* **97**, Seite 177, 1997.
- [51] Vladimir Kellö und Andrzej J. Sadlej. Picture change and calculations of expectation values in approximate relativistic theories. *Int. J. Quant. Chem.* **68**, Seite 159, 1998.
- [52] G.M. Fehrenbach und H. Bross. Scalar-relativistic spline augmented plane-wave method using a Douglas Kroll transformation in coordinate representation. *Eur. Phys. J. B* **9**, Seite 37, 1996.
- [53] Friedrich Bernhard Schiek. *RMAPW-Verfahren und selbstkonsistente Bandstruktur von Gold*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1984.
- [54] Helmut Reinisch. *Das relativistische zweikomponentige MAPW-Verfahren mit Foldy-Wouthuysen-Transformation am Beispiel von Gold*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1990.
- [55] R.N. Schmid, E. Engel, R.M. Dreizler, P. Blaha und K. Schwarz. Full potential linearized-augmented-plane-wave calculations for 5d transition metals using the relativistic generalized gradient approximation. *Adv. Quant. Chem.* **33**, Seite 209, 1999.
- [56] M. E. Rose. *Relativistic Electron Theory*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.
- [57] Rose. *Relativistische Elektronentheorie I*. BI Hochschultaschenbücher, Bd. 422a, Mannheim, 1971.
- [58] Review of particle properties. *Phys. Rev.* **D 50**, 1994.
- [59] J.D. Bjorken und S.D. Drell. *Relativistische Quantenfeldtheorie*. BI Wissenschaftsverlag, Mannheim (101), 1967.
- [60] E. Engel. Vorlesung: Dichtefunktionaltheorie. *LMU München*, WS 1998/99.
- [61] E. Engel und R.M. Dreizler. Relativistic density functional theory. *Top. Curr. Chem.* **181**, Seite 1, 1996.
- [62] T. Kreibich, E.K.U. Gross und E. Engel. Approximate relativistic optimized potential method. *Phys. Rev.* **A 57**, Seite 138, 1998.
- [63] E. Engel, S. Keller und R.M. Dreizler. Relativistic corrections to the exchange-correlation energy functional. In [64], 1998.

- [64] J.F. Dobson, G. Vignale und M.P. Das (eds.). *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*. Plenum, New York, 1998.
- [65] E. Engel, A. Facco Bonetti, S. Keller, I. Andrejkovics und R.M. Dreizler. Relativistic optimized-potential method: Exact transverse exchange and Møller-Plesset-based correlation potential. *Phys. Rev. A* **58**, Seite 964, 1998.
- [66] U. von Barth und L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, Seite 1629, 1972.
- [67] O. Gunnarsson und B.I. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B* **13**, Seite 4274, 1976.
- [68] L. Hedin und B.I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **4**, Seite 2064, 1971.
- [69] D.M. Ceperley und B.J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, Seite 566, 1980.
- [70] G. Ortiz und P. Ballone. Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas. *Phys. Rev. B* **50**, Seite 1391, 1994.
- [71] S.H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* **58**, Seite 1200, 1980.
- [72] Yue Wang und John P. Perdew. Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit. *Phys. Rev. B* **43**, Seite 8911, 1991.
- [73] S.D. Kenny, G. Rajagopal, R.J. Needs, W.-K. Leung, M.J. Godfrey, A.J. Williamson und W.M.C. Foulkes. Quantum Monte Carlo calculations of the energy of the relativistic homogeneous electron gas. *Phys. Rev. Lett.* **77**, Seite 1099, 1996.
- [74] A.H. MacDonald und S.H. Vosko. A relativistic density functional formalism. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, Seite 2977, 1979.
- [75] E. Engel. Persönliche Mitteilung. 1999.
- [76] E. Engel, S. Keller, A. Facco Bonetti, H. Müller und R.M. Dreizler. Local and non-local relativistic exchange-correlation energy functionals: Comparison to relativistic optimized-potential-model results. *Phys. Rev. A* **52**, Seite 2750, 1995.
- [77] S.V. Beiden, W.M. Temmerman, Z. Szotek und G.A. Gehring. Self-interaction free relativistic local spin density approximation: Equivalent of Hund's Rules in  $\gamma$ -Ce. *Phys. Rev. Lett.* **79**, Seite 3970, 1997.
- [78] A. Höck und E. Engel. Pseudopotentials from orbital-dependent exchange-correlations functionals. *Phys. Rev. A* **58**, Seite 3578, 1999.

- [79] R. Colle und O. Salvetti. Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells. *Theor. Chim. Acta* **37**, Seite 329, 1975.
- [80] E. Engel und R.M. Dreizler. From explicit to implicit density functionals. *J. Comput. Chem.* **20**, Seite 31, 1999.
- [81] Xiao-Min Tong und Shih-I Chu. Relativistic density-functional theory with the optimized effective potential and self-interaction correction: Application to atomic structure calculations ( $Z=2-106$ ). *Phys. Rev. A* **57**, Seite 855, 1997.
- [82] P. Cortona, S. Doniach und C. Sommers. Relativistic extension of the spin-polarized local-density-functional theory: Study of the electronic and magnetic properties of the rare-earth ions. *Phys. Rev. A* **31** No. 5, Seite 2842, 1984.
- [83] Tai Kai Ng. Exchange-correlation potentials in density-functional and spin-density-functional theory. *Phys. Rev. B* **39**, Seite 9947, 1989.
- [84] G. Vignale und Mark Rasolt. Current- and spin-density-functional theory for inhomogeneous electronic systems in strong magnetic fields. *Phys. Rev. B* **37**, Seite 10685, 1988.
- [85] G. Vignale, Mark Rasolt und D.J.W. Geldart. Magnetic fields and density functional theory. *Adv. Quantum Chem.* **21**, Seite 235, 1990.
- [86] K. Capelle und E.K.U. Gross. Spin-density functionals from current-density functional theory and vice versa: A road towards new approximations. *Phys. Rev. Lett.* **78**, Seite 1872, 1997.
- [87] S. Erhard und E.K.U. Gross. Scaling and virial theorems in current-density-functional theory. *Phys. Rev. A* **53**, Seite R5, 1996.
- [88] G. Diener. Current-density-functional theory for non-relativistic systems in strong magnetic fields. In *Rhysical Research, Vol 17: Electronic Structure of Solids '97*, 1997.
- [89] G. Vignale und Mark Rasolt. Density-functional theory in strong magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.* **59**, Seite 2360, 1987.
- [90] Reinhold Bader. *Elektronische Eigenschaften von Bornitrid und Galliumarsenid unter hydrostatischem Druck und tetragonaler Verzerrung*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1998.
- [91] H. Bross. Ein neues Verfahren zur Berechnung von Einelektronenzuständen in Kristallen. *Phys. Kondens. Materie* **3**, Seite 119, 1964.
- [92] Helmut Bross. Verallgemeinerung der MAPW-Methode für ein beliebiges Potential. *Helv. Phys. Acta* **41**, Seite 717, 1968.
- [93] H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schubö und H. Stöhr. New version of the Modified Augmented-Plane-Wave method. in: *Computational Methods in Band Theory*, Hrsg: P.M Marcus, J.F. Janak und A.R. Williams, Plenum Press, 1971.

- [94] Herbert Goldstein. *Klassische Mechanik*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1963.
- [95] Lewis Ryder. Relativistic treatment of inertial spin effects. *J. Phys. A: Math. Gen.* **31**, Seite 2465, 1998.
- [96] T.L. Loucks. Relativistic electronic structure in crystals. I. Theory. *Phys. Rev.* **139**, No. 4A, Seite 1333, 1965.
- [97] Hans Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Franz Deuticke, Leipzig und Wien, 1937.
- [98] R.P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.* **56**, Seite 340, 1939.
- [99] G. Gilat und L.J. Raubenheimer. Accurate numerical method for calculating frequency-distribution functions in solids. *Phys. Rev.* **144**, Seite 390, 1966.
- [100] L.J. Raubenheimer und G. Gilat. Accurate numerical method for calculating frequency-distribution functions in solids II. Extension to hcp crystals. *Phys. Rev.* **157**, Seite 586, 1967.
- [101] H. Bross. On the efficiency of different schemes for the evaluation of the density of states and related properties in solids. *phys. stat. sol. (b)* **179**, Seite 429, 1993.
- [102] H. Bross und R. Eder. Self-consistent MAPW calculation with a warped muffin-tin potential, I. *phys. stat. sol. (b)* **144**, Seite 175, 1987.
- [103] H. Bross und R. Stryczek. Self-consistent MAPW calculation with a warped muffin-tin potential, II. *phys. stat. sol. (b)* **144**, Seite 675, 1987.
- [104] Gregor Martin Fehrenbach. Weiterentwicklung und Anwendung des SAPW Verfahrens: Verwendung einer lokalisierten Basis von Splinefunktionen, selbstkonsistente Berechnung eines allgemeinen Einteilchenpotentials, Berechnung der DEF im langwelligeren Grenzfall. Interner Bericht, LMU München, Lehrstuhl Bross, 1992.
- [105] P.P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.* **64**, Seite 253, 1921.
- [106] G.M. Fehrenbach und H. Bross. Self-consistent spline augmented-plane-wave calculation: Ground-state properties of Cu. *Phys. Rev.* **B 48**, Seite 17703, 1993.
- [107] John David Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, Berlin, 1983.
- [108] Milton Abramowitz und Irene A. Stegun. *Pocketbook of Mathematical Functions*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 1984.
- [109] G.E. Brown und D.G. Ravenhall. On the interaction of two electrons. *Proc. R. Soc. London A* **208**, Seite 552, 1951.
- [110] Holger Wallmeier. Relativistic self-consistent-field calculations with the squared Dirac operator. *Phys. Rev.* **A 29**, Seite 2993, 1983.

- [111] W. Kutzelnigg. Basis set expansion of the Dirac-operator without variational collapse. In [42], 1984.
- [112] Sambhu N. Datta. Variational stability in Dirac-Hartree-Fock theory. *Chem. Phys. Lett.* **74**, Seite 568, 1980.
- [113] Yasuyuki Ishikawa und G.L. Malli. Effective hamiltonian in the Dirac-Fock-Roothaan SCF theory. *Chem. Phys. Lett.* **80**, Seite 111, 1981.
- [114] W.H.E. Schwarz und E. Wechsel-Trakowski. The two problems connected with Dirac-Breit-Roothaan calculations. *Chem. Phys. Lett.* **85**, Seite 94, 1982.
- [115] J.-L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth und A.-M. Mårtensson-Pendrill. Comment on relativistic wave equations and negative-energy states. *Phys. Rev. A* **33**, Seite 4426, 1986.
- [116] P. Falsaperla, G. Fonte und J.Z. Chen. Two methods for solving the Dirac equation without variational collaps. *Phys. Rev. A* **56**, Seite 1240, 1997.
- [117] A. Kolakowska. Application of the minimax principle to the Dirac-Coulomb problem. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, Seite 4515, 1996.
- [118] Marcos Moshinsky und Anju Sharma. Variational energy spectra of relativistic Hamiltonians. *J. Phys. A: Math. Gen.* **31**, Seite 397, 1998.
- [119] Yoon S. Lee und A.D. McLean. Relativistic effects on  $R_e$  and  $D_e$  in AgH and AuH from all-electron Dirac-Hartree-Fock calculations. *J. Chem. Phys.* **76**, Seite 735, 1982.
- [120] F. Sollicc, C. Mijoule und J.M. Leclercq. On the use of contracted basis functions in relativistic Hatree-Fock calculations. *Chem. Phys. Lett.* **85**, Seite 190, 1982.
- [121] Werner Kutzelnigg. Relativistic one-electron Hamiltonians 'for electrons only' and the variational treatment of the Dirac equation. *Chem. Phys.* **225**, Seite 203, 1997.
- [122] Bertha Swirles. The relativistic self consistent field. In *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Vol. CLII*, 1935.
- [123] G.M. Fehrenbach und G. Schmidt. Including the relativistic kinetic energy in a spline-augmented plane-wave band calculation. *Phys. Rev. B* **55**, Seite 6666, 1995.
- [124] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison Wesley Publishing Company, Redwood City, 1985.
- [125] P.A.M. Dirac. The quantum theory of the electron. *Proc. R. Soc. London A* **117**, Seite 610, 1928.
- [126] P.A.M. Dirac. The quantum theory of the electron. Part II. *Proc. R. Soc. London A* **118**, Seite 351, 1928.
- [127] W. Gordon. Die Energieniveaus des Wasserstoffatoms nach der Diracschen Quantentheorie des Elektrons. *Z. Phys.* **48**, Seite 11, 1928.



- [128] C.G. Darwin. The wave equations of the electron. *Proc. R. Soc. London*, **A 118**, Seite 654, 1928.
- [129] T. Beier, P.J. Mohr, H. Persson und G. Soff. Influence of nuclear size on QED corrections in hydrogenlike heavy atoms. *Phys. Rev.* **A 58**, Seite 954, 1998.
- [130] Z. Chen und S.P. Goldmann. Relativistic variational calculations with finite nuclear size: Application to hydrogenic atoms in strong magnetic fields. *Phys. Rev.* **A 48**, Seite 1107, 1993.
- [131] V.M. Shabaev, A.N. Artmyev, T. Beier und G. Soff. Relativistic recoil correction to hydrogen energy levels. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, Seite L337, 1998.
- [132] P. Pyykkö, Maria Tokman und L.N. Labzowsky. Estimated valence-level Lamb shifts for group 1 and group 11 metal atoms. *Phys. Rev.* **A 57**, Seite R689, 1998.
- [133] F. Mark, C. Marian und W.H.E. Schwarz. Relativistic and perturbational calculations of fine structure splittings in  $F_2$  and  $F_2^+$ . *Mol. Phys.* **53**, Seite 535, 1984.
- [134] P. Pyykkö und E. Pajanne. Improved relativistic corrections to the Fermi-contact hyperfine Hamiltonian. *Phys. Lett.* **A 35**, Seite 53, 1971 + Erratum **A 38**, Seite 218, 1972.
- [135] O. Visser, P.J.C. Aerts, D. Hegarty und W.C. Nieuwpoort. The use of Gaussian nuclear charge distributions for the calculation of relativistic electronic wavefunctions using basis set expansions. *Chem. Phys. Lett.* **134**, Seite 34, 1987.
- [136] Dirk Andrae. Neue Methoden in numerischen relativistischen Atomstrukturrechnungen. *DFG Schwerpunktkolloquium „Theorie relativistischer Effekte in der Chemie und Physik schwerer Elemente“*, Vortrag, 1999.
- [137] Rudolf Zurmühl. *Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker*. Springer Verlag, Berlin, 1965.
- [138] T. Mayer-Kuckuk. *Kernphysik*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1985.
- [139] S.J. Rose, I.P. Grant und N.C. Pyper. The direct and indirect effects in the relativistic modification of atomic valence orbitals. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11**, Seite 1171, 1978.
- [140] H. Eckhardt, L. Fritsche und J. Noffke. Self-consistent relativistic band structure of the noble metals. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, Seite 97, 1984.
- [141] K.A. Mills, R.F. Davis, S.D. Kevan, G Thornton und D.A. Shirley. Angle-resolved photoemission determination of  $\Lambda$ -line valence bands in Pt and Au using synchrotron radiation. *Phys. Rev.* **B 22**, Seite 581, 1980.
- [142] R. Courths, H.-G. Zimmer, A. Goldmann und H. Saalfeld. Electronic structure of gold: An angle-resolved photoemission study along the  $\Lambda$  line. *Phys. Rev.* **B 34**, Seite 3577, 1986.
- [143] A. Baalman et.al. zitiert nach [142]. *Ann. Israel Phys. Soc.* **6**, Seite 351, 1983.

- [144] P. Heimann und H. Neddermeyer. Ultraviolet photoemission from single crystals and the bandstructure of gold. *J. Phys. F: Metal Phys.* **7**, Seite L37, 1977.
- [145] Paul Szczepanek und R. Glosser. Piezo-optical constants of gold. *Solid State Comm.* **15**, Seite 1425, 1974.
- [146] I. Lindau und L. Wilson. Detailed X-ray photoemission study of the valence band of Cu, Ag, and Au. *Phys. Lett. A* **42**, Seite 279, 1972.
- [147] J. Freeouf, M. Erbudak und D.E. Eastman. Photoemission spectra for gold for  $15 \leq h\nu \leq 90\text{eV}$  and the X-ray limit. *Solid State Comm.* **13**, Seite 771, 1973.
- [148] S. Hüfner, G.K. Wertheim und D.N.E. Buchanan. Densities of states of some f.c.c. noble and transition metals. *Solid State Comm.* **14**, Seite 1173, 1974.
- [149] I. Lindau, P. Pianetta, K. Yu und W.E. Spicer. The intrinsic linewidth of the  $4f$  levels of gold as determined by photoemission. *Phys. Lett. A* **54**, Seite 47, 1975.
- [150] M. Kuhn und T.K. Sham. Charge redistribution and electronic behavior in a series of Au-Cu alloys. *Phys. Rev. B* **49**, Seite 1647, 1994.
- [151] J. Stöhr et.al. Angle-resolved photoemission from valence bands of Cu and Au single crystals using 32–200-eV synchrotron radiation. *Phys. Rev. B* **14**, Seite 5144, 1976.
- [152] P.S. Wehner, J. Stöhr, G. Apai, F.R. McFeely und D.A. Shirley. Evidence for D-orbital-directed X-ray photoemission. *Phys. Rev. Lett* **38**, Seite 169, 1977.
- [153] D.A. Shirley. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* **5**, Seite 4709, 1972.
- [154] J.H. Rose, John Ferrante und John R. Smith. Universal binding energy curves for metals and bimetallic interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **47**, Seite 675, 1981.
- [155] Michael J. Mehl. Pressure dependence of the elastic moduli in aluminium-rich Al-Li compounds. *Phys. Rev. B* **47**, Seite 2493, 1993.
- [156] Per Söderlind und John A. Moriarty. First-principles theory up to 10 Mbar pressure: Structural and mechanical properties. *Phys. Rev. B* **57**, Seite 10340, 1998.
- [157] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg, München, Wien, 1991.
- [158] S. bei der Kellen und A.J. Freeman. Self-consistent relativistic full-potential Korriga-Kohn-Rostoker total-energy method and applications. *Phys. Rev. B* **54**, Seite 11187, 1996.
- [159] T. Korhonen, M.J. Puska und R.M. Nieminen. Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals. *Phys. Rev. B* **51**, Seite 9526, 1995.
- [160] Michael J. Mehl und Dimitrios A. Papaconstantopoulos. Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monoatomic metals. *Phys. Rev. B* **54**, Seite 4519, 1996.

- [161] C. Elsässer et.al. Relativistic effects on ground state properties of  $4d$  and  $5d$  transition metals. *J. Phys. Condens. Mat.* **2**, Seite 4311, 1990.
- [162] G.M. Fehrenbach. Persönliche Mitteilung. 1999.
- [163] A.S. Joseph, A.C. Thorsen und F.A. Blum. Low-field de Haas-van Alphen effect in Gold. *Phys. Rev.* **140**, Seite A 2046, 1965.
- [164] J.-P. Jan und I.M. Templeton. Precision measurements of  $\langle 111 \rangle$  de Haas-van Alphen frequencies in Copper, Silver, and Gold. *Phys. Rev.* **161**, Seite 556, 1967.
- [165] B. Lengeler et.al. Precision measurements of cyclotron masses and Fermi velocities in the noble metals by the de Haas-van Alphen effect. *Phys. Rev.* **B 15**, Seite 5493, 1977.
- [166] Helmut Reinisch und Helmut Bross. Relativistic density functional calculation of the total energy and Fermi surface of gold. *Z. Phys. B* **95**, Seite 145, 1994.
- [167] A.H. MacDonald, J.M. Daams, S.H. Vosko und D.D. Koelling. Influence of relativistic contributions to the effective potential on the electronic structure of Pd and Pt. *Phys. Rev.* **B 23**, Seite 6377, 1981.
- [168] V. Ozolins und M. Körling. Full-potential calculations using generalized gradient approximations: Structural properties of transition metals. *Phys. Rev.* **B 48**, Seite 18403, 1993.
- [169] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu und Frank Laboë. *Quantum Mechanics, Vol 1 & 2*. John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [170] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1989.

# Lebenslauf

Volker Theileis, geboren am 24. März 1968 in Darmstadt

Aug. 1974 – Juli 1978	Andersen- (Grund-) Schule in Darmstadt
Aug. 1978 – Juni 1987	Lichtenberg – Gymnasium in Darmstadt
Aug. 1987 – Apr. 1989	Zivildienst bei der Arbeitsgemeinschaft Sozialer Friedensdienst
Okt. 1989 – Feb. 1995	Physik-Studium an der TU Darmstadt
März 1995 – Juni 1995	Anschlußvertrag bei der GSI/Darmstadt
seit Okt. 1995	Wiss. Angestellter an der LMU München mit dem Ziel der Promotion

# Dankeschön

Abschließend möchte ich allen, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben, ein herzliches Dankeschön sagen.

Insbesondere möchte ich mich bedanken bei

Prof. Dr. H. Bross für die Anregung zu dieser Arbeit und sein Interesse an deren Verlauf,

Dr. E. Engel für die Unterstützung in Fragen der Dichtefunktionaltheorie,

Dr. R. Bader und Dr. G.-M. Fehrenbach für zahlreiche Diskussionen und die Betreuung der Computerausstattung,

allen denen, bei denen ich mich nur mit Fragen blicken ließ, vor allem Dr. H. Stöhr,

allen übrigen Mitgliedern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima

und der deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit über das Schwerpunktprogramm „Relativistische Effekte in der Chemie und Physik schwerer Elemente“ finanziert hat.