

Elektronische Struktur von Graphit

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

vorgelegt von
Walter Alsheimer
aus Ochsenfurt

München, den 30. November 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Bross
2. Gutachter: Prof. Dr. F. Bell

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 2001

Zusammenfassung

In einer all-electron-Rechnung wurden ab initio die elektronischen Eigenschaften von Graphit im Grundzustand mittels des MAPW (“modified augmented plane wave”)-Verfahren ([Bro64]) in “warped-muffin-tin”-Näherung selbstkonsistent bestimmt. Vielteilcheneffekte wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in der Parametrisierung der lokalen Dichtenäherung (LDA) von Hedin und Lundqvist ([HL71]) berücksichtigt. Ausgehend von dem ermittelten selbstkonsistenten Einteilchenpotential wurden über die Fourier-Transformierten der Bloch-Wellenfunktionen die elektronischen Impulsdichten (EMD für “electronic momentum density”) senkrecht und parallel zu den Schichtebenen aller besetzter Zustände von Graphit berechnet und mit neueren experimentellen und theoretischen Werten verglichen. Der spezielle Ansatz der MAPW-Methode gewährleistet Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer ersten Ableitung in der gesamten Wigner-Seitz-Zelle und somit ein rasches Abklingen der Fourier-Koeffizienten ([RSB77]). Dieser Sachverhalt wurde ausgenutzt für die Berechnung der experimentell leichter zugänglichen Compton-Profile, die in Impulsnäherung ([EP70]) eine Integration über alle Komponenten der Impulsdichten in der interessierenden Kristallrichtung darstellen. Diese Ergebnisse, insbesondere das anisotrope Compton-Profil, welches die Differenz der Profile in zu den Schichten senkrechter und basalen Richtungen bezeichnet, wurden ebenfalls mit experimentellen Arbeiten und anderen Rechnungen verglichen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Einheiten und Konstanten	7
2	Die Kristallstruktur von Graphit	9
3	Das MAPW-Verfahren	12
3.1	Der Ansatz für die Einelektronwellenfunktion und das Extremalprinzip . .	12
3.2	Auswertung des Variationsausdrucks	17
4	Der Selbstkonsistenzzyklus	23
4.1	Elektronische Ladungsdichte	23
4.2	Effektives Einteilchenpotential	27
4.2.1	Elektrostatistisches Potential	27
4.2.2	Austausch- und Korrelationspotential	31
4.2.3	Praktische Berechnung der Fourier-Koeffizienten in “warped-muffin-tin”-Näherung	32
4.3	Durchführung des Zyklusses	33
5	Die Gesamtenergie in der Wigner-Seitz-Zelle	34
6	Elektronische Impulsdichte und Compton-Profil von Graphit	37
7	Numerische Durchführung	45
7.1	Reelle Ansatzkoeffizienten durch Linearkombination der Augmentierungsfunktionen	45
7.2	Wahl der Ansatzgröße	47
7.3	Integration über die Brillouin-Zone	47
7.4	Basale und sphärische Mittelung der Impulsdichte	48
7.5	Basale Mittelung des Compton-Profiles	49
8	Ergebnisse und Diskussion	55
8.1	Bandstruktur und Gitterkonstanten	55
8.2	Elektronische Impulsdichte	56
8.3	Compton-Profile	66
8.4	Fazit und Ausblick	71

A Definitionen und Rechnungen	72
A.1 Zu Kapitel 3	72
A.1.1 Orthogonalität der Radialfunktionen	72
A.1.2 Reelle Kugelflächenfunktionen und Gitterharmonische	72
A.2 Zu Kapitel 4	75
A.2.1 Das Ewald-Verfahren	75
A.2.2 Die sphärische Mittelung von Ladungsdichte und Austausch- und Korrelationspotential	76

Kapitel 1

Einleitung

Die Eigenschaft von Graphit abzufärben führte dazu, Graphit zum Schreiben zu verwenden, und das hat ihm seinen Namen gegeben ($\gamma\rho\acute{\alpha}\varphi\epsilon\nu$ = schreiben). Die Besonderheiten von Graphit nutzt man in einer Fülle von technischen Anwendungen. Die Weichheit und leichte Spaltbarkeit parallel zu den charakteristischen Schichtebenen machen Graphit zu einem geeigneten Feststoff-Schmiermittel. Durch gute elektrische Leitfähigkeit und chemische Beständigkeit eignet sich Graphit als Elektrodenmaterial, durch geringe Reibung mit Metallen für bewegte elektrische Kontakte („Kohlebürsten“ von Elektromaschinen). Dem Schmelzen von Metallen in Graphittiegeln dienen die Beständigkeit gegenüber Hitze und die gute Wärmeleitfähigkeit. Auch in Kernreaktoren findet Graphit Anwendung dank der Fähigkeit, schnelle Elektronen abzubremesen ohne sie zu absorbieren; in der Beschaffung ist es zu dem billiger als schwereres Wasser.

Von physikalischem Interesse ist die ausgeprägte Anisotropie in Wärme- und elektrischer Leitfähigkeit, die sich jeweils quasimetallisch parallel zu den Schichtebenen verhalten, senkrecht zu ihnen dagegen stark vermindert sind. Diese Zwischenstellung zwischen Metall und Valenzkristall gibt auch aus theoretischer Sicht Anlaß zur Untersuchung. Graphit ist in vielerlei Hinsicht ein allgemeiner Festkörper. Zum einen besetzt eine mehratomige Basis das hexagonale Bravais-Gitter, zum anderen ist die Raumgruppe nichtsymmorph. Kohlenstoff, dessen Isotop $^{12}_6\text{C}$ fast 99% der natürlichen Zusammensetzung ausmacht, nimmt als Bestandteil aller organischen Verbindungen bekanntlich eine Sonderstellung ein. Mit Wasserstoff, Sauerstoff (so in CO_2 bzw. CH_4) und mit sich selbst geht er sehr stabile Bindungen ein. Zur Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6$ ist zu sagen, daß die 1s-Elektronen stark an den Atomkern gebunden sind, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist bereits bei $1a_0$ ($a_0 = 0.529\text{\AA}$ ist der Bohrsche Radius) weitgehend abgeklungen. Die verbleibenden 4 Valenzelektronen können durch Hybridisieren der 2s- und 2p-Orbitale homöopolare Bindungen eingehen. In Graphit sind das die 3 sp^2 -Orbitale, die zusammen mit dem restlichen p-Orbital die σ - bzw. π -Bindungen in bzw. zwischen den Schichtebenen, die auch als Basalebenen bezeichnet werden, bilden. Den π -Elektronen schreibt man den metallischen Charakter zu. Graphit gibt es in zwei Modifikationen, dem hexagonalen α -Graphit mit der Schichtfolge ABAB und dem rhomboedrischen β -Graphit mit der Schichtfolge ABCABC. In dieser Arbeit ist nur ersteres Gegenstand der Untersuchung. Graphit war und ist häufiger Gegenstand von experimentellen und theoretischen Untersuchungen. Experimentell zugängliche Größe ist unter anderem die Impulsverteilung der Elektronen, die zum Beispiel mit Elektron-Elektron-Streuung ((e,2e)-Prozesse), der Winkelkorrelation von Elektron-Positron-Vernichtungsstrahlung (ACAR=“angular corre-

lution annihilation radiation”) oder mit $(\gamma, e\gamma)$ -Spektroskopie aufgeklärt werden kann. Letztere Methode ist Gegenstand dieser Arbeit. Bevor man in der Lage war das gestreute Photon und das Rückstoßelektron simultan zu messen, gewann man aus den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitten bezüglich Raumwinkel und Energie das dazu proportionale sogenannte Compton-Profil, eine zweifache Integration über die Impulsdichte $J(p_z) = \int \rho(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y$. In der interessierenden Richtung (hier z) wird demnach über alle Impulsdichten mit der Komponente p_z gemittelt. Im Fall von Graphit sind solche interessierenden Richtungen [0001] senkrecht zu den Ebenen sowie basale Richtungen parallel zu den Schichten und das daraus sich ergebende anisotrope Profil $J_{0001} - J_{xy}$, wobei mit J_{xy} das über die basale Ebene gemittelte Profil bezeichnet ist. Bereits 1938 führten Kirkpatrick und DuMond ([KD38]) Compton-Profil-Messungen durch, fanden jedoch keine Anisotropie, wie auch Cooper und Leake 1967 ([CL67]), deren Rechnung allerdings Anisotropien für $p < 0.5$ au voraussagte. Annihilationsexperimente hatten diese bereits 1957 gezeigt ([BKP57]). Mit verbesserter Auflösung stellten Weiss und Phillips 1968([PW68]) Anisotropien in den Compton-Profilen von pyrolitischem Graphit fest. Letzteres besteht aus Kleinst-Kristallen, deren c -Achsen parallel ausgerichtet sind, während die Orientierung der basalen Ebenen statistisch ist. Ähnliche Messungen wurden in den folgenden Jahren von Felsteiner et al. ([FF70]), Bonse und Schroder ([BS74]) mit der besseren Auflösung eines Si-Detektors sowie Paakari ([Paa74]) und Reed et al ([REPS74]) durchgeführt. Weitere Messungen, auch an amorphem Graphit ([WB82]), bzw. mit Synchrostrahlung statt radioaktiver Quellen schlossen sich an ([LCG83]). Bis Mitte der neunziger Jahre wurden Compton-Profile und dessen Anisotropie an Graphit experimentell untersucht, 1984 von Vasudevan et al ([VRWH84]), 1985 von Tyk et al ([TFGM85]) mit einer Americium-Quelle, 1993 von Manninen et al ([TSB⁺93b]) mit einer Hochspannungs-Wolfram-Röntgenröhre. Um Vielfachstreuung der Photonen möglichst zu unterdrücken verwendeten Guo et al ([GGM⁺94]) und Mo et al ([MGG⁺96]) nanokristallines Graphit. Korrekturen für Vielfachstreuung berechneten Felsteiner et al ([FPC74],[FPWC74]), Chomilier et al ([CLF85]), Pitkanen et al ([PCHL87]), Tschentscher et al ([TSB93a]) sowie Bell und Felsteiner ([BF95]). Von den gemessenen Compton-Profilen kann auf die dreidimensionale EMD geschlossen werden ([HPS87],[DBS87],[Ko99],[GFB99]), jedoch gibt es seit 1989 von einer Arbeitsgruppe um Rollason, Schneider und Bell ([RSDB89],[RSB89],[BRSD90],[SBTR92],[BTSR93], [STS⁺00]) Bemühungen, die EMD direkt mittels Koinzidenzspektroskopie zu messen, d.h. der Impuls des Rückstoßelektron wird simultan mit dem des gestreuten Photons registriert. Diese Technik wurde zur Messung der Impulsdichten u.a. von Graphit am HASYLAB des DESY in Hamburg sowie am ESRF in Grenoble verwendet ([KTSS⁺96],[KWS⁺97], [MTS⁺99]), wobei zur Minimierung von Vielfachstreuung des Rückstoßelektrons sehr dünne Graphitfolien im Nanometerbereich verwendet wurden, die durch spezielle Techniken (”laser plasma ablation” und ”thermal evaporation”) gewonnen wurden, und zwar polykristallin oder als HOPG (”highly orientated pyrolytic graphite”). Auf demselben Prinzip beruht eine Arbeit zur Bestimmung der 3D-EMD von Itou et al ([IKK⁺99]). Innerhalb der Impulsnäherung von Eisenberger und Platzman ([EP70]) berechneten eine Reihe von Autoren Compton-Profile und EMDs von Graphit mit unterschiedlichen Methoden. Nach Vasudevan et al ([VRWH84]) mit einer tight-binding-Methode verwendeten Chou et al ([CCL86]) mittels LCAO (”linear combination of atomic orbitals”) berechnete Wellenfunktionen zur Ermittlung der Profile. Pseudopotentiale (EPM=”empirical pseudopotential method”) wurden von Lou et al ([LJN91],[LJN92]) benutzt; neben Compton-Profilen (auch eindimensionale

EMD genannt) berechneten sie auch die zweidimensionale EMD, jeweils für den Anteil der Valenzelektronen. Eine neuere Berechnung eines Compton-Profiles für polykristallines Graphit findet sich auch in der Arbeit von Mo et al ([MGG⁺96]). In der Arbeit von Metz et al ([MTS⁺99]) werden die EMD-Messdaten mit einer FPLMTO(“full-potential linear muffin-tin orbital”)-Rechnung von A. S. Kheifets verglichen.

In der vorliegenden Arbeit wurde, ausgehend von einem mittels des MAPW-Verfahrens in “warped-muffin-tin”-Näherung gewonnenen, selbstkonsistenten Einteilchen-Potential, ebenfalls die Impulsdichte und das Compton-Profil mit seinen anisotropen Eigenschaften berechnet. In der “warped-muffin-tin”-Näherung wird das Einteilchen-Potential in der Umgebung der Kerne (genauer innerhalb der APW-Kugeln) als sphärisch symmetrisch angenommen, gerechtfertigt durch die Tatsache, dass die APW-Kugeln weniger als ein Fünftel der Wigner-Seitz-Zelle ausmachen. Die core-Elektronen wurden sowohl in den Selbstkonsistenzzyklus wie auch in die Berechnung der EMDs in derselben Weise wie die Valenzelektronen integriert (“all-electron”-Rechnung).

Nach Darstellung der besonderen Kristallstruktur von Graphit in Kapitel 2 wird in den Kapiteln 3, 4 und 5 der MAPW-Ansatz für ein Gitter mit Basis diskutiert und der SCF-Zyklus (SCF für “self consistent field”) im allgemeinen und in der “warped-muffin-tin”-Näherung dargestellt, sowie die Gesamtenergie pro Wigner-Seitz-Zelle angegeben, wie sie bei der Bestimmung von theoretischen Gitterkonstanten minimiert werden muss. Das Kapitel 4 zerfällt in die beiden Abschnitte 4.1 und 4.2, in denen aus der berechneten Wellenfunktion von Kapitel 3 die Ladungsdichte bzw. die Fourier-Koeffizienten eines neuen Einteilchenpotentials berechnet werden. In Kapitel 6 folgt die Berechnung der experimentell zugänglichen Größen Impulsdichte und Compton-Profil. Die verwendeten Parametersätze für den Ansatz der Wellenfunktion (Anzahl der ebenen Wellen und der Radialfunktionen) sowie für die Impulsdichte und Compton-Profil (Feinheit und Reichweite des Integrationsgrids) werden in Kapitel 7 gegeben. Insbesondere ist hier auch die Technik zur Ermittlung der basal gemittelten Impulsdichten bzw. Compton-Profile beschrieben. Die berechneten Daten werden dann im Vergleich mit dem Experiment in Kapitel 8 diskutiert.

1.1 Einheiten und Konstanten

Um für die Festkörperphysik geeignete atomare Einheiten verwenden zu können, benützen wir die Setzung

$$\hbar = 1, \quad e^2 = 2, \quad m_e = \frac{1}{2}$$

für Plancksches Wirkungsquantum, Elementarladung und Elektronenmasse. Damit ergeben sich der Bohrsche Radius zu

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 1 \text{ au} = 0.529177249 \cdot 10^{-10} \text{ m},$$

die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms

$$E_0 \equiv \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_0} = 1 \text{ Ryd} = 13.6056981 \text{ eV} = 2.1798741 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

und der atomare Impuls

$$p_0 \equiv \frac{m_e e^2}{\hbar} = \frac{\hbar}{a_0} = 1 \text{ au} = 1.99285336 \cdot 10^{-24} \frac{\text{kg m}}{\text{s}}.$$

Die Gitterkonstanten von α -Graphit betragen ([Wyc63])

$$\begin{aligned}a &= 2.456 \text{ \AA} = 4.641 \text{ au}, \\c &= 6.696 \text{ \AA} = 12.654 \text{ au};\end{aligned}$$

a ist der Abstand der Gitterpunkte in den Basalebene, c der Abstand der Gitterpunkte in senkrechter Richtung. Der Abstand nächster Nachbarn ist gleich $\frac{a}{\sqrt{3}} = 1.418 \text{ \AA} = 2.680 \text{ au}$. Die Gitterkonstante senkrecht zu den Basalebene ist um den Faktor

$$\frac{c}{a} = 2.726$$

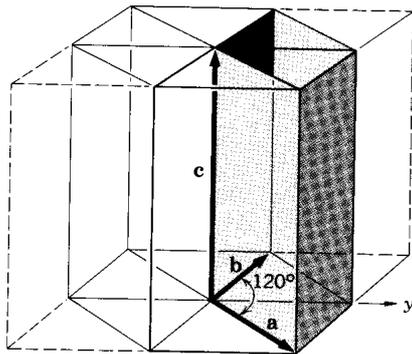
größer als die parallel zu den Ebenen. Das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle ergibt sich daraus zu:

$$V_c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 34.98 \text{ \AA}^3 = 236.0 \text{ au}^3.$$

Kapitel 2

Die Kristallstruktur von Graphit

Das Kristallsystem von α -Graphit ist hexagonal, d.h. die zwei primitiven Translationsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 sind gleich lang und schließen einen Winkel von 120° ein. \vec{a}_3 steht mit unterschiedlicher Länge senkrecht auf der von \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannten Ebene. Die holosymmetrische Punktgruppe ist Γ_h , die entsprechende Kristallklasse ist in Schönflies-Symbolik D_{6h} (internationale Bezeichnung $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$) mit 24 Symmetrieelementen. Man kann die Gruppe D_{6h} als direktes Produkt aus den Untergruppen $C_i = \{E, I\}$ (E = Identität, I = Inversion) und D_6 schreiben:



$$D_{6h} = C_i \oplus D_6. \quad (2.1)$$

Abbildung 2.1: Die primitiven Translationsvektoren des hexagonalen Bravais-Gitters

Die Gruppe D_6 hat eine sechszählige Hauptrotationsachse C_6 in der Richtung von \vec{a}_3 und sechs zu ihr senkrechte zweizählige Achsen $C'_{2,1}, C'_{2,2}, C'_{2,3}, C''_{2,1}, C''_{2,2}$ und $C''_{2,3}$. Die anderen zwölf Symmetrieelemente entstehen durch Nachschalten der Inversion. Das liefert uns die Inversion $I \circ E = I$ und eine Spiegelebene $\sigma_h = I \circ C_2$ durch Nachschalten der Inversion an C_2 um die Hauptrotationsachse. Aus den restlichen Elementen von C_6 werden Drehspiegelachsen: $I \circ C_6 = S_3^{-1}, I \circ C_3 = S_6^{-1}, I \circ C_3^{-1} = S_6$ und $I \circ C_6^{-1} = S_3$. Hintereinanderausführung der C_2 -Drehungen und der Inversion ergibt sechs um 30° gegeneinander verdrehte vertikale Symmetrieebenen ($3 \times \sigma_v$ und $3 \times \sigma'_v$) durch die Hauptrotationsachse. In den Gitterpunkten sitzen Basen von vier Kohlenstoffatomen, die bei Ausführung der 24 Symmetrieelemente bei zwölf von ihnen mittels nichtprimitiver Translationen um einen Schichtabstand zur Deckung gebracht werden müssen, d.h. die Raumgruppe D_{6h}^4 (Internationales Symbol: $P6_3/mmc$, Internationale Nummer: 194) ist nichtsymmorph. Wir haben zwei Gruppen zu je zwei Kohlenstoffatomen vorliegen; die eine Gruppe hat ihren in \vec{a}_3 -Richtung

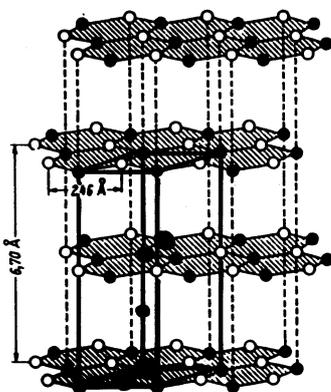


Abbildung 2.2: Schichtebenen von Graphit und Inversionszentrum

nächsten Nachbarn in der nächsten Schicht (also im Abstand von $\frac{|\vec{a}_3|}{2}$), die andere erst in der übernächsten (im Abstand von $|\vec{a}_3|$). Die primitiven Translationsvektoren sind in Abbildung 2.1 mit \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} gleichbedeutend mit den im Text verwendeten Symbolen \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 bezeichnet. Die Atome seien so durchnummeriert, dass 1 und 3 zur ersten sowie 2 und 4 zur zweiten Gruppe gehören. Üblich ist, den Koordinatenursprung in das Inversionszentrum zu legen (im folgenden Standardlage genannt), dann haben wir die generierenden Elemente der Raumgruppe

$$\{C_6^+|00\frac{1}{2}\}, \{C'_{21}|00\frac{1}{2}\}, \{I|000\}$$

In Abbildung 2.2 ist das Inversionszentrum in der Mitte zwischen zwei übereinanderliegender Atome zweier benachbarter Schichten zu sehen. Eine mögliche Definition der Basis ist dann:

$$\begin{aligned} \vec{R}^1 &= -\frac{\vec{a}_3}{4} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{c}{4} \end{pmatrix} \\ \vec{R}^2 &= -\frac{\vec{a}_1+2\vec{a}_2}{3} - \frac{\vec{a}_3}{4} &= \begin{pmatrix} -\frac{a}{\sqrt{3}} \\ 0 \\ -\frac{c}{4} \end{pmatrix} \\ \vec{R}^3 &= \frac{\vec{a}_3}{4} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{c}{4} \end{pmatrix} \\ \vec{R}^4 &= \frac{\vec{a}_1+2\vec{a}_2}{3} + \frac{\vec{a}_3}{4} &= \begin{pmatrix} \frac{a}{\sqrt{3}} \\ 0 \\ \frac{c}{4} \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

mit den primitiven Translationen (a und c sind die Gitterkonstanten parallel bzw. senkrecht zur Schichtebene)

$$\vec{a}_1 = -a\vec{e}_y, \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\vec{e}_x + \vec{e}_y), \quad \vec{a}_3 = c\vec{e}_z.$$

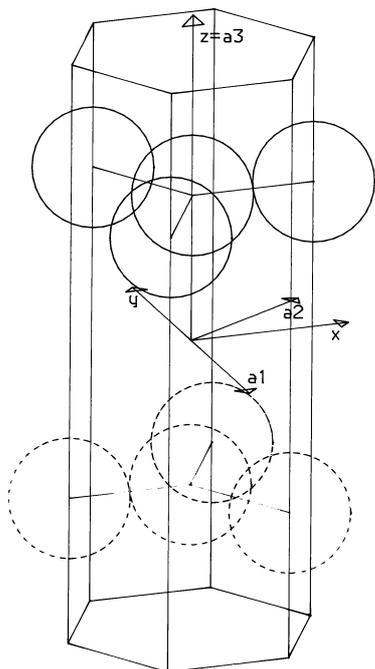
Diskutabel ist auch, den Ursprung in einen der Kerne zu legen („Atomlage“), dann kann man folgende Basis angeben:

$$\begin{aligned} \vec{R}^1 &= \vec{0} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{R}^2 &= \frac{2\vec{a}_1+\vec{a}_2}{3} &= \begin{pmatrix} \frac{a}{2\sqrt{3}} \\ -\frac{a}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{R}^3 &= \frac{\vec{a}_3}{2} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{c}{2} \end{pmatrix} \\ \vec{R}^4 &= \frac{\vec{a}_1+2\vec{a}_2}{3} + \frac{\vec{a}_3}{2} &= \begin{pmatrix} \frac{a}{\sqrt{3}} \\ 0 \\ \frac{c}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Diese nennen wir Atomlage, und das entsprechende Erzeugendensystem lautet dann

$$\{C_6^+|00\frac{1}{2}\}, \{C'_{21}|000\}, \{I|00\frac{1}{2}\}$$

Die Wigner-Seitz Zelle von Graphit



In Abbildung 2.3 ist die Wigner-Seitz-Zelle von Graphit mit den APW-Kugeln um die Kohlenstoffatome zu sehen. Es ist zu erkennen, dass der APW-Radius durch die Gitterkonstante parallel zu den Basalebene festgelegt ist.

$$r_{\text{apw}} = \frac{a}{2\sqrt{3}} = 1.340 \text{ au.} \quad (2.2)$$

Ebenfalls wird deutlich, dass nur ein geringer Teil der Wigner-Seitz-Zelle durch das Volumen der vier APW-Kugeln ausgefüllt wird (17%). Die Brillouin-Zone hat ebenfalls hexagonale Symmetrie und ist in Abbildung 2.4 mit den hochsymmetrischen Richtungen, die auch den irreduziblen wedge begrenzen, dargestellt.

Abbildung 2.3:

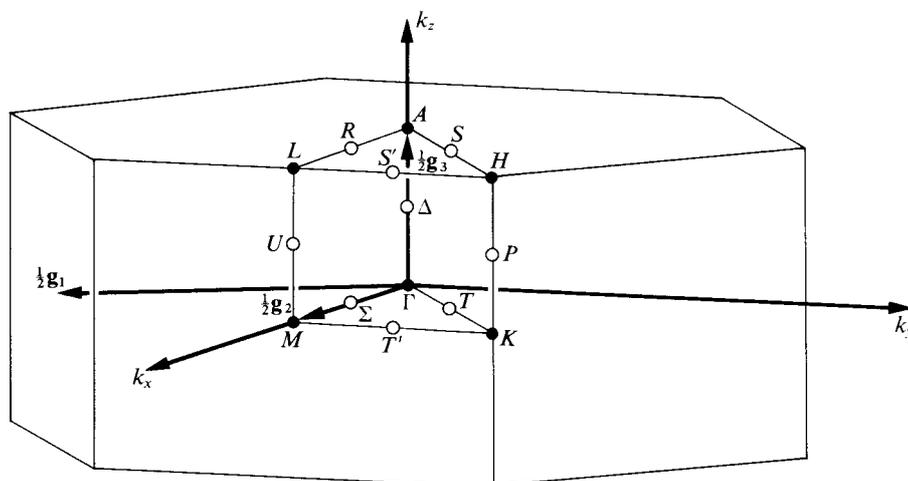


Abbildung 2.4: Brillouinzone des hexagonalen Gitters

Kapitel 3

Das MAPW-Verfahren

3.1 Der Ansatz für die Eielektronwellenfunktion und das Extremalprinzip

Hier soll nun eine Darstellung des verwendeten Verfahrens zur Berechnung der Einteilchenenergien der Elektronen gegeben werden. Ausgehend von der von Slater ([Sla37]) eingeführten APW-Methode (“augmented plane waves”) entwickelte Bross 1964 ([Bro64]) sein MAPW-Verfahren (“modified augmented plane waves”). Zur Beschreibung der Wellenfunktion teilt Slater die Wigner-Seitz-Zelle in ein Gebiet I bestehend aus um die Rumpfpunkte der Basis als Mittelpunkte beschriebene Kugeln und dem Restgebiet II ein. Im Gebiet I wird das Gitterpotential näherungsweise sphärisch symmetrisch (sogenannte muffin-tin-Näherung) angenommen, wodurch die Schrödinger-Gleichung sich dort exakt lösen läßt. Da die Wellenfunktion in Gebiet II weit entfernt von den Coulomb-Singularitäten vermutlich nicht mehr stark ortsabhängig ist, bietet sich hier eine Entwicklung nach einer verhältnismäßig geringen Anzahl von ebenen Wellen an. Durch stetige Verknüpfung der ebenen Wellen aus Gebiet II mit den Lösungen der Schrödinger-Gleichung von Gebiet I erhält Slater im Prinzip dann auch eine stetige Wellenfunktion, die in der Praxis allerdings dadurch verletzt wird, dass im Bereich I alle Drehimpulsquantenzahlen von 0 bis ∞ mitgenommen werden müssten. Die Translationssymmetrie einer Bloch-Funktion wird automatisch durch die reziproken Gittervektoren in den Exponenten der ebenen Wellen sichergestellt. Sind die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen auf der Oberfläche der APW-Kugeln genügend abgeklungen, erreicht man (siehe Anhang A.1.1) gute Orthogonalität der berechneten Wellenfunktionen auf den Rump fzuständen.

Im Streben nach Stetigkeit auch der ersten Ableitung der Wellenfunktion auf den Oberflächen der APW-Kugeln (siehe die Einleitung von [Bro64]) schlug H. Bross in seinem Verfahren vor, die Stetigkeit von Wellenfunktion und ihrer ersten Ableitung dadurch zu erreichen, dass man sie als Lagrangesche Nebenbedingungen in dem der Schrödinger-Gleichung äquivalenten Ritzschen Variationsverfahren berücksichtigt.

Die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung in Ortsdarstellung unter Benutzung des reduzierten Zonenschemas lautet

$$-\Delta \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{k}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.1)$$

Das Einteilchenpotential $V(\vec{r})$ ist dabei invariant gegenüber den Symmetrioperationen der Raumgruppe

$$V(\vec{r}) = V(\underline{\alpha}_j \vec{r} + \vec{t}_j + \vec{R}_{\vec{m}}); \quad (3.2)$$

wobei $\underline{\alpha}_j$ für die Matrix der j -ten Punktoperation der nichtsymmorphen Raumgruppe D_{6h}^4 von Graphit steht. \vec{t}_j bezeichnet die zugehörige nichtprimitive Translation, und $\vec{R}_{\bar{m}}$ einen primitiven Translationsvektor

$$\vec{R}_{\bar{m}} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3. \quad (3.3)$$

In Operatorschreibweise lautet obige Gleichung:

$$V(\vec{r}) = \hat{P}(\underline{\alpha}_j, \vec{t}_j + \vec{R}_{\bar{m}}) V(\vec{r}). \quad (3.4)$$

Analoges gilt für die Ladungsdichte:

$$n(\vec{r}) = \hat{P}(\underline{\alpha}_j, \vec{t}_j + \vec{R}_{\bar{m}}) n(\vec{r}). \quad (3.5)$$

Dem aus der Translationssymmetrie des Potentials

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_{\bar{m}}) \quad (3.6)$$

resultierenden Blochschen Theorem

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

und obiger Annahme folgend, dass ψ im Gebiet II nur schwach ortsabhängig ist, schreiben wir jetzt als Ansatz für die Wellenfunktion eines Elektrons im Gebiet II:

$$\psi_{n\vec{k}}^{\text{II}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, \quad (3.8)$$

wobei der Abschneideparameter Q durch Genauigkeits- und Rechenzeitüberlegungen vernünftig festzulegen bleibt (siehe Kapitel 7 „Numerische Durchführung“). Im Gebiet I ist wegen der am Ort des Ionenrumpfes auftretenden Coulomb-Singularität ein solcher Ansatz nicht vorteilhaft.

Verwendet man auf das μ -te Basisatom bezogene Relativkoordinaten $\vec{r} - \vec{R}^\mu$, so lautet der Ansatz:

$$\psi_{n\vec{k}}^{\text{II}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}^\mu} \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}^\mu} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot(\vec{r}-\vec{R}^\mu)}, \quad (3.9)$$

bzw. bezüglich eines um einen Gittervektor $\vec{R}_{\bar{m}}$ entfernten Gitterplatzes

$$\psi_{n\vec{k}}^{\text{II}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}^\mu + \vec{R}_{\bar{m}})} \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}^\mu} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot(\vec{r}-\vec{R}^\mu - \vec{R}_{\bar{m}})}, \quad (3.10)$$

wobei man $\vec{K}\cdot\vec{R}_{\bar{m}} = 2\pi z$ berücksichtigt hat. Der Ansatz (3.8) ist wegen $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ bis auf einen Phasenfaktor translationsinvariant und wegen $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ bezüglich anderer Propagationsvektoren \vec{k}' orthogonal. Um die Stetigkeitsbedingungen an den Kugeloberflächen schreiben zu können entwickeln wir die ebenen Wellen nach reellen Kugelflächenfunktionen:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} j_l(|\vec{k}||\vec{r}|) \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{k}^0) \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}^0), \quad (3.11)$$

bzw. hier (zur Definition von $\eta_{l\nu}$ siehe Anhang A.1.2)

$$e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot(\vec{r}-\vec{R}_{\vec{m}}^\mu)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) \mathcal{Y} \left((\vec{k} + \vec{K})^o \right) \mathcal{Y} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^o \right), \quad (3.12)$$

wobei

$$\vec{R}_{\vec{m}}^\mu := \vec{R}^\mu + \vec{R}_{\vec{m}}, \quad (3.13)$$

und damit

$$\begin{aligned} \psi_{n\vec{k}}^{\text{II}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}^\mu} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^o \right) \times \\ &\times \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}^\mu} v(n\vec{k}, \vec{K}) \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^o \right) j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Die in (3.11) auftretenden sphärischen Bessel-Funktionen erster Art der Ordnung l stellen dabei die im Nullpunkt regulären Lösungen der Differentialgleichungen

$$\frac{d^2 j_l}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dj_l}{dx} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] j_l = 0 \quad (3.15)$$

dar.

Nimmt man das Potential im Gebiet I als kugelsymmetrisch an, kann die Schrödinger-Gleichung durch einen Produktansatz in eine Differentialgleichung für die Winkelabhängigkeit und eine für die Radialabhängigkeit separiert werden. Die Lösungen für die Winkelabhängigkeit sind die bekannten Kugelflächenfunktionen $\mathcal{Y}_{l\nu}$. Die von der azimutalen Quantenzahl ν unabhängigen Radialfunktionen $R_{sl}^\mu(r)$ genügen der Gleichung

$$\frac{d^2 R_{sl}^\mu(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_{sl}^\mu(r)}{dr} + \left[E_{sl}^\mu - \frac{l(l+1)}{r^2} - V_{\text{sph}}^\mu(r) \right] R_{sl}^\mu(r) = 0; \quad (3.16)$$

von den beiden linear unabhängigen Lösungen wählt man wieder die im Nullpunkt regulären Lösungen, und durch $V_{\text{sph}}^\mu(r)$ ist der sphärische Anteil des Eielektronenpotentials bezeichnet. Der Index s zählt die Lösungen zu den zunächst unbestimmten Separationsparametern E_{sl}^μ durch, denn im Unterschied zum Fall des freien Atoms sind letztere hier nicht durch Randbedingungen festgelegt. Die zu einer Quantenzahl l gehörende Radialfunktion ist nun eine Linearkombination aus den $R_{sl}^\mu(r)$ mit verschiedenen Energieparametern E_{sl}^μ dergestalt, dass die Einteilchenenergie $E_{n\vec{k}}$ möglichst klein wird. Wenn wir dies in Symbolen fassen, dann ergibt sich als Ansatz für die Wellenfunktion im Gebiet I:

$$\begin{aligned} \psi_{n\vec{k}}^{\text{I}}(\vec{r}) &= \\ &\sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_{s=1}^{s_{\text{max}}} \tilde{A}_{sl\nu}^{\mu, \vec{m}}(n, \vec{k}) R_{sl}^\mu \left(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^o \right). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Dabei ist

$$\mathcal{I} := \{ \vec{m} | \vec{R}_{\vec{m}} \in \mathcal{M} \}, \quad (3.18)$$

und \mathcal{M} steht für die Ausdehnung des betrachteten Makroblocks im \mathbb{R}^3 . s_{max} wird durch ähnliche Überlegungen wie schon vorher Q festgelegt. N_{Bas} gibt die Anzahl der Basisatome an, im Fall von Graphit also $N_{\text{Bas}} = 4$. Da, wie schon oben erwähnt, $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ und

$\text{grad}_{\vec{r}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ auf den Oberflächen der APW-Kugeln stetig sein sollen, müssen die Drehimpulsquantenzahlen l alle nichtnegativen ganzen Zahlen durchlaufen. Dies in der Praxis unmögliche Vorgehen wird nun folgendermaßen umgangen. Innerhalb der Kugeln gilt für genügend großes l

$$\frac{l(l+1)}{r^2} \gg V_{\text{sph}}^\mu(r); \quad 0 < r \leq r_{\text{apw}}^\mu. \quad (3.19)$$

Die Radialgleichung (3.16) lautet dann näherungsweise

$$\frac{d^2 R_{sl}^\mu(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d R_{sl}^\mu(r)}{dr} + \left[E_{sl}^\mu - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{sl}^\mu(r) = 0. \quad (3.20)$$

(3.20) erinnert aber stark an die Differentialgleichung für die sphärischen Bessel-Funktionen (3.15). Setzt man nämlich $R(r) =: \tilde{R}(\alpha r)$, und setzt $\tilde{R}(\alpha r)$ in (3.20) ein, so ergibt sich

$$\tilde{R}_{sl}^{\mu\prime\prime}(\alpha r) + \frac{2}{\alpha r} \tilde{R}_{sl}^{\mu\prime}(\alpha r) + \left[\frac{E_{sl}^\mu}{\alpha^2} - \frac{l(l+1)}{\alpha^2 r^2} \right] \tilde{R}_{sl}^\mu(\alpha r) = 0. \quad (3.21)$$

Wegen der Freiheit in E_{sl}^μ kann nun $R_{sl}^\mu(r) = \tilde{R}_{sl}^\mu(\alpha r) = j_l(\alpha r)$ gesetzt werden. Dabei ist $\alpha = |\vec{k} + \vec{K}|$. Ab einem genügend großem $l = l_{\text{max}}$ ist demnach die Radialabhängigkeit in Gebiet I in guter Näherung die gleiche wie in Gebiet II. Wir machen also nur einen geringfügig anderen Ansatz, wenn wir schreiben

$$\begin{aligned} \psi_{n,\vec{k}}^I(\vec{r}) &= \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) \times \\ &\times \left\{ \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\vec{m}}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^0 \right) \sum_{s=1}^{s_{\text{max}}} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) R_{sl}^\mu \left(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) + \right. \\ &\left. \sum_{l=l_{\text{max}}+1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\vec{m}}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^0 \right) \sum_{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\vec{m}}^\mu} v(n\vec{k}, \vec{K}) \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Für $l > l_{\text{max}}$ wurde damit der Ansatz außerhalb der Kugeln in diese einfach fortgesetzt, sowie den Koeffizienten der Radialfunktionen ein Faktor günstig herausdividiert:

$$\tilde{A}_{sl\nu}^{\mu, \vec{m}}(n, \vec{k}) =: (2l+1) i^l \eta_{l\nu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\vec{m}}^\mu} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}). \quad (3.23)$$

Wenn wir den Ansatz II demnach über den gesamten Makroblock erstrecken, müssen wir in den Kugeln nur für $l \leq l_{\text{max}}$ eine Korrektur anbringen, und wir können (3.14) und (3.22) zu einem Ausdruck zusammenfassen:

$$\begin{aligned} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} + \\ &\sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\vec{m}}^\mu} \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^0 \right) \times \\ &\times \left\{ \sum_{s=1}^{s_{\text{max}}} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) R_{sl}^\mu \left(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) - \sum_{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\vec{m}}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

worin nur noch endliche Summen auftreten. Mit diesem Ansatz lassen sich jetzt auch sehr einfach die Stetigkeitsbedingungen für $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ und $\text{grad}_{\vec{r}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ bei $|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| = r_{\text{apw}}^\mu$

formulieren:

$$\sum_{s=1}^{s_{\max}} A_{sl\nu}^{\mu}(n, \vec{k}) R_{sl}^{\mu}(r_{\text{apw}}^{\mu}) - \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}^{\mu}} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| r_{\text{apw}}^{\mu} \right) = 0 \quad (3.25)$$

$$\sum_{s=1}^{s_{\max}} A_{sl\nu}^{\mu}(n, \vec{k}) R_{sl}^{\mu'}(r_{\text{apw}}^{\mu}) - \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}^{\mu}} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) j_l' \left(|\vec{k} + \vec{K}| r_{\text{apw}}^{\mu} \right) = 0 \quad (3.26)$$

$$\forall \mu = 1, \dots, N_{\text{Bas}} \text{ und } \forall l = 0, \dots, l_{\max},$$

wobei insbesondere bei der sphärischen Besselfunktion der Apostroph die Ableitung nach r meint, demnach also nachdifferenziert werden muss. Mit den Abkürzungen

$$P_{n\vec{k}, l\nu}^{\mu}(r) := \sum_{s=1}^{s_{\max}} A_{sl\nu}^{\mu}(n, \vec{k}) R_{sl}^{\mu}(r) - \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}^{\mu}} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| r \right), \quad (3.27)$$

sowie

$$\chi_{n\vec{k}}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r}) := e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}} \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}^0) P_{n\vec{k}, l\nu}^{\mu}(|\vec{r}|) \quad (3.28)$$

schreibt man kürzer für den Ansatz

$$\begin{aligned} \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^{\mu} - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}| \right) \chi_{n\vec{k}}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}) \\ &= \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} + \chi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.30)$$

mit

$$\chi_{n\vec{k}}(\vec{r}) := \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^{\mu} - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}| \right) \chi_{n\vec{k}}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}). \quad (3.31)$$

Für näherungsweise Lösung der Schrödinger-Gleichung in der Kristallphysik ist das ihr äquivalente Extremalprinzip am besten geeignet:

$$E_{n\vec{k}} \leq \int \psi_{n, \vec{k}}^* \hat{\mathcal{H}} \psi_{n, \vec{k}} d^3r. \quad (3.32)$$

Es geht also um die Minimierung des Ausdrucks

$$H := \int \psi_{n, \vec{k}}^* \hat{\mathcal{H}} \psi_{n, \vec{k}} d^3r \quad (3.33)$$

unter den Nebenbedingungen

1. Normiertheit der Wellenfunktion: $\int \psi_{n, \vec{k}}^* \psi_{n, \vec{k}} = 1$,
2. Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer ersten Ableitung auf den Oberflächen der APW-Kugeln,

wobei letztere durch Lagrangesche Multiplikatoren $\alpha_{l\nu}^{\mu}$ und $\beta_{l\nu}^{\mu}$ berücksichtigt werden; d. h. zu variieren ist folgender Variationsausdruck

$$\begin{aligned}
I_{n\vec{k}} &= \langle n, \vec{k} | \hat{\mathcal{H}} | n, \vec{k} \rangle - E_{n\vec{k}} \langle n, \vec{k} | n, \vec{k} \rangle + \\
&+ \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \alpha_{l\nu}^{\mu} P_{n\vec{k}, l\nu}^{\mu}(r_{\text{apw}}^{\mu}) + \\
&+ \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \beta_{l\nu}^{\mu} P_{n\vec{k}, l\nu}^{\mu}(r_{\text{apw}}^{\mu}).
\end{aligned} \tag{3.34}$$

Für das Minimum ist dann zu fordern

$$\frac{\partial I_{n\vec{k}}}{\partial v(n\vec{k}, \vec{K})} = 0 \quad \forall \vec{K} \quad \text{mit} \quad |\vec{k} + \vec{K}| \leq Q \quad \text{und} \tag{3.35}$$

$$\frac{\partial I_{n\vec{k}}}{\partial A_{sl\nu}^{\mu}(n, \vec{k})} = 0 \quad \forall \mu = 1, \dots, N_{\text{Bas}}; \quad s = 1, \dots, s_{\text{max}}; \quad l = 1, \dots, l_{\text{max}}; \quad \nu = 1, \dots, 2l + 1. \tag{3.36}$$

Da wie erwähnt die E_{sl}^{μ} zunächst frei wählbar sind, müsste man nun die $E_{n\vec{k}}$ bezüglich der E_{sl}^{μ} auch noch minimieren. In der Praxis hat sich aber folgendes einfachere Verfahren bewährt. Für einen bestimmten Wert der Drehimpulsquantenzahl l betrachtet man nur solche Lösungen der Radialgleichung (3.16), die auf der Oberfläche der jeweiligen APW-Kugel dieselbe logarithmische Ableitung besitzen:

$$\frac{R_{sl}^{\mu'}(r_{\text{apw}}^{\mu})}{R_{sl}^{\mu}(r_{\text{apw}}^{\mu})} = c_l^{\mu} \quad \forall s. \tag{3.37}$$

Durch (3.37) ist für gegebenes μ und l nur noch eine Energie E_{sol}^{μ} frei wählbar. Der Index s zählt die Anzahl der Nulldurchgänge der Lösungsfunktion $R_{sl}^{\mu}(r)$. Durch die Forderung (3.37) wird zudem erreicht, dass die Radialfunktionen mit verschiedener Knotenzahl aufeinander orthogonal sind (siehe Anhang A.1.1).

3.2 Auswertung des Variationsausdrucks

Zu berechnen ist zunächst der Erwartungswert

$$H = \langle n, \vec{k} | \hat{\mathcal{H}} | n, \vec{k} \rangle = \int \psi_{n,\vec{k}}^* (-\Delta + V(\vec{r})) \psi_{n,\vec{k}} d^3r.$$

Mit der Darstellung des Laplace-Operators in Kugelkoordinaten

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2},$$

der Radialgleichung (3.16), der Differentialgleichung der sphärischen Bessel-Funktionen (3.15) und der Gleichung für die Kugelflächenfunktionen

$$\left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \mathcal{Y}_{l\nu}(\vartheta, \varphi) = -l(l+1) \mathcal{Y}_{l\nu}(\vartheta, \varphi) \tag{3.38}$$

findet man für die Berechnung von $\hat{\mathcal{H}} | n, \vec{k} \rangle$ in (3.24)

$$\begin{aligned}
[-\Delta + V(\vec{r})] \mathcal{Y}_{l\nu}((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})^0) R_{sl}^{\mu}(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}|) &= [E_{sl}^{\mu} + (V(\vec{r}) - V_{\text{sph}}^{\mu}(r))] \mathcal{Y}_{l\nu}((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})^0) R_{sl}^{\mu}(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}|) \\
[-\Delta + V(\vec{r})] \mathcal{Y}_{l\nu}((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})^0) j_l(|\vec{k} + \vec{K}||\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}|) &= (|\vec{k} + \vec{K}|^2 + V(\vec{r})) \mathcal{Y}_{l\nu}((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})^0) j_l(|\vec{k} + \vec{K}||\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}|).
\end{aligned}$$

Damit haben wir

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} \left[|\vec{k}+\vec{K}|^2 + V(\vec{r}) \right] v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} + \\
&\sum_{\vec{m}\in\mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}^\mu} \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^0 \right) \times \\
&\times \left\{ \sum_{s=1}^{s_{\text{max}}} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) \left[E_{sl}^\mu + \left(V(\vec{r}) - V_{\text{sph}}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|) \right) \right] R_{sl}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|) - \right. \\
&\left. - \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) \left[|\vec{k} + \vec{K}|^2 + V(\vec{r}) \right] j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) \right\}
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Technisch ist es bei der Integration günstig, analog zur Konstruktion des Ansatzes für die Wellenfunktion zu verfahren, d.h. das Integrationsgebiet aufzuspalten:

$$H = \underbrace{\int \psi_{n\vec{k}}^{\text{I}*} \hat{\mathcal{H}} \psi_{n\vec{k}}^{\text{I}} d^3r}_{=:H_1} - \underbrace{\int \psi_{n\vec{k}}^{\text{II}*} \hat{\mathcal{H}} \psi_{n\vec{k}}^{\text{II}} d^3r}_{=:H_2} + \underbrace{\int \psi_{n\vec{k}}^{\text{II}*} \hat{\mathcal{H}} \psi_{n\vec{k}}^{\text{II}} d^3r}_{\text{MB} \quad =:H_3} \tag{3.40}$$

Die etwas mühsamen Rechnungen sollen hier nur skizziert werden. Eine ausführlichere Darstellung findet sich in [Blo72]. Für die Auswertung von H_1 benützt man zur Integration über die APW-Kugeln (3.22) mit (3.39), entwickelt den asphärischen Anteil des Potentials nach Gitterharmonischen (siehe Anhang A.1.2)

$$V(\vec{r}) - V_{\text{sph}}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|) = \sum_{l>0} \sum_{\nu} \mathcal{W}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^0 \right) V_{LM}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|) \tag{3.41}$$

und berücksichtigt die Orthogonalität der reellen Kugelflächenfunktionen.

Für H_2 macht man Gebrauch von der nach reellen Kugelflächenfunktionen entwickelten Darstellung der ebenen Wellen sowie von (3.41), wodurch die Winkelintegrationen durchgeführt werden können.

Die Ausführung von H_3 benutzt weiterhin die Fourier-Entwicklung des Einteilchenpotentials

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \tilde{V}(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}, \tag{3.42}$$

worin durch die Integration über die Wigner-Seitz-Zelle der Koeffizient $\tilde{V}(\vec{K} - \vec{K}')$ herausgestanzt wird.

Die sich so ergebenden Ausdrücke lassen sich unter Ausnutzung der Hermitizität des Hamilton-Operators zusammenfassen, und mit Hilfe der Symbole

$$\begin{aligned}
H_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu &:= \frac{1}{2} \left(|\vec{k} + \vec{K}|^2 + |\vec{k} + \vec{K}'|^2 \right) \Omega_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu + \frac{1}{N_{\text{Bas}}} V_c \tilde{V}(\vec{K} - \vec{K}') + \\
&+ 4\pi e^{i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}^\mu} \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} V_{\text{sph}}^\mu(r) \left[j_0(|\vec{K}' - \vec{K}|r) - \right. \\
&- \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K}')^0 \right) j_l(|\vec{k} + \vec{K}|r) j_l(|\vec{k} + \vec{K}'|r) \left. \right] r^2 dr - \\
&- \left(\sum_{\nu=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu'=0}^{l_{\text{max}}} + \sum_{\nu=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu'=L+1}^{\infty} + \sum_{\nu=L+1}^{\infty} \sum_{\nu'=0}^{l_{\text{max}}} \right) S_{\vec{K}l\nu, \vec{K}'l'\nu'}^\mu,
\end{aligned} \tag{3.43}$$

$$\begin{aligned}
\Omega_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu &:= \frac{1}{N_{\text{Bas}}} V_c \delta_{\vec{K} \vec{K}'} - 4\pi e^{i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}^\mu} \times \\
&\times \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K}')^0 \right) j_l(|\vec{k} + \vec{K}|r) j_l(|\vec{k} + \vec{K}'|r) r^2 dr,
\end{aligned} \tag{3.44}$$

$$\begin{aligned}
S_{\vec{K}l\nu, \vec{K}'l'\nu'}^\mu &:= e^{i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}^\mu} (2l+1)(2l'+1)(-i)^l i^{l'} \eta_{l\nu} \eta_{l'\nu'} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K}')^0 \right) \times \\
&\times \sum_{l''>0} \sum_{\nu''} \int_{S^2} \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}^0) \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\vec{r}^0) \mathcal{W}_{l''\nu''} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^0 \right) d\omega \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} j_l(|\vec{k} + \vec{K}|r) j_{l'}(|\vec{k} + \vec{K}'|r) V_{l''\nu''}^\mu(r) r^2 dr,
\end{aligned} \tag{3.45}$$

$$\begin{aligned}
H_{sl\nu, s'l'\nu'}^\mu &:= \frac{1}{2} (E_{sl}^\mu + E_{s'l'}^\mu) \Omega_{sl\nu, s'l'\nu'}^\mu + (2l+1)(2l'+1)(-i)^l i^{l'} \eta_{l\nu} \eta_{l'\nu'} \times \\
&\times \sum_{l''>0} \sum_{\nu''} \int_{S^2} \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}^0) \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\vec{r}^0) \mathcal{W}_{l''\nu''} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^0 \right) d\omega \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} R_{sl}^\mu(r) R_{s'l'}^\mu(r) r^2 dr,
\end{aligned} \tag{3.46}$$

$$\Omega_{sl\nu, s'l'\nu'}^\mu := 4\pi (2l+1) \eta_{l\nu} \delta_{ll'} \delta_{\nu\nu'} \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} R_{sl}^\mu(r) R_{s'l'}^\mu(r) r^2 dr \tag{3.47}$$

und

$$\begin{aligned}
H_{\vec{K}, sl\nu}^\mu &:= (2l+1) i^l \eta_{l\nu} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}^\mu} \sum_{l'=l_{\text{max}}+1}^{\infty} \sum_{\nu'=1}^{2l'+1} (2l'+1)(-i)^{l'} \eta_{l'\nu'} \times \\
&\times \sum_{l''>0} \sum_{\nu''} \int_{S^2} \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}^0) \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\vec{r}^0) \mathcal{W}_{l''\nu''} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^0 \right) d\omega \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} R_{sl}^\mu(r) j_{l'}(|\vec{k} + \vec{K}|r) V_{l''\nu''}^\mu(r) r^2 dr
\end{aligned} \tag{3.48}$$

lässt sich der Erwartungswert H übersichtlich ausdrücken:

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \left\{ \sum_{\substack{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} v(n\vec{k}, \vec{K})^* v(n\vec{k}, \vec{K}') H_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{l_{\text{max}}} \sum_{s, s'=1}^{s_{\text{max}}} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k})^* A_{s'l'\nu'}^\mu(n, \vec{k}) H_{sl\nu, s'l'\nu'}^\mu + \right. \\
& \left. + \left[\sum_{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q} \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_{s=1}^{s_{\text{max}}} v(n\vec{k}, \vec{K})^* A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) H_{\vec{K}, sl\nu}^\mu + \text{c.c.}^1 \right] \right\}. \quad (3.49)
\end{aligned}$$

Der FORTRAN-Code arbeitet dabei so, dass das gitterperiodische Einelektronenpotential in Form von Fourier-Koeffizienten $\tilde{V}(\vec{K})$ vorliegt, und für die Bestimmung von $\tilde{V}(\vec{K} - \vec{K}')$ in $H_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu$, die Menge der Koeffizienten nach dem passenden reziproken Gittervektor durchsucht wird. Das Normierungsintegral berechnet man mit der gleichen Aufteilung des Makroblockvolumens zu

$$\begin{aligned}
\langle n\vec{k} | n\vec{k} \rangle = & \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \left\{ \sum_{\substack{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} v(n\vec{k}, \vec{K})^* v(n\vec{k}, \vec{K}') \Omega_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_{s, s'=1}^{s_{\text{max}}} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k})^* A_{s'l'\nu'}^\mu(n, \vec{k}) \Omega_{sl\nu, s'l'\nu'}^\mu \right\} \\
& \stackrel{!}{=} 1. \quad (3.50)
\end{aligned}$$

Für das Ritzsche Verfahren, das die Forderung nach Normiertheit und Stetigkeit der Wellenfunktion sowie Stetigkeit des Gradienten mittels Lagrangescher Parameter berücksichtigen soll, erhält man mit (3.49), (3.50), (3.25) und (3.26) den Variationsansatz

$$\begin{aligned}
I = & \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \left\{ \sum_{\substack{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} v(n\vec{k}, \vec{K})^* v(n\vec{k}, \vec{K}') \left[H_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu - E_{n, \vec{k}} \Omega_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu \right] + \right. \\
& + \left[\sum_{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q} \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_{s=1}^{s_{\text{max}}} v(n\vec{k}, \vec{K})^* A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) H_{\vec{K}, sl\nu}^\mu + \text{c.c.} \right] + \\
& + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{l_{\text{max}}} \sum_{s, s'=1}^{s_{\text{max}}} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k})^* A_{s'l'\nu'}^\mu(n, \vec{k}) \left[H_{sl\nu, s'l'\nu'}^\mu + E_{n, \vec{k}} \Omega_{sl\nu, s'l'\nu'}^\mu \right] + \quad (3.51) \\
& + \left[\sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \alpha_{l\nu}^\mu * \left(\sum_{s=1}^{s_{\text{max}}} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) R_{sl}^\mu(r_{\text{apw}}^\mu) - \sum_{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| r_{\text{apw}}^\mu \right) \right) + \right. \\
& \left. + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \beta_{l\nu}^\mu * \left(\sum_{s=1}^{s_{\text{max}}} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) R_{sl}^{\mu'}(r_{\text{apw}}^\mu) - \sum_{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) j_l' \left(|\vec{k} + \vec{K}| r_{\text{apw}}^\mu \right) \right) + \text{c.c.} \right] \left. \right\}.
\end{aligned}$$

Die Extremalforderungen

$$\frac{\partial I}{\partial v(n\vec{k}, \vec{K})^*} = 0, \quad \frac{\partial I}{\partial v(n\vec{k}, \vec{K}')} = 0 \quad \forall \quad \vec{K}, \vec{K}' \in \{\vec{K} \mid |\vec{k} + \vec{K}| \leq Q\},$$

¹c.c. steht für das konjugiert komplexe des vorherigen Summanden

$$\frac{\partial I}{\partial A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k})^*} = 0, \quad \frac{\partial I}{\partial A_{s'l'\nu'}^\mu(n, \vec{k})} = 0 \quad \forall \quad \begin{array}{l} \mu = 1, \dots, N_{\text{Bas}}; \quad l = 0, \dots, l_{\text{max}}; \\ s, s' = 1, \dots, s_{\text{max}}; \nu = 1, \dots, 2l + 1 \end{array}$$

föhren auf die Gleichungsgruppen

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \left\{ \sum_{|\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}') \left[H_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu - E_{n, \vec{k}} \Omega_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu \right] + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) H_{\vec{K}, sl\nu}^\mu - \right. \\ \left. - \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \alpha_{l\nu}^\mu e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K}')^0 \right) j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}'| r_{\text{apw}}^\mu \right) \right. \\ \left. - \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \beta_{l\nu}^\mu e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K}')^0 \right) \frac{d}{dr} j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}'| r \right) \Big|_{r_{\text{apw}}^\mu} \right\} = 0 \quad \forall \quad \vec{K}, \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \left\{ \sum_{|\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}') H_{\vec{K}, sl\nu}^\mu + \sum_{l'=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu'=1}^{2l'+1} \sum_{s'=1}^{s_{\text{max}}} A_{s'l'\nu'}^\mu(n, \vec{k}) \left[H_{sl\nu, s'l'\nu'}^\mu - E_{n, \vec{k}} \Omega_{sl\nu, s'l'\nu'}^\mu \right] + \right. \\ \left. + \alpha_{l\nu}^\mu R_{sl}^\mu(r_{\text{apw}}^\mu) + \beta_{l\nu}^\mu \frac{d}{dr} R_{sl}^\mu(r) \Big|_{r_{\text{apw}}^\mu} \right\} = 0, \quad \forall \quad \begin{array}{l} \mu = 1, \dots, N_{\text{Bas}}; \quad l = 0, \dots, l_{\text{max}}; \\ s = 1, \dots, s_{\text{max}}; \nu = 1, \dots, 2l + 1 \end{array} \end{aligned} \quad (3.53)$$

und die dazu konjugiert komplexen Gleichungen.

Wenn wir berücksichtigen, dass die Summation über \vec{m} nur einen Faktor ausmacht, und die Summen über μ zum Teil ausgeführt werden können:

$$H_{\vec{K}, \vec{K}'} := \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} H_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu, \quad \Omega_{\vec{K}, \vec{K}'} := \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \Omega_{\vec{K}, \vec{K}'}^\mu, \quad (3.54)$$

dann lassen sich die obigen Gleichungen mit den beiden Stetigkeitsbedingungen (3.25) und (3.26) folgendermaßen in Form eines verallgemeinerten hermiteschen Eigenwertproblems schreiben:

$$\begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}_{11} & \underline{\underline{H}}_{12} & \underline{c}_1^{\mu\dagger} & \underline{c}_2^{\mu\dagger} \\ \underline{\underline{H}}_{12}^{\mu\dagger} & \underline{\underline{H}}_{22} & \underline{c}_1^\mu & \underline{c}_2^\mu \\ \underline{c}_1^\mu & \underline{c}_2^\mu & \underline{0} & \underline{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v \\ A^\mu \\ \alpha^\mu \\ \beta^\mu \end{pmatrix} = E_{n, \vec{k}} \begin{pmatrix} \underline{\underline{\Omega}}_{11} & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{\underline{\Omega}}_{22} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v \\ A^\mu \\ \alpha^\mu \\ \beta^\mu \end{pmatrix}, \quad (3.55)$$

oder korrekter

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}_{11} & \underline{\underline{H}}_{12} & \underline{c}_1^\dagger & \underline{c}_2^\dagger \\ \underline{\underline{H}}_{12}^{\dagger} & \underline{\underline{H}}_{22} & \underline{c}_1 & \underline{c}_2 \\ \underline{c}_1 & \underline{c}_2 & \underline{0} & \underline{0} \end{pmatrix}}_{=: \underline{\underline{H}}_{\vec{k}}} \underbrace{\begin{pmatrix} v \\ A \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix}}_{=: \underline{x}_{n, \vec{k}}} = E_{n, \vec{k}} \underbrace{\begin{pmatrix} \underline{\underline{\Omega}}_{11} & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{\underline{\Omega}}_{22} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} \end{pmatrix}}_{=: \underline{\underline{S}}_{\vec{k}}} \begin{pmatrix} v \\ A \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (3.56)$$

wobei man sich die Matrizen $\underline{\underline{H}}_{12}$, $\underline{\underline{H}}_{22}$, \underline{c}_1 , \underline{c}_2 und $\underline{\underline{\Omega}}_{22}$ als

$$\underline{\underline{H}}_{12} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}_{12}^1 & \underline{\underline{H}}_{12}^2 & \underline{\underline{H}}_{12}^3 & \underline{\underline{H}}_{12}^4 \end{pmatrix}$$

und entsprechend für die vier Basisatome aufgeblockt vorzustellen hat. Mit den eingeführten Abkürzungen lautet das Eigenwertproblem noch kompakter

$$\underline{\underline{H}}_{\vec{k}} x_{n,\vec{k}} = E_{n,\vec{k}} \underline{\underline{S}}_{\vec{k}} x_{n,\vec{k}}. \quad (3.57)$$

Führt man—wie in dieser Arbeit geschehen— eine “warped-muffin-tin”-Rechnung durch, d.h. nimmt man in der Entwicklung des Einteilchenpotentials nur den sphärisch-symmetrischen Term mit, so verschwinden die Nebendiagonalmatrizen $\underline{\underline{H}}_{12}^{\mu}$, wie man an (3.48) abliest.

Nach Lösung der Eigenwertprobleme wurden mit von Bross zur Verfügung gestellten Routinen des weiteren Fermi-Energie und mittels des Hellman-Feynman-Theorems die Energiegradienten $\text{grad}_{\vec{k}} E_{n,\vec{k}}$ bestimmt. Beide werden im Selbstkonsistenzzyklus sowie der Berechnung von Impulsdichten und Compton-Profilen benötigt.

Kapitel 4

Der Selbstkonsistenzzyklus

Mit der bestimmten Wellenfunktion berechnet man jetzt über die Ladungsdichte (Abschnitt 4.1) wiederum das Potential (Abschnitt 4.2), vergleicht mit dem Eingangspotential und mischt das erhaltene Potential mit dem Ergebnis früherer Zyklen so lange, bis das gefundene Potential im Rahmen der Rechengenauigkeit selbstkonsistent ist (Abschnitt 4.3).

4.1 Elektronische Ladungsdichte

Die Berechnung der spinentarteten Ladungsdichte erfolgt nun nach

$$n(\vec{r}) = \frac{2V_c}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\text{1.BZ}} \theta(E_F - E_{n,\vec{k}}) |\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2 d^3k, \quad (4.1)$$

worin E_F die Fermi-Energie bezeichnet. In der Praxis kann man natürlich nur eine Summe über ein endliches \vec{k} -Raster auswerten:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_{n,\vec{k}} |\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2 f_{n,\vec{k}}, \quad (4.2)$$

mit

$$f_{n,\vec{k}} = \frac{N_{\text{rast}} V_c}{(2\pi)^3} \int_{V_{\vec{k}}} \theta(E_F - E_{n,\vec{k}'}) d^3k'. \quad (4.3)$$

Setzt man nun den Ausdruck (3.30) für die Wellenfunktion

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{m}\in\mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|) \chi_{n\vec{k}}^{\mu,\vec{m}}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)$$

ein, so hat es sich für die weiteren Rechnungen als zweckmäßig erwiesen, die Ladungsdichte in einen ausschließlich von den ebenen Wellen im Ansatz herrührenden und einen gemischten restlichen Term aufzuteilen:

$$n(\vec{r}) = \rho_I(\vec{r}) + \rho_{\text{II}}(\vec{r}), \quad (4.4)$$

mit

$$\rho_I(\vec{r}) = 2 \sum_{n,\vec{k}} f_{n,\vec{k}} \sum_{\substack{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'|\leq Q}} v(n\vec{k}, \vec{K}')^* v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{r}} \quad (4.5)$$

und

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{II}}(\vec{r}) &= \\
&= 2 \sum_{n, \vec{k}} f_{n, \vec{k}} \left\{ \sum_{|\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}')^* e^{-i(\vec{k} + \vec{K}') \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|) \chi_{n\vec{k}}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu) + \right. \\
&\quad \left. + \text{c.c.} + \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \theta(r_{\text{apw}}^\nu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\nu|) |\chi_{n\vec{k}}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)|^2 \right\} \quad (4.6) \\
&=: \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|) (\rho_{\text{II},1}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r}) + \rho_{\text{II},2}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r})) \\
&=: \rho_{\text{II},1}(\vec{r}) + \rho_{\text{II},2}(\vec{r}),
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{II},1}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r}) &= \quad (4.7) \\
&= 2 \sum_{n, \vec{k}} f_{n, \vec{k}} \left\{ \sum_{|\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}')^* e^{-i(\vec{k} + \vec{K}') \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|) \chi_{n\vec{k}}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu) + \text{c.c.} \right\} \\
\rho_{\text{II},2}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r}) &= 2 \sum_{n, \vec{k}} f_{n, \vec{k}} |\chi_{n\vec{k}}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)|^2 \quad (4.8)
\end{aligned}$$

Um das Eigenwertproblem (3.57) möglichst selten lösen zu müssen, macht man Gebrauch von der Symmetrie:

$$\rho_{\text{I}}(\vec{r}) = 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} \sum_{\underline{\alpha}^\sigma \in S_{\vec{k}}} f_{n, \underline{\alpha}^\sigma \vec{k}} \sum_{\substack{|\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q \\ |\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q}} v(n\underline{\alpha}^\sigma \vec{k}, \vec{K}')^* v(n\underline{\alpha}^\sigma \vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{r}}; \quad (4.9)$$

die Menge $S_{\vec{k}}$ umfasst dabei alle die zu einem speziellen \vec{k} des irreduziblen Keils gehörigen Symmetrieeoperationen, die bei Anwendung auf diesen ein Element des zugrunde liegenden \vec{k} -Rasters der Brillouin-Zone ergeben. $N_{\vec{k}}$ bezeichne die Mächtigkeiten dieser Mengen. Unter Ausnutzung von $f_{n, \underline{\alpha}^\sigma \vec{k}} = f_{n, \vec{k}}$ und

$$v(n\underline{\alpha}^\sigma \vec{k}, \underline{\alpha}^\sigma \vec{K}) = v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{-i\vec{t}_\sigma \cdot \underline{\alpha}^\sigma (\vec{k} + \vec{K})}, \quad (4.10)$$

was aus der Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion

$$\psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n, \underline{\alpha}^\sigma \vec{k}}(\underline{\alpha}^\sigma \vec{r} + \vec{t}_\sigma) \quad (4.11)$$

folgt, gewinnt man daraus

$$\rho_{\text{I}}(\vec{r}) = 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} f_{n, \vec{k}} \sum_{\underline{\alpha}^\sigma \in S_{\vec{k}}} \sum_{\substack{|\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q \\ |\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q}} v(n\vec{k}, \vec{K}')^* v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\underline{\alpha}^\sigma (\vec{K} - \vec{K}') \cdot (\vec{r} - \vec{t}_\sigma)}. \quad (4.12)$$

Aus weiter unten zu verstehenden Gründen berechnen wir die dazugehörigen Formfaktoren, d.h. die Fourierkoeffizienten

$$\tilde{\rho}_{\text{I}}(\vec{K}_{\text{FOUR}}) = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} \rho_{\text{I}}(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_{\text{FOUR}} \cdot \vec{r}} d^3 r. \quad (4.13)$$

Einsetzen ergibt

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_I(\vec{K}_{\text{FOUR}}) &= \\ &= 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} f_{n,\vec{k}} \sum_{\substack{\underline{\alpha}^\sigma \in S_{\vec{k}} \\ |\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} \sum_{\substack{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} v(n\vec{k}, \vec{K}')^* v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{-i\vec{t}_\sigma \cdot \underline{\alpha}^\sigma (\vec{K}' - \vec{K})} \delta_{\underline{\alpha}^\sigma (\vec{K}' - \vec{K}), \vec{K}_{\text{FOUR}}} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Um den numerisch lästigen Exponentialfaktor $e^{-i\vec{t}_\sigma \cdot \underline{\alpha}^\sigma (\vec{K}' - \vec{K})}$ loszuwerden, beschränken wir uns im weiteren, wie schon in Kapitel 2 erwähnt, auf die Untergruppe D_{3d} , in der in Standardlage alle Symmetrieoperationen Punktoperationen sind, d.h.

$$\vec{t}_\sigma = 0 \quad \forall \quad \sigma \in \{\sigma | \underline{\alpha}^\sigma \in D_{3d}\}.$$

Da der zugehörige Keil gerade doppelt so groß ist wie der irreduzible bezeichnen wir ihn suggestiv mit 2_{IRRED} . Damit haben sich auch die Mengen $S_{\vec{k}}$ reduziert, und die dazugehörigen Mächtigkeiten $N_{\vec{k}}$ verringert. Damit gilt

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_I(\vec{K}_{\text{FOUR}}) &= \\ &= 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \in 2_{\text{IRRED}}} f_{n,\vec{k}} \sum_{\substack{\underline{\alpha}^\sigma \in S_{\vec{k}} \\ |\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} \sum_{\substack{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} v(n\vec{k}, \vec{K}')^* v(n\vec{k}, \vec{K}) \delta_{\underline{\alpha}^\sigma (\vec{K}' - \vec{K}), \vec{K}_{\text{FOUR}}} = \\ &= 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \in 2_{\text{IRRED}}} f_{n,\vec{k}} \sum_{\substack{\underline{\alpha} \in D_{3d} \\ |\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} \sum_{\substack{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} v(n\vec{k}, \vec{K}')^* v(n\vec{k}, \vec{K}) \frac{N_{\vec{k}}}{N_{\text{Stern}}} \sum_{\text{star}(\vec{K}_{\text{FOUR}})} \delta_{\underline{\alpha} (\vec{K}' - \vec{K}), \vec{K}_{\text{FOUR}}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$= 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \in 2_{\text{IRRED}}} f_{n,\vec{k}} N_{\vec{k}} \sum_{\substack{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} v(n\vec{k}, \vec{K}')^* v(n\vec{k}, \vec{K}) \delta_{(\vec{K}' - \vec{K}), \vec{K}_{\text{FOUR}}}, \quad (4.16)$$

wobei in der Summe $\sum_{\text{star}(\vec{K}_{\text{FOUR}})}$ die Matrizen $\underline{\alpha}$ so ausgewählt werden, dass sie den Stern des Vektors \vec{K}_{FOUR} in D_{3d} erzeugen. Man sieht auch

$$\tilde{\rho}_I(\underline{\alpha}^\sigma \vec{K}_{\text{FOUR}}) = \tilde{\rho}_I(\vec{K}_{\text{FOUR}}) \quad \text{und} \quad \tilde{\rho}_{I,n\vec{k}}(\underline{\alpha}^\sigma \vec{K}_{\text{FOUR}}) = \tilde{\rho}_{I,n\vec{k}}(\vec{K}_{\text{FOUR}}) \quad \forall \quad \underline{\alpha}^\sigma \in D_{3d} \quad (4.17)$$

mit der aus (4.15) motivierten Definition

$$\tilde{\rho}_{I,n\vec{k}}(\vec{K}_{\text{FOUR}}) := 2 f_{n,\vec{k}} N_{\vec{k}} \sum_{\substack{|\vec{k}+\vec{K}| \leq Q \\ |\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q}} v(n\vec{k}, \vec{K}')^* v(n\vec{k}, \vec{K}) \sum_{\text{star}(\vec{K}_{\text{FOUR}})} \delta_{\underline{\alpha} (\vec{K}' - \vec{K}), \vec{K}_{\text{FOUR}}}. \quad (4.18)$$

Die elektronische Ladungsdichte der ebenen Wellen im Ortsraum lautet damit

$$\rho_I(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}_{\text{FOUR}}} \sum_n \sum_{\vec{k} \in 2_{\text{IRRED}}} \frac{1}{N_{\text{Stern}}} \tilde{\rho}_{I,n\vec{k}}(\vec{K}_{\text{FOUR}}) e^{i\vec{K}_{\text{FOUR}} \cdot \vec{r}} \quad (4.19)$$

$$= \sum_n \sum_{\vec{k} \in 2_{\text{IRRED}}} \sum_{\vec{K}_{\text{FOUR}} \in 2_{\text{IRRED}}} \tilde{\rho}_{I,n\vec{k}}(\vec{K}_{\text{FOUR}}) \frac{1}{N_{\text{Stern}}} \sum_{\text{star}(\vec{K}_{\text{FOUR}})} e^{i\vec{K}_{\text{FOUR}} \cdot \vec{r}}, \quad (4.20)$$

oder kürzer

$$\rho_I(\vec{r}) = \sum_n \sum_{\vec{k} \in 2_{\text{IRRED}}} \sum_{\vec{K}_{\text{FOUR}} \in 2_{\text{IRRED}}} \tilde{\rho}_{I,n\vec{k}}(\vec{K}_{\text{FOUR}}) S_{D_{3d}}(\vec{K}_{\text{FOUR}}) \quad (4.21)$$

unter Einführung symmetrisierter ebener Wellen

$$S_{D_{3d}}(\vec{K}_{\text{FOUR}}) := \frac{1}{N_{\text{Stern}}} \sum_{\text{star}(\vec{K}_{\text{FOUR}})} e^{i\vec{K}_{\text{FOUR}} \cdot \vec{r}}. \quad (4.22)$$

Zur Berechnung von $\rho_I(\vec{r})$ müssen wir demnach nur die Beiträge der Fourier-Koeffizienten $\tilde{\rho}_{I,n\vec{k}}(\vec{K}_{\text{FOUR}})$ mit Vektoren \vec{K}_{FOUR} aus dem doppelten irreduziblen Keil kennen, diese mit den zugehörigen symmetrisierten Wellen multiplizieren und über die Zustände summieren. Unter Ausnutzung von (4.11) gilt entsprechend

$$\begin{aligned} \rho_{\text{II},1}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|) \rho_{\text{II},1}^{\mu,\vec{m}}(\vec{r}) =: \\ &=: \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|) \sum_{n,\vec{k}} f_{n,\vec{k}} \rho_{\text{II},1;n\vec{k}}^{\mu,\vec{m}}(\vec{r}) = \\ &= 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \in 2\text{IRRED}} f_{n,\vec{k}} \sum_{\underline{\alpha}^\sigma \in \mathcal{S}_{\vec{k}}} \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \rho_{\text{II},1;n\vec{k}}^{\mu,\vec{m}}((\underline{\alpha}^\sigma)^{-1} \vec{r}), \end{aligned}$$

und wenn wir uns nur für ein \vec{r} mit $|\vec{r} - \vec{R}_0^{\mu_0}| < r_{\text{apw}}^{\mu_0}$ interessieren, muss für eine nichtverschwindende Heavyside-Funktion $\underline{\alpha}^\sigma \vec{R}_{\vec{m}}^\mu = \vec{R}_0^{\mu_0}$ sein, was uns schließlich

$$\begin{aligned} \rho_{\text{II},1}^{\mu,\vec{0}}(\vec{r}) &= \\ &= 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \in 2\text{IRRED}} f_{n,\vec{k}} \sum_{\underline{\alpha}^\sigma \in \mathcal{S}_{\vec{k}}} \left\{ \sum_{|\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}')^* e^{-i\vec{K}' \cdot (\underline{\alpha}^\sigma)^{-1} \vec{R}^\mu} e^{-i(\vec{k} + \vec{K}') \cdot (\underline{\alpha}^\sigma)^{-1} (\vec{r} - \vec{R}^\mu)} \times \right. \\ &\times \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y} \left(((\underline{\alpha}^\sigma)^{-1} (\vec{r} - \vec{R}^\mu))^0 \right) \times \\ &\times \left. \left[\sum_{s=1}^{s_{\max}} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) R_{sl}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|) - \sum_{|\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}') e^{i\vec{K}' \cdot \vec{R}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu}((\vec{k} + \vec{K}')^0) j_l(|\vec{k} + \vec{K}'| |\vec{r} - \vec{R}^\mu|) \right] + \text{c.c.} \right\} \end{aligned} \quad (4.23)$$

liefert. Analog findet man

$$\begin{aligned} \rho_{\text{II},2}^{\mu,\vec{0}}(\vec{r}) &= 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \in 2\text{IRRED}} f_{n,\vec{k}} \sum_{\underline{\alpha}^\sigma \in \mathcal{S}_{\vec{k}}} \left| \chi_{n\vec{k}}^{\mu,\vec{0}} \left(((\underline{\alpha}^\sigma)^{-1} (\vec{r} - \vec{R}^\mu))^0 \right) \right|^2 = \\ &= 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \in 2\text{IRRED}} f_{n,\vec{k}} \sum_{\underline{\alpha}^\sigma \in \mathcal{S}_{\vec{k}}} \left| \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y} \left(((\underline{\alpha}^\sigma)^{-1} (\vec{r} - \vec{R}^\mu))^0 \right) \times \right. \\ &\times \left. \left[\sum_{s=1}^{s_{\max}} A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) R_{sl}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|) - \sum_{|\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}') e^{i\vec{K}' \cdot \vec{R}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu}((\vec{k} + \vec{K}')^0) j_l(|\vec{k} + \vec{K}'| |\vec{r} - \vec{R}^\mu|) \right] \right|^2. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Die $f_{n,\vec{k}}$ werden dabei so berechnet, dass man innerhalb der Parallelepipede $V_{\vec{k}}$ eine lineare Näherung für die Einteilchenenergien anwendet:

$$E_{n,\vec{k}'} \approx E_{n,\vec{k}} + (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \text{grad}_{\vec{k}'} E_{n,\vec{k}'} \Big|_{\vec{k}' = \vec{k}} \quad (4.25)$$

und den Integrationsraum geeignet parametrisiert:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \frac{t_1}{\text{MG}_1} \vec{b}_1 + \frac{t_2}{\text{MG}_2} \vec{b}_2 + \frac{t_3}{\text{MG}_3} \vec{b}_3, \quad -\frac{1}{2} \leq t_i \leq \frac{1}{2}. \quad (4.26)$$

Im Falle von Graphit empfiehlt es sich wegen der hexagonalen Symmetrie dabei $\text{MG}_1 = \text{MG}_2$ zu setzen. Zur Auswertung derartiger Integrale hat Bross FORTRAN-Routinen bereitgestellt. Besonders hinzuweisen ist noch auf die Tatsache, dass für diese numerische Integration $f_{n,\underline{\underline{\alpha}}\vec{k}}$ nicht gleich $f_{n,\vec{k}}$ ist, da in dem Integral

$$f_{n,\underline{\underline{\alpha}}\vec{k}} \approx \frac{N_{\text{rast}} V_{\text{c}}}{(2\pi)^3} \int_{V_{\underline{\underline{\alpha}}\vec{k}}} \theta(E_{\text{F}} - E_{n,\vec{k}} + (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \underline{\underline{\alpha}}^{-1} \text{grad}_{\vec{k}'} E_{n,\vec{k}'} \Big|_{\vec{k}'=\vec{k}}) d^3 k'$$

die Orientierung des Energiegradienten in Bezug auf das Parallelepiped für den Integralwert von Bedeutung ist (siehe auch Abbildung 6.1 und den erläuternden Text dazu)

4.2 Effektives Einteilchenpotential

4.2.1 Elektrostatisches Potential

Unmittelbar einsichtig ist

$$V_{\text{stat}}(\vec{r}) = e^2 \int_{\text{MB}} \frac{\rho(\vec{r}') d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = e^2 \int_{V_{\text{c}}} \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \frac{\rho(\vec{r}') d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_{\vec{m}}|}, \quad (4.27)$$

wobei ρ jetzt die gesamte Ladungsdichte bezeichnet; es gilt demnach:

$$\rho(\vec{r}) = - \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} Z^{\mu} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}) + n(\vec{r}), \quad (4.28)$$

mit

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \rho_{\text{I}}(\vec{r}) + \rho_{\text{II}}(\vec{r}) = \\ &= \underbrace{\tilde{\rho}_{\text{I}}(\vec{0})}_{=: \tilde{\rho}_0} + \sum_{\vec{K} \neq \vec{0}} \tilde{\rho}_{\text{I}}(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} + \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta(r_{\text{apw}}^{\mu} - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}|) \rho_{\text{II}}^{\mu}(\vec{r}). \end{aligned}$$

Entwickeln wir die augmentierte Dichte nach Gitterharmonischen

$$\begin{aligned} \rho_{\text{II}}^{\mu}(\vec{r}) &= \sum_{l\nu} \mathcal{W}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})^0 \right) \rho_{\text{II},l\nu}^{\mu}(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}|) \\ &= \rho_{\text{II},01}^{\mu}(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}|) + \sum_{l>0} \sum_{\nu} \mathcal{W}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})^0 \right) \rho_{\text{II},l\nu}^{\mu}(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}|), \end{aligned} \quad (4.29)$$

so kann man die Gesamtladungsdichte der Wigner-Seitz-Zelle in die vier folgenden im Integral jeweils elektrisch neutralen Anteile zerlegen:

$$\rho(\vec{r}) = - \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \left[(Z^{\mu} - \tilde{Z}^{\mu}) \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}) - \tilde{\rho}_0^{\mu} \right] + \quad (4.30)$$

$$+ \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \left[\theta \left(r_{\text{apw}}^{\mu} - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}| \right) \rho_{\text{II},01}^{\mu} (|\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|) - \tilde{Z}^{\mu} \delta(\vec{r} - \vec{R}^{\mu}) \right] + \quad (4.31)$$

$$+ \sum_{\vec{K} \neq \vec{0}} \tilde{\rho}_1(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} + \quad (4.32)$$

$$+ \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^{\mu} - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}| \right) \sum_{l>0} \sum_{\nu} \mathcal{W}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})^0 \right) \rho_{\text{II},l\nu}^{\mu} (|\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|) \quad (4.33)$$

$$=: A_1(\vec{r}) + A_2(\vec{r}) + A_3(\vec{r}) + A_4(\vec{r}). \quad (4.34)$$

Die Koeffizienten $\rho_{\text{II},l\nu}^{\mu} (|\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|)$ kann man dabei durch eine besondere Gauß-Legendre-Quadratur gewinnen, die wir auch später zur Gewinnung des sphärisch gemittelten Austausch- und Korrelationspotentials gebrauchen werden (Abschnitt 4.2.2). \tilde{Z}^{μ} ist hier der Anteil der Kernladung, der den sphärischen Anteil von $\rho_{\text{II}}^{\mu}(\vec{r})$ kompensiert:

$$\tilde{Z}^{\mu} = 4\pi \int_0^{r_{\text{apw}}^{\mu}} \rho_{\text{II},01}^{\mu}(r) r^2 dr, \quad (4.35)$$

woraus sich der Mittelwert des Anteils der ebenen Wellen $\tilde{\rho}_0$ so aufteilen lässt

$$\sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \tilde{\rho}_0^{\mu} = \tilde{\rho}_0, \quad (4.36)$$

dass er die Restladung $Z^{\mu} - \tilde{Z}^{\mu}$ kompensiert:

$$V_c \tilde{\rho}_0^{\mu} = Z^{\mu} - \tilde{Z}^{\mu}. \quad (4.37)$$

Entsprechend dieser Aufteilung kann man nun durch Einsetzen in (4.27) vier zugehörige Potentialanteile berechnen und –wie in Abschnitt 3.2 erwähnt– die Fourier-Koeffizienten. Das radiale Verhalten des Anteils $A_4(\vec{r})$ liest man an $P_{n\vec{k},l\nu}^{\mu}(r)$ ab; für kleine Werte von r haben wir einen Anstieg mit r^l ($l = 2$ für die erste Gitterharmonische), bei $r = r_{\text{apw}}^{\mu}$ verschwindet $\rho_{\text{II},l\nu}^{\mu} (|\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|)$ mit waagerechter Tangente. Man macht demnach einen nur geringen Fehler, wenn man den Beitrag $A_4(\vec{r})$ vernachlässigt ([SB89], [Feh92]).

Das Ewald-Potential

Den Anteil der in die homogen verteilte Ladungsdichte $\tilde{\rho}_0^{\mu}$ eingebetteten Restladungen der Atomkerne liefert das Ewald-Verfahren ([Ewa24]), wobei man sich so viele Gitter mit homogenem Ladungshintergrund zu denken hat, wie Basisatome vorhanden sind. Aus den bekannten Ewald-Koeffizienten wird dann eine Matrix mit Komponenten $\beta_{LM}^{\mu\nu}$, die die Entwicklung des Gitterpotentials ν vom Atom μ aus betrachtet angibt. Näheres hierzu findet sich in Anhang A.2.1. Den Potentialbeitrag gewinnt man durch Addition einer speziellen Lösung der inhomogenen und der allgemeinen Lösung der allgemeinen Poisson-Gleichung (siehe z.B. [Jac75]), er lautet auf ein Basisatom bezogen:

$$V_1(\vec{r}) = -e^2 V_c \sum_{\nu=1}^{N_{\text{Bas}}} \tilde{\rho}_0^{\nu} \left\{ \frac{\delta_{\mu\nu}}{|\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|} + \frac{2\pi}{3V_c} |\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|^2 + \sum_{l\nu} \beta_{LM}^{\mu\nu} |\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|^l \mathcal{W}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})^0 \right) \right\}, \quad (4.38)$$

μ beliebig.

Im Fourier-Raum ist die Lösung der Poisson-Gleichung sehr viel einfacher anzugeben; aus der transformierten Gleichung liest man direkt die Koeffizienten

$$V_1(\vec{K}) = -\frac{4\pi e^2}{|\vec{K}|^2} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \tilde{\rho}_0^\mu e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}^\mu} \quad \forall \quad \vec{K} \neq \vec{0} \quad (4.39)$$

ab. $V_1(\vec{0})$ ist dabei unbestimmt, wir setzen ihn gleich Null.

In der "warped-muffin-tin"-Näherung müssen wir die asphärischen Beiträge wieder herauschälen:

$$V_1^{\text{WMT}}(\vec{K}) = V_1(\vec{K}) + e^2 V_c \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \frac{1}{V_c} \int_{K^\mu} d^3 e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{Bas}}} \tilde{\rho}_0^\nu \sum_{l>0} \sum_{\mu} \beta_{LM}^{\mu\nu} |\vec{r}-\vec{R}^\mu|^l \mathcal{W}_{l\nu} \left((\vec{r}-\vec{R}_m^\mu)^0 \right). \quad (4.40)$$

Mit Hilfe der Identitäten

$$\int_{S^2} e^{-i\vec{K}\cdot(\vec{r}-\vec{R}^\mu)} \mathcal{W}_{l\nu} \left((\vec{r}-\vec{R}_m^\mu)^0 \right) d\omega = 4\pi (-i)^l j_l(|\vec{K}|(|\vec{r}-\vec{R}^\mu|)) \mathcal{W}_{l\nu}(\vec{K}^0) \quad (4.41)$$

(siehe z.B. [AS65], Nr. 10.1.14) und

$$\int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} r^{l+2} j_l(|\vec{K}|r) dr = (r_{\text{apw}}^\mu)^{l+2} j_{l+1}(|\vec{K}|r_{\text{apw}}^\mu) \quad (\text{siehe z.B. [AS65], Nr. 10.1.23}) \quad (4.42)$$

folgt

$$V_1^{\text{WMT}} = V_1(\vec{K}) + \frac{4\pi e^2}{|\vec{K}|} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}^\mu} \sum_{l>0} \sum_{\nu} (-i)^L \mathcal{W}_{l\nu}(\vec{K}^0) (r_{\text{apw}}^\mu)^{l+2} j_{l+1}(|\vec{K}|r_{\text{apw}}^\mu) \sum_{\nu=1}^{N_{\text{Bas}}} \tilde{\rho}_0^\nu \beta_{LM}^{\mu\nu}, \quad (4.43)$$

wieder mit $V_1^{\text{WMT}}(\vec{0}) = 0$.

Der Potentialanteil der sphärisch symmetrischen Ladungsdichte

$A_2(\vec{r})$ eingesetzt in (4.27) schreibt sich:

$$V_2(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r}-\vec{R}_m^\mu| \right) e^2 \left\{ \int_{K^\mu} \frac{\rho_{\text{II},01}^\mu(r') dr'}{|\vec{r}-\vec{R}^\mu-\vec{r}'|} - \frac{\tilde{Z}^\mu}{|\vec{r}-\vec{R}^\mu|} \right\}, \quad (4.44)$$

wenn das gestrichene Koordinatensystem seinen Ursprung im Mittelpunkt der Kugel K^μ hat. Mit der Entwicklung

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}^\mu-\vec{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \frac{r'^l}{r_{>}^{l+1}} \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r}-\vec{R}^\mu)^0 \right) \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}'^0)$$

kann man unter Benutzung der Orthogonalitätsrelation der reellen Kugelflächenfunktionen (siehe Anhang) die Winkelintegration ausführen:

$$\begin{aligned} \int_{K^\mu} \frac{\rho_{\text{II},01}^\mu(r') dr'}{|\vec{r}-\vec{R}^\mu-\vec{r}'|} &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r}-\vec{R}^\mu)^0 \right) \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} \frac{r'^l}{r_{>}^{l+1}} \rho_{\text{II},01}^\mu(r') r'^2 dr' \underbrace{\int_{S^2} \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}'^0) d\omega'}_{4\pi\delta_{l0}\delta_{\nu 1}} = \\ &= 4\pi \left\{ \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}^\mu|} \int_0^{|\vec{r}-\vec{R}^\mu|} r'^2 \rho_{\text{II},01}^\mu(r') dr' + \int_{|\vec{r}-\vec{R}^\mu|}^{r_{\text{apw}}^\mu} r' \rho_{\text{II},01}^\mu(r') dr' \right\}, \end{aligned}$$

also insgesamt

$$\begin{aligned}
V_2(\vec{r}) &= \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_m^\mu| \right) \times \\
&\times e^2 \left[\underbrace{4\pi \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}^\mu|} \int_0^{|\vec{r} - \vec{R}^\mu|} r'^2 \rho_{\text{II},01}^\mu(r') dr' + \int_{|\vec{r} - \vec{R}^\mu|}^{r_{\text{apw}}^\mu} r' \rho_{\text{II},01}^\mu(r') dr' \right)}_{=: V_2^\mu(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|)} - \frac{\tilde{Z}^\mu}{|\vec{r} - \vec{R}^\mu|} \right]. \quad (4.45)
\end{aligned}$$

Für die Fourier-Koeffizienten erhält man:

$$\begin{aligned}
V_2(\vec{K}) = V_2^{\text{wMT}}(\vec{K}) &= \frac{1}{V_c} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}^\mu} \int_{K^\mu} V_2^\mu(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|) e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{r} - \vec{R}^\mu)} d^3|\vec{r} - \vec{R}^\mu| = \\
&= \frac{4\pi}{V_c} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \begin{cases} \frac{e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}^\mu}}{|\vec{K}|} \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} V_2^\mu(r) \sin(Kr) r dr & \text{für } \vec{K} \neq \vec{0}, \\ \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} V_2^\mu(r) r^2 dr & \text{für } \vec{K} = \vec{0}. \end{cases} \quad (4.46)
\end{aligned}$$

Der Potentialanteil der ebenen Wellen

Wiederum aus der Fourier-transformierten Poisson-Gleichung liest man sofort ab:

$$V_3(\vec{r}) = 4\pi e^2 \sum_{\vec{K} \neq \vec{0}} \frac{\tilde{\rho}_1(\vec{K})}{|\vec{K}|^2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (4.47)$$

und

$$V_3(\vec{K}) = 4\pi e^2 \frac{\tilde{\rho}_1(\vec{K})}{|\vec{K}|^2}. \quad (4.48)$$

Um $V_3^{\text{wMT}}(\vec{K})$ zu erhalten, subtrahieren wir den über die APW-Kugeln analog der Fourier-Transformation integrierten Term (4.47) und addieren den entsprechend sphärisch-symmetrischen Anteil, den wir mit Hilfe einer Entwicklung der ebenen Wellen wie etwa in (3.11) mit

$$V_{3,01}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|) = 4\pi e^2 \sum_{\vec{K} \neq \vec{0}} \frac{\tilde{\rho}_1(\vec{K})}{|\vec{K}|^2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}^\mu} j_0(|\vec{K}| |\vec{r} - \vec{R}^\mu|) \quad (4.49)$$

angeben können. In Symbolen schreibt man ([BE87])

$$\begin{aligned}
V_3^{\text{WMT}}(\vec{K}) &= \\
&= V_3(\vec{K}) + \frac{1}{V_c} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}^\mu} \int_{\vec{K}^\mu} V_{3,01}^\mu(|\vec{r}-\vec{R}^\mu|) e^{-i\vec{K}\cdot(\vec{r}-\vec{R}^\mu)} d^3|\vec{r}-\vec{R}^\mu| - \\
&\quad - \frac{4\pi e^2}{V_c} \sum_{\vec{K}'\neq\vec{0}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{R}^\mu} \frac{\tilde{\rho}_1(\vec{K}')}{|\vec{K}'|^2} \int_{\vec{K}^\mu} e^{-i\vec{K}\cdot(\vec{r}-\vec{R}^\mu)} d^3|\vec{r}-\vec{R}^\mu| = \\
&= V_3(\vec{K}) + \frac{4\pi}{V_c} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}^\mu} \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} V_{3,01}^\mu(r) j_0(|\vec{K}-\vec{K}'|r) r^2 dr - \\
&\quad - \frac{(4\pi e)^2}{V_c} \sum_{\vec{K}'\neq\vec{0}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{R}^\mu} \frac{\tilde{\rho}_1(\vec{K}')}{|\vec{K}'|^2} \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} j_0(|\vec{K}-\vec{K}'|r) r^2 dr = \\
&= \frac{4\pi}{V_c |\vec{K}|} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}^\mu} \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} V_{3,01}^\mu(r) \sin(|\vec{K}|r) r dr + \\
&\quad + 4\pi e^2 \sum_{\vec{K}'\neq\vec{0}} \left\{ \delta_{\vec{K}\vec{K}'} - \frac{4\pi}{V_c |\vec{K}-\vec{K}'|} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} (r_{\text{apw}}^\mu)^2 e^{-i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{R}^\mu} j_1(|\vec{K}-\vec{K}'|r_{\text{apw}}^\mu) \right\} \frac{\tilde{\rho}_1(\vec{K}')}{|\vec{K}'|^2}.
\end{aligned} \tag{4.50}$$

4.2.2 Austausch- und Korrelationspotential

In der lokalen Näherung (“local density approximation”) der Dichtefunktionaltheorie ist das Austausch- und Korrelationspotential bekanntlich nur ein Funktional der Dichte an eben dem interessierenden Ort:

$$V_{\text{xc}}([n]; \vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n}(\vec{r}) \stackrel{\text{LDA}}{=} V_{\text{xc}}(n(\vec{r})). \tag{4.51}$$

Für diese Abhängigkeit wurde in dieser Arbeit der Ausdruck von Hedin und Lundqvist ([HL71]) verwendet:

$$V_{\text{xc}}(n(\vec{r})) = -\frac{2}{\pi\alpha} \left(\frac{1}{r_s} + \frac{B}{A} \log\left(1 + \frac{A}{r_s}\right) \right), \tag{4.52}$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}}, \tag{4.53}$$

$$\alpha = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 0.52106, \tag{4.54}$$

$$A = 21 \quad \text{und} \quad B = 0.7734. \tag{4.55}$$

Die Symmetrie ausnutzend erhalten wir für den zugehörigen Fourier-Koeffizienten

$$\begin{aligned}
V_{\text{xc}}(\vec{K}) &= \frac{1}{V_c} \int_{V_c} V_{\text{xc}}(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d^3r \approx \sum_{\vec{r} \in \text{WSZ}} V_{\text{xc}}(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} = \\
&= \sum_{\vec{r} \in 2\text{IRRED}} \sum_{\underline{\alpha} \in S_{\vec{r}}} V_{\text{xc}}(\underline{\alpha}\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\underline{\alpha}\vec{r}} = \sum_{\vec{r} \in 2\text{IRRED}} V_{\text{xc}}(\vec{r}) \sum_{\underline{\alpha} \in S_{\vec{r}}} e^{-i\underline{\alpha}^{-1}\vec{K}\cdot\vec{r}};
\end{aligned}$$

wenn wir noch

$$V_{\text{xc}}(\vec{K}) = \frac{1}{N_{\text{D}3\text{d}}} \sum_{\underline{\alpha} \in \text{D}3\text{d}} V_{\text{xc}}(\underline{\alpha}\vec{K})$$

berücksichtigen, schließlich

$$\begin{aligned} V_{\text{xc}}(\vec{K}) &= \frac{1}{N_{\text{D}3\text{d}}} \sum_{\vec{r} \in 2\text{IRRED}} V_{\text{xc}}(\vec{r}) \underbrace{\sum_{\underline{\alpha} \in S_{\vec{r}}} \sum_{\underline{\alpha} \in \text{D}3\text{d}} e^{-i\underline{\alpha}^{-1}\underline{\alpha}\vec{K}\cdot\vec{r}}}_{\sum_{\underline{\alpha} \in \text{D}3\text{d}} e^{-i\underline{\alpha}\vec{K}\cdot\vec{r}}} = \\ &= \sum_{\vec{r} \in 2\text{IRRED}} N_{S_{\vec{r}}} V_{\text{xc}}(\vec{r}) \frac{1}{N_{\text{D}3\text{d}}} \sum_{\underline{\alpha} \in \text{D}3\text{d}} e^{-i\underline{\alpha}\vec{K}\cdot\vec{r}}. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Mit dem nun bekanntem Fourier-Koeffizienten kann man auf gleiche Weise wie bei dem Potentialanteil der ebenen Wellen in 4.2.1 vorgehen und in “warped-muffin-tin”-Näherung schreiben:

$$\begin{aligned} V_{\text{xc}}^{\text{WMT}}(\vec{K}) &= \\ &= \frac{4\pi}{V_{\text{c}}|\vec{K}|} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}^{\mu}} \int_0^{r_{\text{apw}}^{\mu}} V_{\text{xc},01}^{\mu}(r) \sin(|\vec{K}|r) r \, dr + \\ &+ \sum_{\vec{K}' \neq \vec{0}} \left\{ \delta_{\vec{K}\vec{K}'} - \frac{4\pi}{V_{\text{c}}|\vec{K} - \vec{K}'|} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} (r_{\text{apw}}^{\mu})^2 e^{-i(\vec{K} - \vec{K}')\cdot\vec{R}^{\mu}} j_1(|\vec{K} - \vec{K}'|r_{\text{apw}}^{\mu}) \right\} V_{\text{xc}}(\vec{K}') \end{aligned} \quad (4.57)$$

$V_{\text{xc},01}^{\mu}$ stellt entsprechend den sphärisch-symmetrischen Anteil in der vom μ -ten Basisatom aus gesehenen Entwicklung von V_{xc} nach Kugelflächenfunktionen dar.

4.2.3 Praktische Berechnung der Fourier-Koeffizienten in “warped-muffin-tin”-Näherung

Außer dem Ewald-Anteil, für den ein analytischer Ausdruck in (4.43) vorliegt, fassen wir alle sphärischen Potentialbeiträge zusammen

$$V_{2,3,\text{xc};\text{sph}}^{\mu}(|\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|) := V_2^{\mu}(|\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|) + V_{3,01}^{\mu}(|\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|) + V_{\text{xc},01}^{\mu}(|\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|) \quad (4.58)$$

und führen die Integration über die MAPW-Kugeln durch Spline-Integration aus:

$$V_{2,3,\text{xc};\text{sph}}^{\mu}(|\vec{K}|) = \frac{4\pi}{V_{\text{c}}|\vec{K}|} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}^{\mu}} \int_0^{r_{\text{apw}}^{\mu}} V_{2,3,\text{xc}}^{\mu}(r) \sin(|\vec{K}|r) r \, dr. \quad (4.59)$$

Vorher muss allerdings durch sphärische Mittelung—wie schon in 4.2.1 erwähnt— $V_{\text{xc},01}^{\mu}(|\vec{r} - \vec{R}^{\mu}|)$ gewonnen werden. Dazu wurde eine numerische Methode von Bross angewandt, die darauf beruht, ausgezeichnete Richtungen zu finden, mittels derer der sphärische Mittelwert genügend genau berechnet werden kann:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\text{S}^2} f(\vartheta, \varphi) \, d\omega = \sum_i^N g_i f(\vartheta_i, \varphi_i). \quad (4.60)$$

Näheres hierzu findet sich in Anhang A.2.2.

Bleiben noch die Integrationen der Anteile der ebenen Wellen und des Austausch- und Korrelationspotentials über das Gebiet I. Mit Symmetrieausnützung haben wir

$$\begin{aligned}
V_{3,\text{out}}(\vec{K}) &= \\
&= 4\pi e^2 \sum_{\vec{K}_F \in 2\text{IRRED}} \frac{\tilde{\rho}_1(\vec{K}_F)}{|\vec{K}_F|^2} \frac{1}{N_{\text{Stern}}} \sum_{\text{star}(\vec{K}_F)} \left\{ \delta_{\vec{K}, \underline{\alpha}\vec{K}_F} - \frac{4\pi}{V_c |\underline{\alpha}\vec{K}_F - \vec{K}|^3} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{i(\underline{\alpha}\vec{K}_F - \vec{K}) \cdot \vec{R}^\mu} \right. \\
&\quad \times \left[\sin(|\underline{\alpha}\vec{K}_F - \vec{K}| r_{\text{apw}}^\mu) - |\underline{\alpha}\vec{K}_F - \vec{K}| r_{\text{apw}}^\mu \cos(|\underline{\alpha}\vec{K}_F - \vec{K}| r_{\text{apw}}^\mu) \right] \Big\}, \tag{4.61}
\end{aligned}$$

beziehungsweise

$$\begin{aligned}
V_{\text{xc},\text{out}}(\vec{K}) &= \\
&= \sum_{\vec{K}_F \in 2\text{IRRED}} V_{\text{xc}}(\vec{K}_F) \frac{1}{N_{\text{Stern}}} \sum_{\text{star}(\vec{K}_F)} \left\{ \delta_{\vec{K}, \underline{\alpha}\vec{K}_F} - \frac{4\pi}{V_c |\underline{\alpha}\vec{K}_F - \vec{K}|^3} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{i(\underline{\alpha}\vec{K}_F - \vec{K}) \cdot \vec{R}^\mu} \right. \\
&\quad \times \left[\sin(|\underline{\alpha}\vec{K}_F - \vec{K}| r_{\text{apw}}^\mu) - |\underline{\alpha}\vec{K}_F - \vec{K}| r_{\text{apw}}^\mu \cos(|\underline{\alpha}\vec{K}_F - \vec{K}| r_{\text{apw}}^\mu) \right] \Big\}, \tag{4.62}
\end{aligned}$$

wobei wir noch $j_1(z) = \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z}$ eingesetzt haben.

4.3 Durchführung des Zyklusses

Ein geeignetes Startpotential, das durch Überlagerung atomarer Kohlenstofforbitale gewonnen wurde, wurde in Form von Fourier-Koeffizienten in den MAPW-Code eingespeist. Nach Lösung des Eigenwertproblems, Berechnung von Ladungsdichte und neuem Potential wurden die neuen und alten Koeffizienten anhand der mittleren quadratischen Abweichung

$$s = \sqrt{\frac{1}{N_{\text{Fou}} - 1} \sum_{\vec{K} \in \text{IRRED}, |\vec{K}| \leq K_{\text{max}}} (V_{n+1}(\vec{K}) - V_n(\vec{K}))^2} \tag{4.63}$$

verglichen. N_{Fou} steht für die Anzahl der mitgenommenen Koeffizienten des Potentials. Die neuen Input-Koeffizienten gewinnt man dabei, indem man den Output aus der letzten und vorletzten Iteration mit verschiedenen Verhältnissen mischt:

$$V_{n,\text{in}}(\vec{K}) = \alpha V_{n-1}(\vec{K}) + (1 - \alpha) V_{n-2}(\vec{K}) \quad \forall \quad \vec{K} \in \text{IRRED}, |\vec{K}| \leq K_{\text{max}}. \tag{4.64}$$

Es erweist sich als günstig, für α die Werte 0, 0.33 und 0.67 einzusetzen, die drei Abweichungen zu berechnen, den drei Punkten $(0; s(0))$, $(0.33; s(0.33))$ und $(0.67; s(0.67))$ ein Polynom zweiten Grades anzupassen und mit dem prognostizierten minimalen Mischungsverhältnis eine weitere Rechnung anzuschliessen. Dabei können die ersten drei Rechnungen parallel laufen. Gelegentlich erweist es sich für die Beschleunigung der Konvergenz als notwendig, den letzten Output anstatt mit dem vorletzten Output mit dem letzten Input zu mischen. Die Iteration wird abgebrochen, so bald s eine Größenordnung von 10^{-10} erreicht.

Kapitel 5

Die Gesamtenergie in der Wigner-Seitz-Zelle

Zum Vergleich mit dem Experiment eignet sich beispielsweise die Abhängigkeit der Gesamtenergie von den Gitterkonstanten a und c . Nach dem Hamiltonschen Prinzip stellen sich diese so ein, dass die Energie ein Minimum einnimmt. Die aufgrund der elektromagnetischen Wechselwirkung pro Elementarzelle vorhandene Gesamtenergie (abgesehen von der Nullpunktsenergie) ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{tot}} = & \frac{2V_c}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\text{1.B.Z.}} \theta(E_F - E_{n,\vec{k}}) E_{n,\vec{k}} d^3k - \int_{V_c} \int_{\text{MB}} \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \\
 & + \int_{V_c} n(\vec{r}) [\epsilon_{\text{xc}}(\vec{r}) - \mu_{\text{xc}}(\vec{r})] d^3r + \frac{e^2}{2} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \sum_{(\vec{m}';\mu') \neq (\vec{0};\mu)} \frac{Z^\mu Z^{\mu'}}{|\vec{R}^\mu - \vec{R}_{\vec{m}'}^{\mu'}|}.
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Numerisch ist dieser Ausdruck schwierig zu behandeln, da in ihm der zweite und vierte Term große Beiträge liefern, die sich nahezu auslöschen. Mit Hilfe des Coulomb-Potentials

$$V_{\text{Coul}}(\vec{r}) = -2 \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \frac{Z^\mu}{|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|} + 2 \int_{\text{MB}} \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \tag{5.2}$$

kann man, um die Coulomb-Singularität zu heben, bilden:

$$V_{\text{Coul}}(\vec{r}) + \frac{2Z^\mu}{|\vec{r} - \vec{R}^\mu|} = -2 \sum_{(\vec{m}';\mu') \neq (\vec{0};\mu)} \frac{Z^{\mu'}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}'}^{\mu'}|} + 2 \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}_{V_c}} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|} d^3r',$$

Im Limes $\vec{r} \rightarrow \vec{R}^\mu$ folgt

$$\sum_{(\vec{m}';\mu') \neq (\vec{0};\mu)} \frac{Z^{\mu'}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}'}^{\mu'}|} = -\frac{1}{2} \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{R}^\mu} \left[V_{\text{Coul}}(\vec{r}) + \frac{2Z^\mu}{|\vec{r} - \vec{R}^\mu|} \right] + \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}_{V_c}} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|} d^3r'.$$

Wenn man auch den Term der elektrostatischen Abstoßung der Elektronen durch das Coulomb-Potential ausdrückt:

$$\int_{V_c} \int_{\text{MB}} \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' = \frac{1}{2} \int_{V_c} V_{\text{Coul}}(\vec{r})n(\vec{r}) d^3r + \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} Z^\mu \int_{V_c} \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu|} d^3r,$$

ergibt sich für die Gesamtenergie

$$\begin{aligned}
E_{\text{tot}} &= \frac{2V_c}{(2\pi)^3} \sum_{n \text{ 1.B.Z.}} \int \theta(E_F - E_{n,\vec{k}}) E_{n,\vec{k}} d^3k - \frac{1}{2} \int_{V_c} V_{\text{Coul}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} Z^\mu \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{R}^\mu} \left[V_{\text{Coul}}(\vec{r}) + \frac{2Z^\mu}{|\vec{r} - \vec{R}^\mu|} \right] + \int_{V_c} n(\vec{r}) [\epsilon_{\text{xc}}(\vec{r}) - \mu_{\text{xc}}(\vec{r})] d^3r.
\end{aligned} \tag{5.3}$$

Zur Berechnung der Coulomb-Beiträge zur Gesamtenergie können jetzt die früher gewonnenen Ergebnisse verwendet werden. Zunächst sieht man, dass

$$\begin{aligned}
&\int_{V_c} V_{\text{Coul}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r = \\
&= \int_{V_c} V_{\text{Coul}}^{\text{WMT}}(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}) d^3r + \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \int_{K^\mu} [V_{\text{sph}}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|) - V_{\text{xc}}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|)] \rho_{\text{II},1}^{\mu,\vec{m}}(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|) d^3|\vec{r} - \vec{R}^\mu|;
\end{aligned} \tag{5.4}$$

dabei ist jetzt in $V_{\text{sph}}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|)$ der sphärische Beitrag des Ewald-Potentials enthalten. Aus (4.38) liest man ab:

$$V_{\text{sph}}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|) = V_{2,3,\text{xc};\text{sph}}^\mu(|\vec{r} - \vec{R}^\mu|) - e^2 V_c \sum_{\nu=1}^{N_{\text{Bas}}} \tilde{\rho}_0^\nu \left\{ \frac{\delta_{\mu\nu}}{|\vec{r} - \vec{R}^\mu|} + \frac{2\pi}{3V_c} |\vec{r} - \vec{R}^\mu|^2 + \beta_{01}^{\mu\nu} \right\}. \tag{5.5}$$

$V_{\text{Coul}}^{\text{WMT}}(\vec{r})$ liegt uns auf einen Ursprung bezogen nicht vor, wohl aber die Summe der entsprechenden Fourier-Koeffizienten

$$V_{\text{Coul}}^{\text{WMT}}(\vec{K}) = \sum_i V_i^{\text{WMT}}(\vec{K});$$

zusammen mit der Fourier-Reihe für $\rho_1(\vec{r})$ erhält man für den ersten Summanden in (5.4)

$$\int_{V_c} \sum_{\vec{K}', \vec{K}''} V_{\text{Coul}}^{\text{WMT}}(\vec{K}'') \tilde{\rho}_1(\vec{K}') e^{i(\vec{K}'' + \vec{K}') \cdot \vec{r}} d^3r = V_c \sum_{\vec{K}} \tilde{\rho}_1(\vec{K}) V_{\text{Coul}}^{\text{WMT}*}(\vec{K}).$$

Weiter erkennt man aus den Gleichungen (4.38), (4.45) und (4.49)

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{R}^\mu} \left[V_{\text{Coul}}(\vec{r}) + \frac{2Z^\mu}{|\vec{r} - \vec{R}^\mu|} \right] = -e^2 V_c \sum_{\nu=1}^{N_{\text{Bas}}} \tilde{\rho}_0^\nu \beta_{01}^{\mu\nu} + 4\pi e^2 \sum_{\vec{K} \neq \vec{0}} \frac{\tilde{\rho}_1(\vec{K})}{|\vec{K}|^2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}^\mu} + 4\pi e^2 \int_0^{r_{\text{äpw}}^\mu} r' \rho_{\text{II},01}^\mu(r') dr'. \tag{5.6}$$

Damit steht ein numerisch brauchbarer Ausdruck für die Gesamtenergie zur Verfügung, wobei Symmetrienausnutzung entsprechend früherer Integrationen erfolgt:

$$\begin{aligned}
E_{\text{tot}} = & \frac{2V_c}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\text{1.B.Z.}} \theta(E_F - E_{n,\vec{k}}) E_{n,\vec{k}} d^3k - \frac{V_c}{2} \sum_{\vec{K}} \tilde{\rho}_I(\vec{K}) V_{\text{Coul}}^{\text{WMT}*}(\vec{K}) - \\
& - 2\pi \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \int_{K^\mu} [V_{\text{sph}}^\mu(r) - V_{\text{xc}}^\mu(r)] \rho_{\text{II},1}^{\mu,\vec{m}}(r) r^2 dr + \frac{e^2 V_c}{2} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} Z^\mu \sum_{\nu=1}^{N_{\text{Bas}}} \tilde{\rho}_0^\nu \beta_{01}^{\mu\nu} - \\
& - 2\pi e^2 \sum_{\vec{K} \neq \vec{0}} \frac{\tilde{\rho}_I(\vec{K})}{|\vec{K}|^2} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} Z^\mu e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}^\mu} - 2\pi e^2 \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} Z^\mu \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} r \rho_{\text{II},01}^\mu(r') dr + \\
& + \int_{V_c} n(\vec{r}) [\epsilon_{\text{xc}}(\vec{r}) - \mu_{\text{xc}}(\vec{r})] d^3r.
\end{aligned} \tag{5.7}$$

Kapitel 6

Elektronische Impulsdichte und Compton-Profil von Graphit

Mit den gewonnenen Bandstrukturdaten Einteilchenenergie, Fermi-Energie und Wellenfunktion lassen sich nun dem Experimentator unmittelbar zugängliche Größen, wie das Compton-Profil (auch eindimensionale EMD genannt) oder die dreidimensionale elektronische Impulsverteilung der Elektronen in einem Festkörper, auch mit EMD (“electronic momentum density”) abgekürzt, berechnen. Durch koinzidente Messung des tief inelastisch gestreuten Photons und des Rückstoßelektrons bei der Compton-Streuung ist die gesamte Kinematik bekannt und daraus die Ermittlung des Anfangsimpulses des Elektrons möglich.

Mittels der vorangegangenen Berechnungen läßt sich die elektronische Impulsdichte aus der Wellenfunktion und der Bandstruktur gewinnen:

$$\rho(\vec{p}) = 2 \sum_{n, \vec{k}} \left| \langle \vec{p} | n\vec{k} \rangle \right|^2 f_{n\vec{k}}, \quad (6.1)$$

wobei $\langle \vec{p} | n\vec{k} \rangle$ die Fourier-Transformierten der Wellenfunktionen und $f_{n\vec{k}}$ die Besetzungszahlen der einzelnen Eielektronenzustände bezeichnen.

In der Impulsnäherung ([PW68], [EP70], [ER74]) berechnet man das sogenannte Compton-Profil $J_{\vec{n}}(q)$ als die Projektion der elektronischen Impulsverteilung des Grundzustandes auf den Streuvektor \vec{n} :

$$J_{\vec{n}}(q) = \int \rho(\vec{p}) \delta(\vec{n} \cdot \vec{p} - q) d^3p. \quad (6.2)$$

Das Integral erstreckt sich dabei über den gesamten p -Raum.

Unter Berücksichtigung der Kristallsymmetrie der Punktgruppe schreibt man einfacher

$$J_{\vec{n}}(q) = \sum_j \int_{IW} \rho(\vec{p}) \delta(\vec{p} \cdot \underline{\alpha}_j \vec{n} - q) d^3p, \quad (6.3)$$

wobei mit $\underline{\alpha}_j$ die zu den Symmetrieoperationen der Punktgruppe gehörige Matrizen gemeint sind, und IW („irreducible wedge“) die Integration nunmehr nur noch über den irreduziblen Keil andeutet.

Die in (6.3) eingehende elektronische Impulsdichte $\rho(\vec{p})$ gewinnt man über die Fourier-Transformierte der Bloch-Funktion

$$\langle \vec{p} | n\vec{k} \rangle = \frac{1}{NV_c} \int_{MB} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r; \quad (6.4)$$

diese ist—wie kurz unten gezeigt—nur für $\vec{p} = \vec{k} + \vec{K}$ von Null verschieden. Dabei steht \vec{K} für einen reziproken Gittervektor, N ist die Anzahl der Elementarzellen im betrachteten Makroblock MB.

$$\begin{aligned} \int_{\text{MB}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r &= \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}_{\text{EZ}}} \int e^{-i\vec{p}\cdot(\vec{r} + \vec{R}_{\vec{m}})} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_{\vec{m}}) d^3r \\ &= \int_{\text{EZ}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r \underbrace{\sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}}}_{N\delta_{\vec{p}, \vec{k} + \vec{K}}}. \end{aligned}$$

(6.4) ist also äquivalent zu

$$\langle \vec{p} | n\vec{k} \rangle = \delta_{\vec{p}, \vec{k} + \vec{K}} \frac{1}{NV_c} \int_{\text{MB}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r. \quad (6.5)$$

Mit dem MAPW-Ansatz für die Wellenfunktion eines Kristallgitters mit einer mehratomigen Basis

$$\begin{aligned} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{|\vec{k} + \vec{K}| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k} + \vec{K})\cdot\vec{r}} + \\ &+ \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{BAS}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}^\mu} \sum_{l,\nu}^{l_{\text{max}}} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^0 \right) \times \\ &\times \left\{ \sum_s A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) R_{sl}^\mu \left(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) - \sum_{|\vec{k} + \vec{K}| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}^\mu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) \right\} \end{aligned} \quad (6.6)$$

oder kürzer

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{k} + \vec{K}| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k} + \vec{K})\cdot\vec{r}} + \chi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (6.7)$$

schreibt man für (6.5):

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{K} | n\vec{k} \rangle &= \frac{1}{NV_c} \int_{\text{MB}} e^{-i(\vec{k} + \vec{K})\cdot\vec{r}} \sum_{|\vec{k} + \vec{K}'| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}') e^{i(\vec{k} + \vec{K}')\cdot\vec{r}} d^3r + \\ &+ \frac{1}{NV_c} \int_{\text{MB}} e^{-i(\vec{k} + \vec{K})\cdot\vec{r}} \chi_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r. \end{aligned}$$

Die Integration im ersten Summanden liefert das Kronecker-Delta, so dass von der \vec{K}' -Summe nur $v(n\vec{k}, \vec{K})$ stehen bleibt. Den zweiten Summanden kann man mit

$$\int_{S_2} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}^0) d\omega = 4\pi i^l j_l(Kr) \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{K}^0)$$

und

$$\mathcal{Y}_{l\nu} \left((-\vec{K})^0 \right) = (-1)^l \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{K}^0)$$

folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{NV_c} \int_{\text{MB}} \chi_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} d^3r = \\
& \frac{1}{NV_c} \sum_{\vec{m}(\text{MB})} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \int_{\text{MB}} e^{-i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \chi_{n\vec{k}}^{\mu, \vec{m}}(\vec{r}) d^3r = \\
& \frac{1}{NV_c} \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \int_{K_{\vec{m}}^{\mu}} e^{-i(\vec{k}+\vec{K})\cdot(\vec{r}-\vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}^{\mu}} \sum_{l\nu}^{l_{\text{max}}} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r}-\vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})^0 \right) \times \\
& \times P_{l\nu}^{\mu} \left(n\vec{k}, |\vec{r}-\vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}| \right) d^3|\vec{r}-\vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}| = \\
& = \frac{4\pi}{V_c} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}^{\mu}} \sum_{l\nu}^{l_{\text{max}}} (2l+1) \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k}+\vec{K})^0 \right) \times \\
& \times \left\{ \sum_s A_{sl\nu}^{\mu}(n, \vec{k}) \int_0^{r_{\text{apw}}^{\mu}} R_{sl}^{\mu}(r) j_l(|\vec{k}+\vec{K}|r) r^2 dr - \right. \\
& \left. - \sum_{|\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}') e^{i\vec{K}'\cdot\vec{R}^{\mu}} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k}+\vec{K}')^0 \right) \int_0^{r_{\text{apw}}^{\mu}} j_l(|\vec{k}+\vec{K}|r) j_l(|\vec{k}+\vec{K}'|r) r^2 dr \right\}.
\end{aligned}$$

(6.5) lautet damit:

$$\langle \vec{k} + \vec{K} | n\vec{k} \rangle = v(n\vec{k}, \vec{K}) + \tilde{\chi}_{n\vec{k}}(\vec{k} + \vec{K}), \quad (6.8)$$

mit

$$\tilde{\chi}_{n\vec{k}}(\vec{p}) := \frac{4\pi}{V_c} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} e^{-i(\vec{p}-\vec{k})\cdot\vec{R}^{\mu}} \sum_{l\nu}^{l_{\text{max}}} (2l+1) \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{p}^0) \tilde{P}_{l\nu}^{\mu}(n\vec{k}, |\vec{p}|), \quad (6.9)$$

$$\begin{aligned}
\tilde{P}_{l\nu}^{\mu}(n\vec{k}, p) & := \int_0^{r_{\text{apw}}^{\mu}} P_{l\nu}^{\mu}(n\vec{k}, r) j_l(pr) r^2 dr = \\
& = \sum_s A_{sl\nu}^{\mu}(n\vec{k}) \int_0^{r_{\text{apw}}^{\mu}} R_{sl}^{\mu}(r) j_l(pr) r^2 dr - \\
& - \sum_{|\vec{k}+\vec{K}'| \leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}') e^{i\vec{K}'\cdot\vec{R}^{\mu}} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k}+\vec{K}')^0 \right) \int_0^{r_{\text{apw}}^{\mu}} j_l(|\vec{k}+\vec{K}|r) j_l(pr) r^2 dr.
\end{aligned} \quad (6.10)$$

Die dabei auftretenden Integrale

$$\int_0^{r_{\text{apw}}^{\mu}} R_{sl}^{\mu}(r) j_l(pr) r^2 dr \quad \text{und} \quad \int_0^{r_{\text{apw}}^{\mu}} j_l(|\vec{k}+\vec{K}|r) j_l(pr) r^2 dr$$

lassen sich dabei wie folgt behandeln.

Integrale des zweiten Typs mit dem Produkt zweier sphärischer Besselfunktionen mit gleichem Index im Integranden wurden schon bei der Aufstellung des Eigenwertproblems gelöst. Mit Hilfe von [AS65, Nr. 11.3.29] berechnet man

$$\begin{aligned}
& \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} j_l(|\vec{k} + \vec{K}|r) j_l(pr) r^2 dr = \\
& = \frac{(r_{\text{apw}}^\mu)^2}{|\vec{k} + \vec{K}|^2 - p^2} \left\{ (|\vec{k} + \vec{K}| |j_{l+1}(|\vec{k} + \vec{K}| r_{\text{apw}}^\mu) j_l(p r_{\text{apw}}^\mu) - p j_l(|\vec{k} + \vec{K}| r_{\text{apw}}^\mu) j_{l+1}(p r_{\text{apw}}^\mu)) \right\}.
\end{aligned} \tag{6.11}$$

Setzt man im Integranden des ersten Integraltyps die Potenzreihenentwicklung für die sphärischen Besselfunktionen [AS65, Nr. 10.1.2]

$$j_l(z) = z^l \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \left(\frac{1}{2} z^2\right)^k}{k! [2(l+k) + 1]!!} \tag{6.12}$$

ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
& \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} R_{sl}^\mu(r) j_l(pr) r^2 dr = \\
& = p^l \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \left(\frac{1}{2} p^2\right)^k}{k! [2(l+k) + 1]!!} \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} R_{sl}^\mu(r) r^{2(k+1)+l} dr = \\
& = p^l \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \left(\frac{1}{2} p^2\right)^k}{k! [2(l+k) + 1]!!} (r_{\text{apw}}^\mu)^{2(k+1+l)} \int_0^{\frac{r_{\text{apw}}^\mu}{r_{\text{apw}}^\mu}} \left(\frac{r}{r_{\text{apw}}^\mu}\right)^{2(k+1+l)} \frac{R_{sl}^\mu(r)}{r^l} dr
\end{aligned} \tag{6.13}$$

Letztere Umformung war dabei insofern von Nutzen, da für die Integralmomente

$$\text{RMOM}_{M,sl}^\mu := \int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} \left(\frac{r}{r_{\text{apw}}^\mu}\right)^{2M} \frac{R_{sl}^\mu(r)}{r^l} dr \tag{6.14}$$

bereits Programme vorhanden waren.

Um nun das Compton-Profil gemäß (6.2) bzw. (6.3) zu berechnen, kann man in Analogie zu früheren Integrationen im reziproken Raum vorgehen, d.h. man unterteilt das Integrationsvolumen in Parallelepipede und nähert den Integranden innerhalb derer linear. Die im Vergleich zur θ - und δ -Funktion schwach veränderliche Fourier-Transformierte wird dabei innerhalb des Parallelepipeds als konstant angenommen.

$$\begin{aligned}
J_{\vec{n}}(q) & = \\
& = \int \rho(\vec{p}) \delta(\vec{n} \cdot \vec{p} - q) d^3p \stackrel{(6.1)}{=} 2 \sum_n \int \left| \langle \vec{p} | n\vec{p} - \vec{K} \rangle \right|^2 \theta(E_F - E_{n\vec{p}-\vec{K}}) \delta(\vec{n} \cdot \vec{p} - q) d^3p \approx \\
& \approx 2 \sum_n \sum_{i_1 i_2 i_3} \int_{V_{i_1 i_2 i_3}} \left| \langle \vec{p}_{i_1 i_2 i_3} | n\vec{p}_{i_1 i_2 i_3} - \vec{K} \rangle \right|^2 \theta(E_F - E_{n\vec{p}-\vec{K}}) \delta(\vec{n} \cdot \vec{p} - q) d^3p \approx \\
& \approx 2 \sum_n \sum_{i_1 i_2 i_3} \left| \langle \vec{p}_{i_1 i_2 i_3} | n\vec{p}_{i_1 i_2 i_3} - \vec{K} \rangle \right|^2 \times \\
& \quad \times \int_{V_{i_1 i_2 i_3}} \theta \left(E_F - E_{n\vec{p}_{i_1 i_2 i_3} - \vec{K}} - (\vec{p} - \vec{p}_{i_1 i_2 i_3}) \cdot \text{grad}_{\vec{k}} E_{n\vec{k}} \Big|_{\vec{k}=\vec{p}_{i_1 i_2 i_3} - \vec{K}} \right) \times \\
& \quad \delta(\vec{n} \cdot [\vec{p}_{i_1 i_2 i_3} + (\vec{p} - \vec{p}_{i_1 i_2 i_3})] - q) d^3p =
\end{aligned} \tag{6.15}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \sum_n \sum_{\vec{p}_j \in \text{IRRED}} \left| \langle \vec{p}_j | n \vec{p}_j - \vec{K} \rangle \right|^2 \times \\
&\quad \sum_i^{N_j} \int_{\underline{\alpha}_{j,i}^{-1} V_{j,i}} \theta \left(E_{\text{F}} - E_{n \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \vec{p}_j - \vec{K}} - (\vec{p} - \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \vec{p}_j) \cdot \text{grad}_{\vec{k}} E_{n, \vec{k}} \Big|_{\vec{k} = \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \vec{p}_j - \vec{K}} \right) \times \\
&\quad \times \delta \left(\vec{n} \cdot \left[\underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \vec{p}_j + (\vec{p} - \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \vec{p}_j) \right] - q \right) d^3 p.
\end{aligned} \tag{6.16}$$

Im letzten Schritt wurde die Symmetrie der Wellenfunktion im Impulsraum ausgenutzt:

$$\begin{aligned}
\langle \underline{\alpha} \vec{p} | n \vec{k} \rangle &= \frac{1}{NV_{\text{c MB}}} \int e^{-i \vec{p} \cdot \underline{\alpha}^{-1} \vec{r}} \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) d^3 r = \\
&= \frac{1}{NV_{\text{c MB}}} \int e^{-i \vec{p} \cdot \underline{\alpha}^{-1} \vec{r}} \psi_{n, \underline{\alpha}^{-1} \vec{k}} \left(\underline{\alpha}^{-1} \vec{r} + \vec{t}_{\underline{\alpha}^{-1}} \right) d^3 r = \\
&= \frac{1}{NV_{\text{c MB}}} \int e^{-i \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{t}_{\underline{\alpha}^{-1}})} \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) d^3 r = e^{i \vec{p} \cdot \vec{t}_{\underline{\alpha}^{-1}}} \langle \vec{p} | n \vec{k} \rangle.
\end{aligned} \tag{6.17}$$

Da die nichtprimitiven Translationen nur einen Phasenfaktor ausmachen, kann man sich hier auf den wirklich irreduziblen wedge im reziproken Raum unter Ausnutzung aller 24 Symmetrieoperationen beschränken. Die Bezeichnungen $\underline{\alpha}_{j,i}^{-1}$ und $V_{j,i}$ werden aus Abbildung 6.1 verständlich. Beim Reduzieren der Impulsvektoren $\vec{p}_{i_1 i_2 i_3}$ mittels geeigneter reziproker Gittervektoren \vec{K} (hier sei der Einfachheit halber auf eine Indizierung bzw. Vorschalten einer Drehmatrix verzichtet, der Vektor \vec{K} ist immer geeignet zu denken) auf die erste Brillouin-Zone und anschließendem Mappen mittels der Operation $\underline{\alpha}_{j,i}$ werden günstig möglichst wenige \vec{k} -Punkte im irreduziblen Keil erzeugt (ähnlich der Strategie bei der Integration über die erste Brillouinzone in Abschnitt 4.1), die hier mit $\underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \vec{p}_j - \vec{K}$ symbolisiert sind. Um nun die Integration über das Parallelepiped um den Punkt \vec{p}_j im irreduziblen wedge mit parallelen Kanten zu dem ursprünglichen Spat auszuführen, macht man wieder eine geeignete Parametrisierung, z.B. die aus Abschnitt 4.1

$$\begin{aligned}
\vec{p} - \vec{p}_j &= \frac{t_1}{\text{MG}_1} \vec{b}_1 + \frac{t_2}{\text{MG}_1} \vec{b}_2 + \frac{t_3}{\text{MG}_2} \vec{b}_3, \quad -\frac{1}{2} \leq t_i \leq \frac{1}{2} \\
&= t_1 \vec{b}_1 + t_2 \vec{b}_2 + \frac{\text{MG}_1}{\text{MG}_2} t_3 \vec{b}_3, \quad -\frac{1}{2\text{MG}_1} \leq t_i \leq \frac{1}{2\text{MG}_1}.
\end{aligned} \tag{6.18}$$

Aus Abbildung 6.1 geht dabei hervor, daß der für die lineare Näherung im wedge berechnete Energiegradient nur für einen beim Reduzieren entsprechend mitgedrehten Spat $V_{j,i}$ richtig gerichtet ist, bei einem kantenparallelen Spat allerdings mit der inversen Symmetrieoperation $\underline{\alpha}_{j,i}^{-1}$ gedreht werden muss. Dieser Sachverhalt geht auch aus folgenden Umformungen hervor (mit $\underline{\alpha}_{j,i}^{-1} V_{j,i}$ sei dabei suggestiv das ursprüngliche Parallelepiped bezeichnet, das man aus dem gedrehten $V_{j,i}$ mit Vorschalten von $\underline{\alpha}_{j,i}^{-1}$ zurückerhält):
wegen

$$E_{n, \underline{\alpha} \vec{k}} = E_{n, \vec{k}} \quad \text{und} \quad \text{grad}_{\vec{k}} E_{n, \vec{k}} \Big|_{\vec{k} = \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \vec{p}_j - \vec{K}} = \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \text{grad}_{\vec{k}} E_{n, \vec{k}} \Big|_{\vec{k} = \vec{p}_j - \vec{K}}$$

folgt

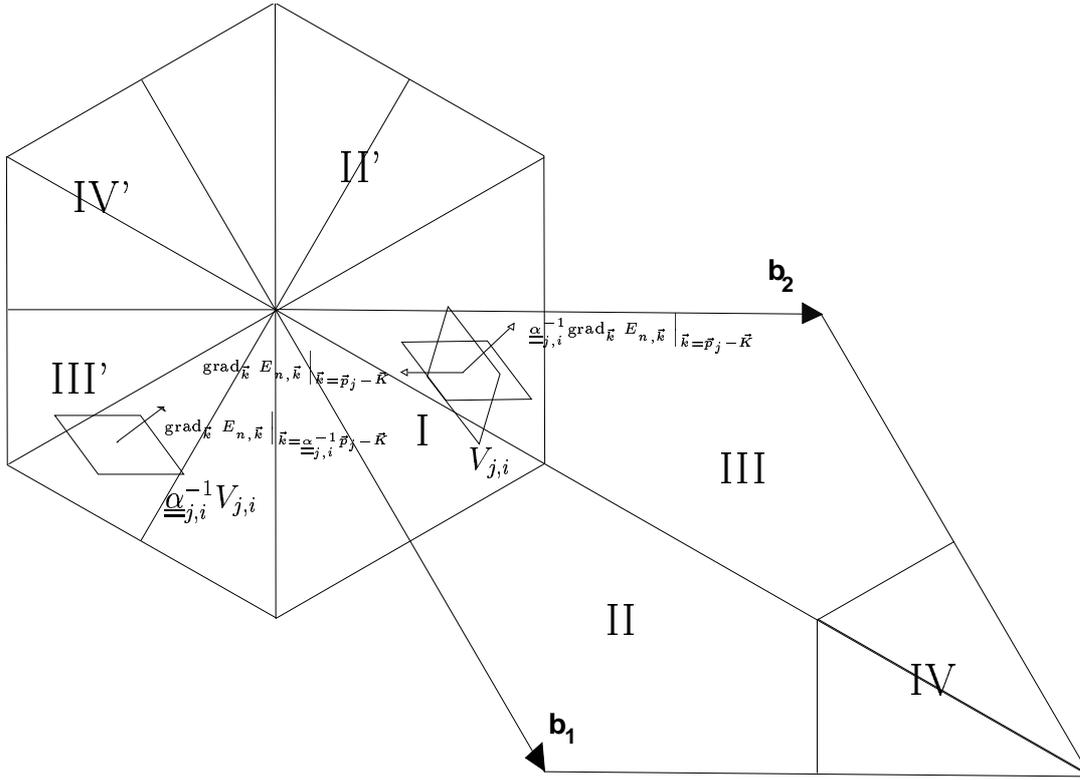


Abbildung 6.1: Zurückdrehen der Energiegradienten

$$\begin{aligned}
J_{\vec{n}}(q) &= \\
&= 2 \sum_n \sum_{\vec{p}_j \in \text{IRRED}} \left| \langle \vec{p}_j | n \vec{p}_j - \vec{K} \rangle \right|^2 \times \\
&\quad \sum_i^{N_j} \int_{\underline{\alpha}_{j,i}^{-1} V_{j,i}} \theta \left(E_F - E_{n \vec{p}_j - \vec{K}} - (\underline{\alpha}_{j,i} \vec{p} - \vec{p}_j) \cdot \text{grad}_{\vec{k}} E_{n, \vec{k}} \Big|_{\vec{k} = \vec{p}_j - \vec{K}} \right) \times \\
&\quad \quad \times \delta \left(\underline{\alpha}_{j,i} \vec{n} \cdot [\vec{p}_j + (\underline{\alpha}_{j,i} \vec{p} - \vec{p}_j)] - q \right) d^3 p = \\
&\stackrel{\vec{p}' = \underline{\alpha}_{j,i} \vec{p}}{=} 2 \sum_n \sum_{\vec{p}_j \in \text{IRRED}} \left| \langle \vec{p}_j | n \vec{p}_j - \vec{K} \rangle \right|^2 \times \\
&\quad \sum_i^{N_j} \int_{V'_{j,i}} \theta \left(E_F - E_{n \vec{p}_j - \vec{K}} - (\vec{p}' - \vec{p}_j) \cdot \text{grad}_{\vec{k}} E_{n, \vec{k}} \Big|_{\vec{k} = \vec{p}_j - \vec{K}} \right) \times \\
&\quad \quad \times \delta \left(\underline{\alpha}_{j,i} \vec{n} \cdot [\vec{p}_j + (\vec{p}' - \vec{p}_j)] - q \right) d^3 p'.
\end{aligned}$$

Mit der Substitution

$$\vec{p} = \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \vec{p}' + \vec{p}_j - \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \vec{p}_j \quad \Leftrightarrow \quad \vec{p}' = \underline{\alpha}_{j,i} (\vec{p} - \vec{p}_j + \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \vec{p}_j) = \underline{\alpha}_{j,i} \vec{p} - \underline{\alpha}_{j,i} \vec{p}_j + \vec{p}_j$$

erhält man für das Integral über $V_{j,i}$

$$\begin{aligned}
I_{j,i} &= \\
&= \int_{V_j} \theta \left(E_{\text{F}} - E_{n\vec{p}_j - \vec{k}} - (\underline{\alpha}_{j,i}\vec{p} - \underline{\alpha}_{j,i}\vec{p}_j) \cdot \text{grad}_{\vec{k}} E_{n,\vec{k}} \Big|_{\vec{k}=\vec{p}_j - \vec{k}} \right) \times \\
&\quad \times \delta \left(\underline{\alpha}_{j,i}\vec{n} \cdot [\vec{p}_j + (\underline{\alpha}_{j,i}\vec{p} - \underline{\alpha}_{j,i}\vec{p}_j)] - q \right) d^3p = \\
&= \int_{V_j} \theta \left(E_{\text{F}} - E_{n\vec{p}_j - \vec{k}} - (\vec{p} - \vec{p}_j) \cdot \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \text{grad}_{\vec{k}} E_{n,\vec{k}} \Big|_{\vec{k}=\vec{p}_j - \vec{k}} \right) \times \\
&\quad \times \delta \left(\vec{p}_j \cdot \underline{\alpha}_{j,i}\vec{n} - q + (\vec{p} - \vec{p}_j) \cdot \vec{n} \right) d^3p.
\end{aligned}$$

Für die Berechnung der Compton-Profile wurden die Volumina allerdings nur im Fall der 0001-Richtung parallel zu den reziproken Gittervektoren parametrisiert. In den basalen Richtungen wurde sie gemäß

$$\vec{p} - \vec{p}_j = t_1 \Delta q \vec{n} + t_2 \Delta_2 \vec{e}_1 + t_3 \Delta_3 \vec{e}_2; \quad -\frac{1}{2} \leq t_i \leq \frac{1}{2}$$

getroffen, wobei \vec{n} die Richtung des Profils angibt und die Einheitsvektoren \vec{e}_1 und \vec{e}_2 senkrecht zu ihr die Integrationsebene aufspannen. Die Parameter Δq , Δ_2 und Δ_3 werden dabei geeignet nach Genauigkeitsforderung gewählt (siehe Kapitel 7). Eine Integral-Routine („DELTHE“) dieses Typs für Würfel (hier mit Kantenlänge eins) stand zur Verfügung. Wir haben demnach

$$\begin{aligned}
I_{j,i} &= \\
&= \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \theta \left(E_{\text{F}} - E_{n\vec{p}_j - \vec{k}} - t_1 \Delta q \vec{n} \cdot \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \text{grad}_{\vec{k}} E_{n,\vec{k}} \Big|_{\vec{k}=\vec{p}_j - \vec{k}} \right. \\
&\quad \left. - t_2 \Delta_2 \vec{e}_1 \cdot \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \text{grad}_{\vec{k}} E_{n,\vec{k}} \Big|_{\vec{k}=\vec{p}_j - \vec{k}} - t_3 \Delta_3 \vec{e}_2 \cdot \underline{\alpha}_{j,i}^{-1} \text{grad}_{\vec{k}} E_{n,\vec{k}} \Big|_{\vec{k}=\vec{p}_j - \vec{k}} \right) \times \\
&\quad \times \delta \left(\vec{p}_j \cdot \underline{\alpha}_{j,i}\vec{n} - q + t_1 \Delta q + t_2 \Delta_2 \vec{e}_1 \cdot \vec{n} + t_3 \Delta_3 \vec{e}_2 \cdot \vec{n} \right) \frac{\partial(p_1 p_2 p_3)}{\partial(t_1 t_2 t_3)} dt_1 dt_2 dt_3.
\end{aligned}$$

Die Jacobi-Determinante berechnet sich zu

$$\frac{\partial(p_1 p_2 p_3)}{\partial(t_1 t_2 t_3)} = \Delta q \Delta_2 \Delta_3 [n_x (e_{1y} e_{2z} - e_{1z} e_{2y}) - n_y (e_{1x} e_{2z} - e_{1z} e_{2x}) + n_z (e_{1x} e_{2y} - e_{1y} e_{2x})].$$

- 0001-Richtung $\vec{n} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Wahl der Vektoren in der Ebene: $\vec{e}_1 = \frac{\vec{b}_1}{|\vec{b}_1|} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}$, $\vec{e}_2 = \frac{\vec{b}_2}{|\vec{b}_2|} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

Aus den Parallelepipeden werden hier demnach Quader mit den Kantenlängen

$$\Delta_2 = \Delta_3 = \frac{|\vec{b}_1|}{\text{MG}} = \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\text{MG}} \quad (6.19)$$

$$\frac{\partial(p_1 p_2 p_3)}{\partial(t_1 t_2 t_3)} = \Delta q \Delta_2 \Delta_3 n_z (e_{1x} e_{2y} - e_{1y} e_{2x}) = \frac{\Delta q}{\text{MG}^2} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \frac{2}{\sqrt{3}}.$$

Die Parallelepipede in Abbildung 6.1 sind hier insofern etwas irreführend, spiegeln aber den Sachverhalt der Integration über die Brillouin-Zone in Abschnitt 4.1 getreu wieder.

- basale Richtungen $\vec{n} = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ 0 \end{pmatrix}$, $|\vec{n}| = 1$

Wahl der Vektoren in der Ebene: $\vec{e}_1 = \begin{pmatrix} -n_y \\ n_x \\ 0 \end{pmatrix}$, $\vec{e}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Ebenengleichung in Hessescher Normalform: $n_x p_x + n_y p_y - q = 0$, ($n_z = 0$)

$$p_y = \frac{1}{n_y}(q - n_x p_x)$$

bzw. bezogen auf die Fundamentalvektoren des reziproken Gitters

$$p_1 = \frac{1}{\frac{n_x}{\sqrt{3}} - n_y} \left[\frac{a}{2\pi} q - \frac{2n_x}{\sqrt{3}} p_2 \right].$$

Kantenlängen der Integrationsparallelepipede:

$$\Delta_2 = \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\text{MG}_1} \frac{1}{\left| \frac{n_x}{\sqrt{3}} - n_y \right|}, \quad \Delta_3 = \frac{2\pi}{c \text{MG}_2} \quad (6.20)$$

$$\frac{\partial(p_1 p_2 p_3)}{\partial(t_1 t_2 t_3)} = \Delta q \frac{2\pi}{a} \frac{2\pi}{c} \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\text{MG}_1 \text{MG}_2} \frac{1}{\left| \frac{n_x}{\sqrt{3}} - n_y \right|}.$$

Im Fall der 0001-Richtung wird dabei das Integrationsgrid $\{\vec{p}_{i_1 i_2 i_3}\}$ aus (7.22) zunächst mit Hilfe der zwölf Symmetrieeoperationen, die keine Inversion von z vornehmen, also der C_6 -Achse und der sechs vertikalen Symmetrieebenen, auf die \vec{p}_j des zugehörigen irreduziblen wedges abgebildet, der hier ein Zwölftel-Keil der Integrationsebene ist.

Bei den basalen Profilen hat man zunächst die horizontale Spiegelebene σ_h , die die senkrecht zur Profilrichtung gelegene Ebene halbiert. Bei den symmetrischeren Richtungen $[10\bar{1}0]$ und $[11\bar{2}0]$ gelingt mit jeweils einer der vertikalen Spiegelebenen, die die betreffende Richtung enthält, eine weitere Reduzierung auf einen Quadranten der ursprünglichen Ebene.

Diese so erhaltenen \vec{p}_j wurden dann mit geeigneten reziproken Gittervektoren auf die erste Brillouin-Zone reduziert und anschließend auf den irreduziblen wedge abgebildet.

Kapitel 7

Numerische Durchführung

7.1 Reelle Ansatzkoeffizienten durch Linearkombination der Augmentierungsfunktionen

In der Praxis wurde das MAPW-Verfahren und der Selbstkonsistenzzyklus sowohl in Atom- und Standardlage implementiert, insbesondere auch um den Code auf Fehlerfreiheit zu testen. Für die Produktionsläufe empfahl sich allerdings die Standardlage. In dieser kann man durch eine einfache Transformation erreichen, dass alle Ansatzkoeffizienten reell werden ([SB78]), um Speicherplatz und CPU-Zeit zu sparen. In der Standardlage ist die Inversion eine Punktoperation, d.h. es gilt nach (4.11)

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n,-\vec{k}}(-\vec{r}).$$

Betrachtet man den MAPW-Ansatz (3.24)

$$\begin{aligned} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = & \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} + \\ & \sum_{\vec{m}\in\mathcal{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{Bas}}} \theta \left(r_{\text{apw}}^{\mu} - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}| \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}} \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu})^0 \right) \times \\ & \times \left\{ \sum_{s=1}^{s_{\text{max}}} A_{sl\nu}^{\mu}(n, \vec{k}) R_{sl}^{\mu} \left(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}| \right) - \sum_{|\vec{k}+\vec{K}|\leq Q} v(n\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{k} + \vec{K})^0 \right) j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}| \right) \right\}, \end{aligned}$$

so erkennt man mit (4.10), dass mit einer Punktspiegelung $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ die Summe über die ebenen Wellen invariant bleibt (substituiere $\vec{K} \rightarrow -\vec{K}$). In der Augmentierungsfunktion liefert uns die Heavyside-Funktion $\vec{R}_{\vec{m}}^{\mu} \rightarrow -\vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}$ (da in Standardlage $\vec{R}^{1,2} = -\vec{R}^{3,4}$); durch den doppelten Vorzeichenwechsel bleibt der Wert von $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\vec{m}}^{\mu}}$ der Gleiche, die Kugelflächenfunktion im Ortsraum gibt einen Faktor $(-1)^l$, der sich für den Anteil der ebenen Wellen mit einem weiteren Faktor $(-1)^l$ von der Kugelflächenfunktion im reziproken Raum kompensiert (wobei wir in der \vec{K} -Summe noch \vec{K} durch $-\vec{K}$ substituiert haben). Bei den Radialfunktionen bleibt dieser Faktor stehen und wir erhalten:

$$A_{sl\nu}^{\mu\pm 2}(n, -\vec{k}) = (-1)^l A_{sl\nu}^{\mu}(n, \vec{k}). \quad (7.1)$$

Da wir beim Lösen der Schrödinger-Gleichung die Phase frei wählen können, ist es von Vorteil die $v(n\vec{k}, \vec{K})$ reell zu wählen. Mit reellen $v(n\vec{k}, \vec{K})$ erkennt man an den ebenen

Wellen im Ansatz

$$\psi_{n,-\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}), \quad (7.2)$$

woraus man schließt:

$$i^l A_{sl\nu}^\mu(n, -\vec{k}) = \left(i^l A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}) \right)^*.$$

Vereinfacht man diese Beziehung und benützt (7.1) ergibt sich:

$$\left(A_{sl\nu}^{\mu\pm 2}(n, \vec{k}) \right)^* = A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k}). \quad (7.3)$$

Die verbleibenden Koeffizienten $A_{sl\nu}^\mu(n, \vec{k})$ kann man jetzt zu reellen transformieren, indem man geeignete Linearkombinationen der Radialanteile der Augmentierungsfunktionen

$$\langle \vec{r} | \mu \vec{m} sl \nu \rangle := \theta \left(r_{\text{apw}}^\mu - |\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\vec{m}}^\mu} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu)^0 \right) R_{sl}^\mu \left(|\vec{r} - \vec{R}_{\vec{m}}^\mu| \right) \quad (7.4)$$

bildet:

$$\langle \vec{r} | \alpha \vec{m} sl \nu \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle \vec{r} | 1 \vec{m} sl \nu \rangle + \langle \vec{r} | 3 \vec{m} sl \nu \rangle \right), \quad (7.5)$$

$$\langle \vec{r} | \beta \vec{m} sl \nu \rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} \left(\langle \vec{r} | 1 \vec{m} sl \nu \rangle - \langle \vec{r} | 3 \vec{m} sl \nu \rangle \right), \quad (7.6)$$

$$\langle \vec{r} | \gamma \vec{m} sl \nu \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle \vec{r} | 1 \vec{m} sl \nu \rangle + \langle \vec{r} | 3 \vec{m} sl \nu \rangle \right), \quad (7.7)$$

$$\langle \vec{r} | \delta \vec{m} sl \nu \rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} \left(\langle \vec{r} | 1 \vec{m} sl \nu \rangle - \langle \vec{r} | 3 \vec{m} sl \nu \rangle \right). \quad (7.8)$$

Invertiert man diese Gleichungen und setzt diese ein:

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_{s=1}^{s_{\max}} \left\{ A_{sl\nu}^1(n, \vec{k}) \langle \vec{r} | 1 \vec{m} sl \nu \rangle + A_{sl\nu}^3(n, \vec{k}) \langle \vec{r} | 3 \vec{m} sl \nu \rangle + \right. \\ & \quad \left. + A_{sl\nu}^2(n, \vec{k}) \langle \vec{r} | 2 \vec{m} sl \nu \rangle + A_{sl\nu}^4(n, \vec{k}) \langle \vec{r} | 4 \vec{m} sl \nu \rangle \right\} = \\ & \sum_{\vec{m} \in \mathcal{I}} \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_{s=1}^{s_{\max}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(A_{sl\nu}^1(n, \vec{k}) + A_{sl\nu}^3(n, \vec{k}) \right) \langle \vec{r} | \alpha \vec{m} sl \nu \rangle + \right. \\ & \quad \frac{i}{\sqrt{2}} \left(A_{sl\nu}^1(n, \vec{k}) - A_{sl\nu}^3(n, \vec{k}) \right) \langle \vec{r} | \beta \vec{m} sl \nu \rangle + \\ & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \left(A_{sl\nu}^2(n, \vec{k}) + A_{sl\nu}^4(n, \vec{k}) \right) \langle \vec{r} | \gamma \vec{m} sl \nu \rangle + \\ & \quad \left. \frac{i}{\sqrt{2}} \left(A_{sl\nu}^2(n, \vec{k}) - A_{sl\nu}^4(n, \vec{k}) \right) \langle \vec{r} | \delta \vec{m} sl \nu \rangle \right\}, \end{aligned}$$

so liest man die neuen—wegen (7.3) reellen— Radialkoeffizienten ab:

$$A_{sl\nu}^\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(A_{sl\nu}^1(n, \vec{k}) + A_{sl\nu}^3(n, \vec{k}) \right), \quad (7.9)$$

$$A_{sl\nu}^\beta = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(A_{sl\nu}^1(n, \vec{k}) - A_{sl\nu}^3(n, \vec{k}) \right), \quad (7.10)$$

$$A_{sl\nu}^\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(A_{sl\nu}^2(n, \vec{k}) + A_{sl\nu}^4(n, \vec{k}) \right), \quad (7.11)$$

$$A_{sl\nu}^\delta = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(A_{sl\nu}^2(n, \vec{k}) - A_{sl\nu}^4(n, \vec{k}) \right). \quad (7.12)$$

Weiterhin werden auch alle Fourierkoeffizienten bei translationsfreier Inversion reell:

$$V^*(\vec{r}) = V(\vec{r}) = V(-\vec{r}) \Rightarrow \sum_{\vec{K}} \left(V^*(\vec{K}) - V(\vec{K}) \right) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} = 0.$$

Offenbar ist auch, dass alle in den APW-Kugeln zu berechnenden Größen nur für je eines der beiden Atompaaire zu ermitteln sind, da die Partneratome durch Inversion aus diesen hervorgehen und somit alle Größen bis auf invertierte Richtungen die gleichen Werte haben.

7.2 Wahl der Ansatzgröße

Zu wählende Parameter in der Ansatzfunktion (3.24) sind der maximale Drehimpuls l_{\max} , die Anzahl der Radialfunktionen s_{\max} pro Drehimpuls sowie Q , der durch die Bedingung $|\vec{k} + \vec{K}| \leq Q$ die Anzahl der ebenen Wellen steuert. Um eine Genauigkeit der Einteilchenenergien von ≤ 1 mRyd zu gewährleisten, hat sich folgender Parametersatz als geeignet erwiesen:

$$\begin{aligned} l_{\max} &= 1, \\ l = 0 : s_{\max} &= 5, \\ l = 1 : s_{\max} &= 4, \\ \sqrt{Q} &= 20. \end{aligned}$$

Das ergibt insgesamt $2 \times (5 + 3 \times 4) = 34$ Radialfunktionen R_{sl}^{μ} und je nach \vec{k} -Punkt 350–370 ebene Wellen. Mit den 16 Lagrangeschen Faktoren haben wir ein Eigenwertproblem der Dimension 400–420.

7.3 Integration über die Brillouin-Zone

Zur Ausführung der Integration in 4.1 wurde ein verallgemeinertes Gilat-Raubenheimer-Verfahren ([GR67]) verwendet. Dazu legt man ein äquidistantes Raster über die reziproke Elementarzelle

$$\vec{k}_{\vec{n}} = \vec{k}_0 + \sum_{i=1,\dots,3} \frac{n_i \vec{b}_i}{MG_i}, \quad n_i = 0, \dots, MG_i - 1 \quad (7.13)$$

und reduziert dieses durch Addition geeigneter reziproker Gittervektoren auf die erste Brillouin-Zone. Dazu wird die reziproke Elementarzelle in vier Segmente (siehe Abbildung 6.1) aufgeteilt. Segment I liegt bereits in der ersten Brillouin-Zone und ist identisch mit dem doppelten irreduziblen wedge. Die Segmente II und III werden durch Translation mit $-\vec{b}_1$ bzw. $-\vec{b}_2$ und IV mit $-\vec{b}_1 - \vec{b}_2$ auf entsprechende Gebiete II', III' und IV' der Brillouin-Zone überführt. Anschließend bildet man durch Anwendung der 12 Symmetrioperationen der Gruppe D_{3d} (siehe die Begründung in 4.1) die so reduzierten \vec{k} -Punkte auf den doppelten irreduziblen wedge ab. Der freie Verschiebungsvektor \vec{k}_0 wird dabei so variiert, dass möglichst viele \vec{k} -Punkte aufeinander zu liegen kommen.

In dem vorliegenden Fall wurde

$$MG_1 = MG_2 = MG_3 = 6 \quad (7.14)$$

gewählt. Der Verschiebungsvektor erwies sich als optimal für

$$\vec{k}_0 = \frac{1}{3MG_1} \vec{b}_1 + \frac{1}{3MG_2} \vec{b}_2 + \frac{1}{2MG_3} \vec{b}_3, \quad (7.15)$$

hier also

$$\vec{k}_0 = \frac{1}{18}\vec{b}_1 + \frac{1}{18}\vec{b}_2 + \frac{1}{12}\vec{b}_3. \quad (7.16)$$

Damit wird die reziproke Elementarzelle in 216 volumengleiche Parallelepipede aufgeteilt, deren Zentren $\vec{k}_{\vec{n}}$ bei der Reduktion auf den doppelten irreduziblen Keil auf 42 Punkte zu liegen kommen, die in folgender Tabelle aufgelistet sind (N_n ist die Vielfachheit des n -ten Punktes):

n	k_1	k_2	k_3	N_n	n	k_1	k_2	k_3	N_n	n	k_1	k_2	k_3	N_n
1	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{12}$	6	15	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{3}{12}$	6	29	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{5}{12}$	6
2	$\frac{1}{18}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{1}{12}$	6	16	$\frac{1}{18}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{3}{12}$	6	30	$\frac{1}{18}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{5}{12}$	6
3	$\frac{1}{18}$	$\frac{7}{18}$	$\frac{1}{12}$	6	17	$\frac{1}{18}$	$\frac{7}{18}$	$\frac{3}{12}$	6	31	$\frac{1}{18}$	$\frac{7}{18}$	$\frac{5}{12}$	6
4	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{12}$	6	18	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{3}{12}$	6	32	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{5}{12}$	6
5	$\frac{1}{9}$	$\frac{5}{18}$	$\frac{1}{12}$	6	19	$\frac{1}{9}$	$\frac{5}{18}$	$\frac{3}{12}$	6	33	$\frac{1}{9}$	$\frac{5}{18}$	$\frac{5}{12}$	6
6	$\frac{1}{9}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{1}{12}$	4	20	$\frac{1}{9}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{3}{12}$	4	34	$\frac{1}{9}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{5}{12}$	4
7	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{1}{12}$	6	21	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{3}{12}$	6	35	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{5}{12}$	6
8	$\frac{2}{9}$	$\frac{7}{18}$	$\frac{1}{12}$	4	22	$\frac{2}{9}$	$\frac{7}{18}$	$\frac{3}{12}$	4	36	$\frac{2}{9}$	$\frac{7}{18}$	$\frac{5}{12}$	4
9	$\frac{2}{9}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{12}$	6	23	$\frac{2}{9}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{3}{12}$	6	37	$\frac{2}{9}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{5}{12}$	6
10	$\frac{5}{18}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{12}$	6	24	$\frac{5}{18}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{3}{12}$	6	38	$\frac{5}{18}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{5}{12}$	6
11	$\frac{5}{18}$	$\frac{5}{18}$	$\frac{1}{12}$	6	25	$\frac{5}{18}$	$\frac{5}{18}$	$\frac{3}{12}$	6	39	$\frac{5}{18}$	$\frac{5}{18}$	$\frac{5}{12}$	6
12	$\frac{7}{18}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{12}$	6	26	$\frac{7}{18}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{3}{12}$	6	40	$\frac{7}{18}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{5}{12}$	6
13	$\frac{7}{18}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{1}{12}$	2	27	$\frac{7}{18}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{3}{12}$	2	41	$\frac{7}{18}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{5}{12}$	2
14	$\frac{4}{9}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{12}$	2	28	$\frac{4}{9}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{3}{12}$	2	42	$\frac{4}{9}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{5}{12}$	2

Tabelle 7.1: 42 Punkte im doppelten irreduziblen Keil

7.4 Basale und sphärische Mittelung der Impulsdichte

Um die Impulsdichte entsprechend dem Experiment für eine gegebene Komponente p_{\parallel} in z -Richtung und eine basale Komponente p_{\perp} azimuthal zu mitteln, wurden im irreduziblen wedge ($\rho(\underline{\alpha}\vec{p}) = \rho(\vec{p})$ wegen (6.1) und (6.17)) verschiedene äquidistante Richtungen ausgewählt und mit ihnen nach der angenäherten harmonischen Analyse der erste Koeffizient der Entwicklung berechnet. Wählt man als Azimutwinkel die vier Werte $0, \frac{\pi}{18}, \frac{\pi}{9}$ und $\frac{\pi}{6}$, so ergibt sich nach dem Sehnen-Trapez-Verfahren

$$\overline{\rho(\vec{p})} = \frac{1}{3} \left(\frac{\rho(p_{\parallel}, p_{\perp}, 0)}{2} + \rho(p_{\parallel}, p_{\perp}, \frac{\pi}{18}) + \rho(p_{\parallel}, p_{\perp}, \frac{\pi}{9}) + \frac{\rho(p_{\parallel}, p_{\perp}, \frac{\pi}{6})}{2} \right), \quad (7.17)$$

wobei der Impuls hier in Zylinderkoordinaten angegeben wurde. Auf diese Weise wurde die basal gemittelte Impulsdichte in Schritten von $\Delta p_{\parallel} = \Delta p_{\perp} = 0.1$ au bis zu Werten von $p_{\parallel} = p_{\perp} = 6$ au berechnet. Für vier Azimutwinkel waren damit für die Tupel $(p_{\parallel}; p_{\perp})$ auf einer IBM-SP2 insgesamt $4 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 0.75 = 10800$ Minuten Rechenzeit (7,5 CPU-Tage) erforderlich (für jeden Wert musste das Eigenwertproblem (3.55) mit einem Bedarf von etwa 45 Sekunden gelöst werden). Die sphärische Mittelung konnte analog dem Fall der

Ladungsdichte und dem Austausch- und Korrelationspotential mit einer Richtungsformel durchgeführt werden (siehe Anhang A.2.2).

7.5 Basale Mittelung des Compton-Profiles und Wahl der Integrationsgrids

Für die basale Mittelung der Compton-Profile erwies es sich in puncto Rechenzeit als günstiger die Richtungen der zu berechnende Profile im irreduziblen Keil nicht strikt äquidistant zu wählen, sondern als ganzzahlige Linearkombinationen von \vec{b}_1 und \vec{b}_2 . Für jede Richtung des Compton-Profiles muss nach (6.2) für jeden Betrag q über die Ebene

$$\vec{p} \cdot \vec{n} - q = 0 \quad (7.18)$$

integriert werden (siehe auch Abbildung 7.1). Ein in die betreffende Ebene gelegtes Integrationsgrid sollte dabei natürlich so beschaffen sein, dass möglichst wenige Vektoren $\vec{p} = \vec{k} + \vec{K}$ nach Translation mit $-\vec{K}$ und Mappen mit einer der 24 Symmetrieoperationen im irreduziblen Keil übrigbleiben, weil von der Anzahl der hier zu lösenden Eigenwertproblemen die Rechenzeit wesentlich abhängt. Hierbei zeigte sich, sowohl bei der Wahl des Grids wie auch, wie schon eingangs erwähnt, bei der basalen Profilrichtung, Linearkombinationen der reziproken Fundamentalvektoren mit Brüchen kleiner Nenner bzw. ganzen Zahlen als Koeffizienten zu verwenden. Für die Wahl des Intervalls der Beträge q für die zu berechnenden Compton-Profile erwies sich die Setzung

$$\Delta q = \frac{|n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3|}{N_q} \quad (7.19)$$

mit einer ganzen Zahl N_q als günstig, und N_q nach gewünschtem Δq anzupassen. Für $\Delta q \approx 0.1$ au ergibt das für die Richtungen $[10\bar{1}0]$, $[41\bar{5}0]$, $[21\bar{3}0]$, $[11\bar{2}0]$ sowie $[0001]$ die in Tabelle 7.2 gegebenen Divisoren. Dieser Sachverhalt wird weiter unten exemplarisch verdeutlicht. Für ein Ebenenraster mit Abstand $q = i_1 \Delta q$ zum Ursprung werden jeweils Schnittpunkte mit der x -Achse $p_x = \tilde{p}_2 = i_2 \tilde{\Delta}_2$ ausgewählt und nach Gleichung (7.18), formuliert in Einheitsvektoren $\vec{e}_{\vec{b}_1}$ und $\vec{e}_{\vec{b}_2}$ in Richtung der reziproken Fundamentalvektoren:

	N_q	Δq
$[0001]$	5	0.09931
$[10\bar{1}0]$	16	0.09770
$[41\bar{5}0]$	72	0.09949
$[21\bar{3}0]$	42	0.09847
$[11\bar{2}0]$	28	0.09670

Abbildung 7.2: N_q für Richtungen im irreduziblen Keil

$$\tilde{p}_1 = \frac{2}{n_x - \sqrt{3}n_y}(q - n_x \tilde{p}_2), \quad (7.20)$$

die zugehörigen \tilde{p}_1 -Komponenten bestimmt. In z -Richtung hat man einfach $\tilde{p}_3 = i_3 \tilde{\Delta}_3$. Die Kantenlänge der Integrationsquader Δ_2 in (6.20) geht dabei aus $\tilde{\Delta}_2$ durch Multiplikation mit einem richtungsabhängigen Faktor hervor:

$$\Delta_2 = \tilde{\Delta}_2 \frac{1}{\left| \frac{n_x}{\sqrt{3}} - n_y \right|}. \quad (7.21)$$

Damit wird der p -Raum nach

$$\tilde{p}_{i_1 i_2 i_3} = \tilde{p}_1 \vec{e}_{\vec{b}_1} + \tilde{p}_2 \vec{e}_{\vec{b}_2} + \tilde{p}_3 \vec{e}_{\vec{b}_3} = \frac{2}{n_x - \sqrt{3}n_y} (i_1 \Delta q - n_x i_2 \tilde{\Delta}_2) \vec{e}_{\vec{b}_1} + i_2 \tilde{\Delta}_2 \vec{e}_{\vec{b}_2} + i_3 \tilde{\Delta}_3 \vec{e}_{\vec{b}_3} \quad (7.22)$$

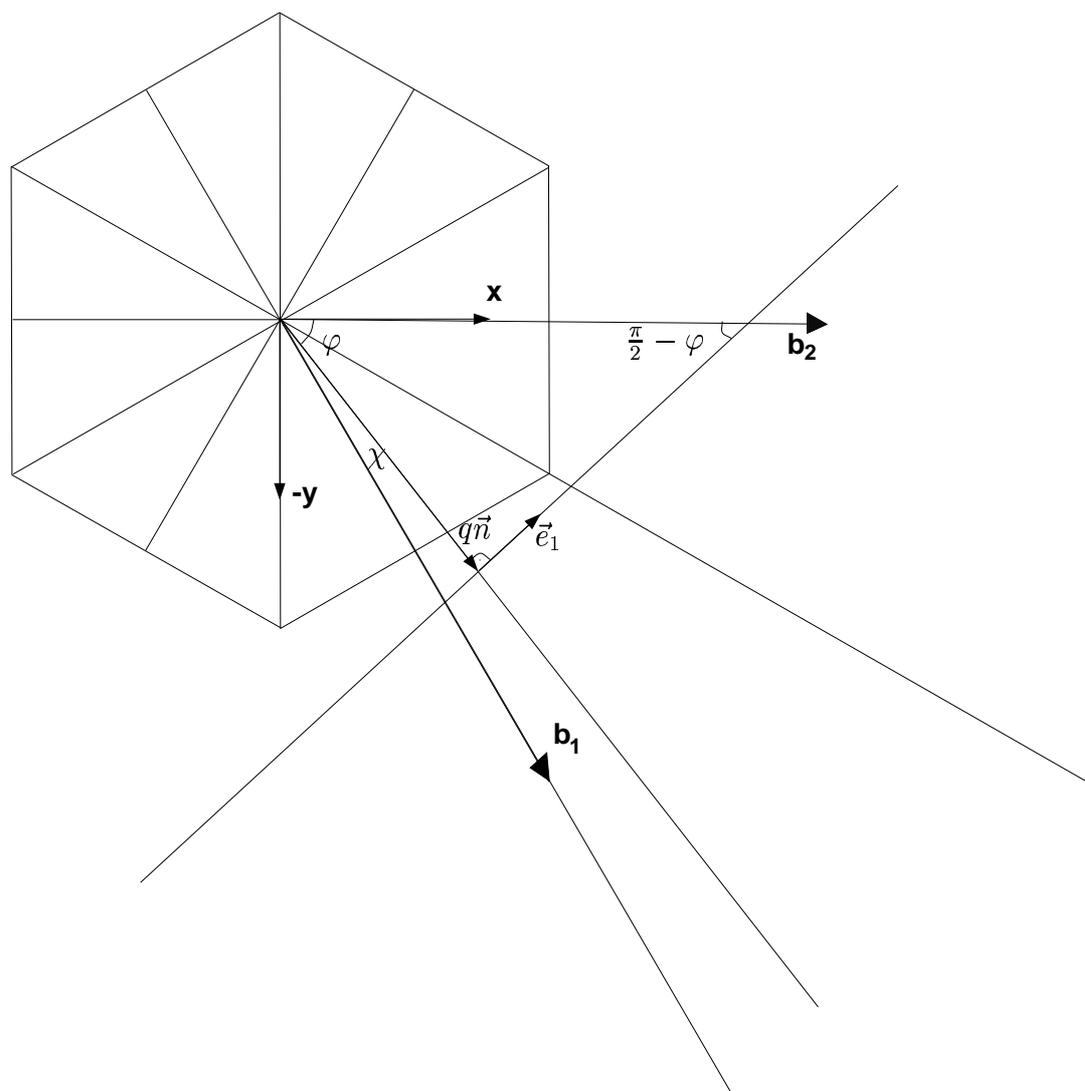


Abbildung 7.1: Integrationsebene für ein basales Compton-Profil

$(i_1; i_2; i_3) \in \mathcal{Z}^3$ diskretisiert. i_1 zählt dabei die Ebenen durch, d.h. die Ebene im Abstand q vom Ursprung wird mit dem Grid

$$\vec{p}_{i_2 i_3} = \frac{2}{n_x - \sqrt{3}n_y} (q - n_x i_2 \tilde{\Delta}_2) \vec{e}_{\vec{b}_1} + i_2 \tilde{\Delta}_2 \vec{e}_{\vec{b}_1} + i_3 \tilde{\Delta}_3 \vec{e}_{\vec{b}_3}, \quad (i_2; i_3) \in \mathcal{Z}^2 \quad (7.23)$$

versehen. Um bei der Berechnung der Compton-Profile künstliche Anisotropien zu vermeiden, wurde bei der Begrenzung der Integrationsgrids die Abbruchbedingung

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \leq p_{\max}^2 \quad (7.24)$$

verwendet. Eine erhebliche Verringerung des Rechenaufwandes gelingt, wie schon am Ende von Kapitel 6 erwähnt wurde, durch anschließende Reduzierung auf den irreduziblen wedge der Integrationsebene, wobei im Falle der Richtung $[0001]$ eine vorherige Verschiebung des Grids um einen dem in Abschnitt 7.3 ähnlichen Vektor $\vec{k}_0 = \frac{1}{3MG_1} \vec{b}_1 + \frac{1}{3MG_2} \vec{b}_2$ günstig ist.

Wählt man nun zum Beispiel $p_{\max} = 12$ au, so ergibt sich die Anzahl N der Gridpunkte \vec{p}_j für $\chi = 20^\circ$, $q = 0.1$ au, $\tilde{\Delta}_2 = 0.05$ au und $\tilde{\Delta}_3 = 0.05$ au gleich der Anzahl N_{red} der reduzierten Punkte zu $N = N_{\text{red}} = 98970$. Dagegen ergeben sich für die Kristallrichtung $[21\bar{3}0]$ mit $\chi \approx 19.107^\circ$, $q = \frac{|2\vec{b}_1 + \vec{b}_2|}{42} \approx 0.0985$ au, $\tilde{\Delta}_2 = \frac{|\vec{b}_1|}{26} \approx 0.06$ au und $\tilde{\Delta}_3 = \frac{|\vec{b}_2|}{10} \approx 0.0497$ au die Anzahl der \vec{p}_j zu $N = 8281$ und $N_{\text{red}} = 780$. Besser ist das Verhältnis in den anderen betrachteten Kristallrichtungen. Folgende Übersicht enthält die Zahlen für den jeweiligen q -Wert in der Umgebung von 0.1 au und den jeweilig gewählten Parametersatz $\{MG_1, MG_2\}$ aus Tabelle 7.4.

	$[0001]$	$[10\bar{1}0]$	$[41\bar{5}0]$	$[21\bar{3}0]$	$[11\bar{2}0]$
N	28052	40599	82817	82881	41020
N_{red}	145	144	450	780	90

Die gleiche Genauigkeit in den nicht hochsymmetrischen Richtungen wird also mit größerem Rechenaufwand erkaufte. Zur Berechnung des Profilwertes für diesen q -Wert benötigt eine moderne DEC-ALPHA ca. 67 CPU-Minuten. Die Werte für $\tilde{\Delta}_2$ und $\tilde{\Delta}_3$ in obigem Beispiel wurden dabei im zweiten Fall aus einfachen Brüchen von $|\vec{b}_1|$ bzw. $|\vec{b}_2|$ gewonnen, mit natürlichen Nennern $MG_1 = 26$ und $MG_2 = 10$.

Nach Multiplikation mit dem Richtungsfaktor nach (7.21), der hier etwa 0.9165 beträgt, erhält man für die Kantenlängen eines Integrationsrechtecks der Ebene $\Delta_2 \approx 0.0551$ au und $\Delta_3 \approx 0.0497$ au, und für die zugehörige Fläche $A \approx 2.74 \cdot 10^{-3}$ au².

n_1	n_2	$\chi/^\circ$	$\frac{1}{\left \frac{n_x}{\sqrt{3}} - n_y \right }$
1	0	0	0.8660
4	1	10.893	0.8819
2	1	19.107	0.9165
1	1	30.000	1

Tabelle 7.2: Numerisch günstige Richtungen entlang reziproker Gittervektoren

Die Abhängigkeit der Genauigkeit eines Compton-Profiles von der Fläche der verwendeten Rechtecke, und damit von den Parametern MG_1 und MG_2 bzw. MG im Falle der Richtung $[0001]$ ist in Tabelle 7.3 für $[10\bar{1}0]$ dokumentiert. p_{\max} wurde für diese Untersuchung klein gehalten.

[10 $\bar{1}0$], $q = \frac{ \bar{b}_1 }{16} \approx 0.977$ au					
MG ₁	MG ₂	N	N_{red}	$A/(10^{-3} \text{ au}^2)$	J/au^{-1}
2	2	23	6	168.1	8.13220
4	5	104	15	33.61	7.96451
8	5	203	27	16.81	8.02731
12	5	297	39	11.20	8.00833
12	10	508	78	5.60	8.01464
24	10	1159	144	2.80	8.01876
48	10	4551	528	1.40	8.01927
48	20	4551	528	0.70	8.01790
96	20	9063	1056	0.35	8.01807

Tabelle 7.3: Konvergenzverhalten in Abhängigkeit des Grids

Zu erkennen ist, dass sich ab $\text{MG}_1 = 24$, $\text{MG}_2 = 10$ die ersten beiden Nachkommastellen nicht mehr, und die dritte nur mehr gering ändern. Dieser Satz mit einer vom Grid herrührenden Unsicherheit von $\Delta J = 0.002 \text{ au}^{-1}$ wurde zur Berechnung der Compton-Profilen in dieser Arbeit verwendet. Entsprechend der Größe des zugehörigen Flächenelementes $A = 2.80 \cdot 10^{-3} \text{ au}^2$ wurden auch die Parametersätze für die anderen berechneten Profile gewählt, zusammengefasst in Tabelle 7.4.

	MG ₁	MG ₂	$A/10^{-5} \text{ au}^2$
[0001]	28	28	270
[10 $\bar{1}0$]	24	10	280
[41 $\bar{5}0$]	25	10	274
[21 $\bar{3}0$]	26	10	274
[11 $\bar{2}0$]	28	10	277

Tabelle 7.4: Gridparametersätze für die betrachteten Kristallrichtungen

Für den Abschneideparameter wurde $p_{\text{max}} = 12$ au gewählt. Um eine Approximation an den wahren Wert von $J(q)$ für unendlich großes p_{max} zu gewinnen, wurde nach einer Anregung von Bross so vorgegangen, dass für einen berechneten Wert von $J(q)$ die Entwicklung zwischen $p_{\text{max}} = 10$ au und $p_{\text{max}} = 12$ au in Schritten von 0.2 au beobachtet wurde, und aus den so gewonnenen Werten $(p_{\text{max},i}; J(q; p_{\text{max},i}))$ das Konvergenzverhalten mit einer angenommenen Abhängigkeit

$$J(q; p_{\text{max}}) = \alpha + \frac{\beta}{(\gamma + p_{\text{max}})^\nu} \quad (7.25)$$

mittels der Methode der kleinsten Quadrate angefitet wurde. α ist dann eine Approximation für $J(q; p_{\text{max}} = \infty)$. β ist immer negativ, da $J(q; p_{\text{max},i})$ wegen des stets positiven Integranden eine streng monoton wachsende Funktion von p_{max} ist. Tabelle 7.5 beinhaltet diesen Fit für den gleichen Profilwert $J_{[10\bar{1}0]}(\frac{|\bar{b}_1|}{16})$, der schon bei der Untersuchung der Grid-Genauigkeit als Beispiel angegeben wurde. r^2 bezeichnet die Summe der Abwei-

chungsquadrate.

$$r^2 = \sum_{i=1}^n \left[J(q; p_{\max,i}) - \alpha - \frac{\beta}{(\gamma + p_{\max,i})^\nu} \right]^2.$$

Der hohe Wert für $\nu \approx 5$ deutet auf ein Abklingen der Impulsdichte $\rho(p)$ mit etwa

$p_{\max,i}/\text{au}$	10.0	10.2	10.4	10.6	10.8	11.0
$J(q; p_{\max,i})/\text{au}^{-1}$	9.32853	9.33013	9.33160	9.33293	9.33413	9.33521
	11.2	11.4	11.6	11.8	12.0	
	9.33621	9.33710	9.33792	9.33867	9.33934	
	α	β	γ	ν	r^2	
	9.34819	-3576.55	1.45088	4.96752	$2.95 \cdot 10^{-10}$	

Tabelle 7.5: Konvergenzverhalten mit wachsendem p_{\max}

$\propto \frac{1}{|\vec{p}|^7}$ für $|\vec{p}| > 10$ au hin, stärker als $\propto \frac{1}{|\vec{p}|^4}$ wie Roth-Seeffrid und Bross ([RSB77]) für das MAPW-Verfahren aufgrund seiner stetigen Ableitung der Wellenfunktionen auf der Oberfläche der APW-Kugeln angegeben haben. Jedoch hat Bross in seiner Arbeit über Kupfer ([Bro82]) durchaus ein schnelleres Abfalles als $\propto \frac{1}{|\vec{p}|^5}$ für großes $|\vec{p}|$ ermittelt. Die hier verwendeten Fits stützen demnach diese Aussage.

r stellt ein Maß für die Genauigkeit des Näherungswertes α da. r lag bei den ausgeführten Rechnungen meist unter dem oben angegebenen Wert, und man erhält eine Fehlerschranke von $\Delta J \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ au}^{-1}$, ein um einen Faktor 100 kleineren Wert als ΔJ aus der Grobheit des Grids. Letztere ist demnach ausschlaggebend und die berechneten Compton-Profilen können mit einer gerechtfertigten Genauigkeit von zwei Nachkommastellen angegeben werden. Eine dritte ist vertretbar mit dem erwähnten Fehler von $\Delta J = 0.002 \text{ au}^{-1}$, wobei die sphärische Mittelung der basalen Profile noch nicht berücksichtigt wurde.

Da sich für die unterschiedlichen Richtungen leicht abweichende Δq -Werte (siehe oben) ergaben, man aber für die Berechnung von basalem Mittelwert bzw. anisotropem Profil gleiche Abstände benötigt, wurden die Profile anschliessend mittels kubischer Splines für einen Punktabstand von 0.1 au interpoliert. Ab $q = 3$ au wurde die Schrittweite verdoppelt. Zur Ermittlung eines Mittelwertes aus den in Tabelle 7.2 angegebenen nichtäquidistanten Richtungen empfiehlt sich die angenäherte harmonische Analyse. $J(\varphi)$ ist eine Funktion mit Periode $\frac{2\pi}{6}$ und ist wegen den Spiegelebenen σ_v gerade, d.h. wir können entwickeln:

$$J(\varphi) \approx \sum_{n=0}^r a_n \cos(6n\varphi). \quad (7.26)$$

Sind die Profile für die Winkel φ_i , $i = 1, \dots, N$ bekannt, so gewinnt man mit der Methode der kleinsten Quadrate für die Koeffizienten a_n folgendes lineares Gleichungssystem:

$$\sum_{n=0}^r \left[\sum_{i=1}^N \cos(6n\varphi_i) \cos(6k\varphi_i) \right] = \sum_{i=1}^N J(\varphi_i) \cos(6k\varphi_i) \quad \forall \quad k = 0, \dots, r, \quad (7.27)$$

oder

$$\vec{a}^T \underline{\underline{A}} = \vec{b}^T, \quad (7.28)$$

$$\text{mit } \vec{a} = \begin{pmatrix} a_0 \\ \vdots \\ a_r \end{pmatrix}, \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N J(\varphi_i) \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^N J(\varphi_i) \cos(6r\varphi_i) \end{pmatrix}$$

und der symmetrischen $(r + 1, r + 1)$ -Matrix

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} N & \sum_{i=1}^N \cos(6\varphi_i) & \sum_{i=1}^N \cos(12\varphi_i) & \cdots & \sum_{i=1}^N \cos(6r\varphi_i) \\ \sum_{i=1}^N \cos(6\varphi_i) & \sum_{i=1}^N (\cos(6\varphi_i))^2 & \sum_{i=1}^N \cos(6\varphi_i) \cos(12\varphi_i) & \cdots & \sum_{i=1}^N \cos(6\varphi_i) \cos(6r\varphi_i) \\ \sum_{i=1}^N \cos(12\varphi_i) & \sum_{i=1}^N \cos(12\varphi_i) \cos(6\varphi_i) & \sum_{i=1}^N (\cos(12\varphi_i))^2 & \cdots & \sum_{i=1}^N \cos(12\varphi_i) \cos(6r\varphi_i) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum_{i=1}^N \cos(6r\varphi_i) & \sum_{i=1}^N \cos(6r\varphi_i) \cos(6\varphi_i) & \sum_{i=1}^N \cos(6r\varphi_i) \cos(12\varphi_i) & \cdots & \sum_{i=1}^N (\cos(6r\varphi_i))^2 \end{pmatrix}.$$

Nach Matrixinversion

$$\vec{a} = (\underline{A}^{-1})^T \vec{b} = \underline{A}^{-1} \vec{b}$$

erhält man damit für den Mittelwert

$$a_0 = \sum_{k=0}^r A_{0k}^{-1} b_k = \sum_{k=0}^r A_{k0}^{-1} \sum_{i=1}^N J(\varphi_i) \cos(6k\varphi_i) = \sum_{i=1}^N g_i J(\varphi_i) \quad (7.29)$$

mit den Gewichten

$$g_i = \sum_{k=0}^r A_{k0}^{-1} \cos(6k\varphi_i), \quad i = 1, \dots, N. \quad (7.30)$$

Im Fall einer äquidistanten Unterteilung $\varphi_i = (i - 1)\frac{\pi}{18}$, $i = 1, \dots, 4$ wie in 7.4 liefert das für $r = 0$ das arithmetische Mittel und für $r = 2$ den Mittelwert des Sehnentrapez-Verfahrens. Für die oben speziell gewählten Richtungen ergeben sich die Gewichte in nebenstehender Tabelle.

i	g_i
1	0.19740483539095
2	0.30259516460905
3	0.30259516460905
4	0.19740483539095

Kapitel 8

Ergebnisse und Diskussion

8.1 Bandstruktur und Gitterkonstanten

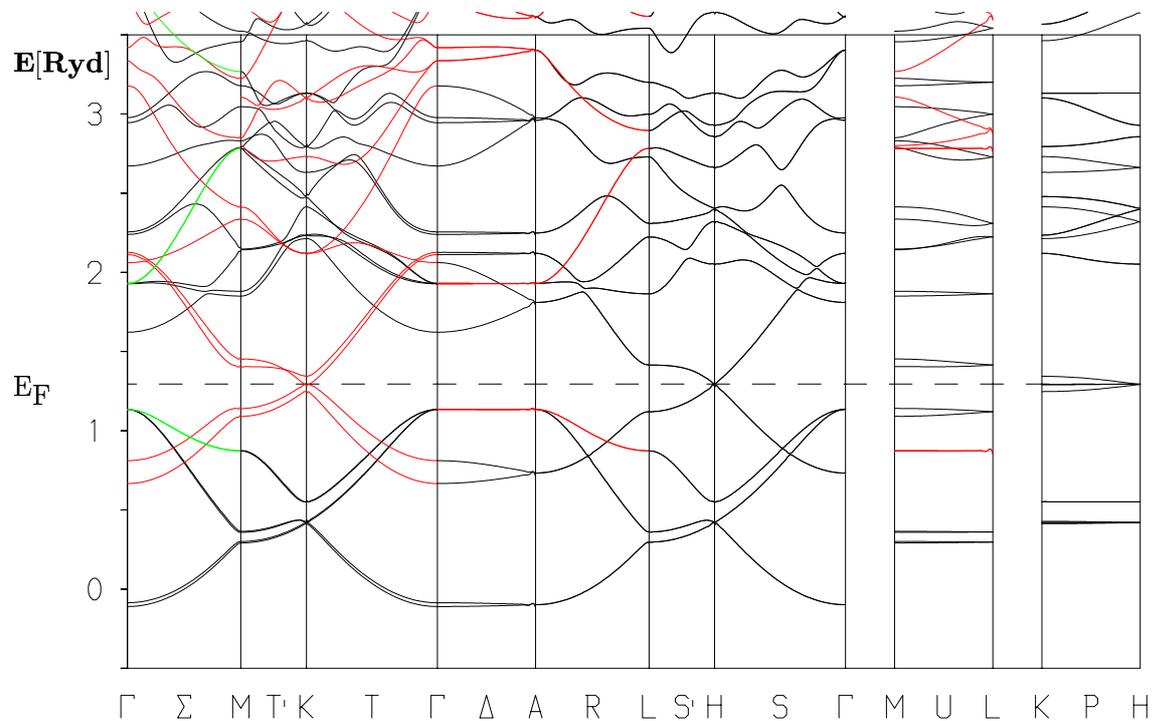


Abbildung 8.1: Die Bandstruktur von Graphit

Dargestellt sind die Energiebänder der 16 Valenzelektronen in der Elementarzelle. Die Farben Schwarz, Rot und Grün entsprechen in der gleichen Reihenfolge den für die Raumgruppe D_{6h}^4 in [Sla65] für die hochsymmetrischen Richtungen (vgl. Abbildung 2.4) der Brillouin-Zone gegebenen irreduziblen Darstellungen. Bei ca. -18.02 Ryd liegen zwei zweifach entartete Core-Zustände vor, die kaum Dispersion zeigen. Man erkennt den metallischen Charakter von Graphit an den von der Fermi-Energie in den Punkten K und H angeschnittenen Valenzbändern. Ebenfalls auffällig ist die geringe Dispersion der Ein-
teilchenenergien in \vec{k}_z -Richtung (Δ , U und P).

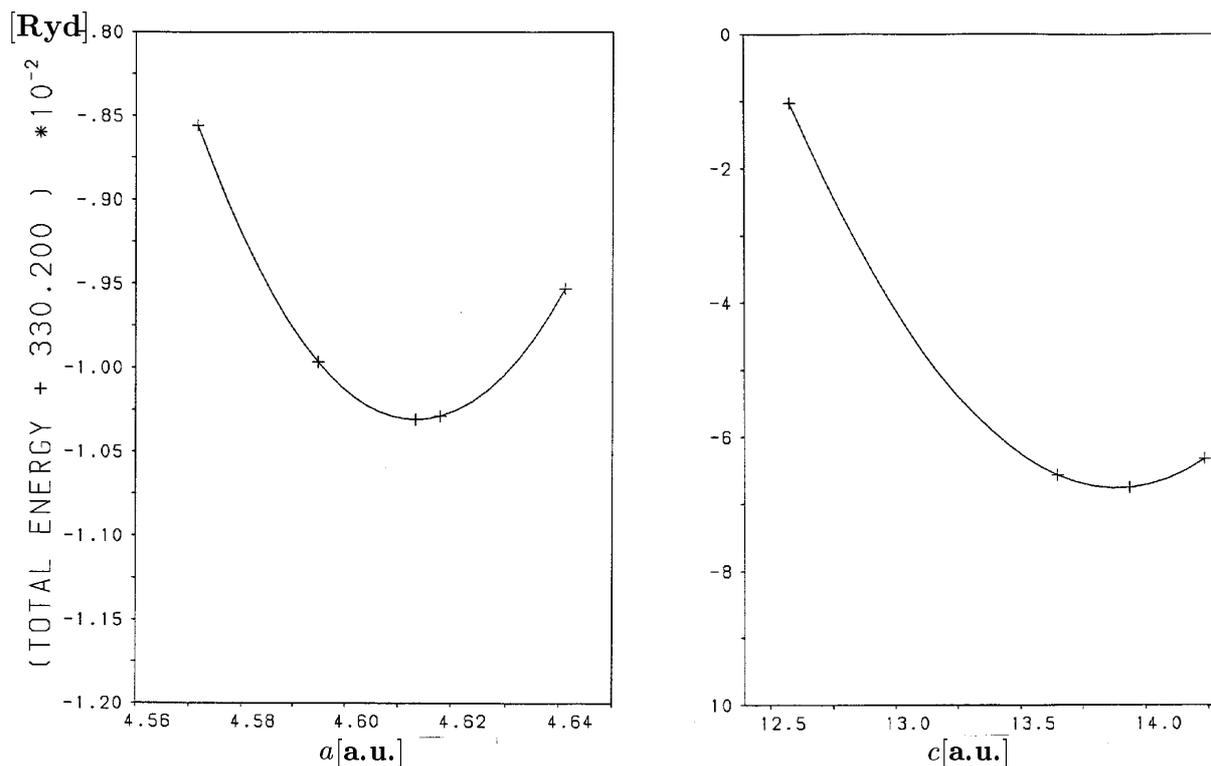


Abbildung 8.2: Abhängigkeit der Gesamtenergie pro Wigner-Seitz-Zelle von den Gitterkonstanten

Von Bross ([Bro99]) stammt die Berechnung der Gesamtenergien pro Wigner-Seitz-Zelle unter Variation der Gitterkonstanten. In den Schichtebenen liegt das Energieminimum mit $a = 4.615$ au 0.6% unter dem experimentellen Wert, in senkrechter Richtung findet man mit $c = 13.875$ au einen um 9.6 % nach oben abweichenden Wert.

8.2 Elektronische Impulsdichte

In Abbildung 8.3 ist die sphärisch gemittelte Impulsdichte dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Dip bei kleinen p -Werten, der wahrscheinlich von dem hier verminderten Beitrag der π -Elektronen herrührt, die für die schwache van-der-Waals-Bindung der Schichten aneinander verantwortlich ist. Der p -Charakter dieser Bindungen unterdrückt kleine Impulse parallel zur c -Achse.

In den Abbildungen 8.4 und 8.7 ist die basal gemittelte Impulsdichte in Abhängigkeit von p_{\parallel} und p_{\perp} dreidimensional aufgetragen. Sehr auffällig ist wieder das Verhalten bei kleinen Impulsbeträgen, wie erwartet hat man wegen den π -Elektronen bei $p = 0$ einen Sattelpunkt, in p_{\parallel} -Richtung (parallel zur c -Achse) steigt die Dichte zunächst und fällt nach Überschreiten eines lokalen Extremums bei $p_{\parallel} = 0.5$ au, während sie mit wachsendem p_{\perp} sofort abfällt.

Die basal gemittelte Impulsdichte, getrennt nach Anteilen von Valenz- und Core-Elektronen, ist in den Abbildungen 8.5 und 8.8 bzw. 8.6 und 8.9 zu sehen. In der graphischen Darstellung ist die Gesamt-Impulsdichte in Abb. 8.7 nicht von der der Valenzelektronen in 8.9 zu unterscheiden, da das Maximum des Anteils der Core-Elektronen (Abb. 8.8) weniger als 3% von dem der Valenzelektronen (8.9) beträgt. Klar zu erkennen ist, dass die Core-Impulsdichte im Verhältnis viel langsamer abklingt als die der Valenzelektronen, wie

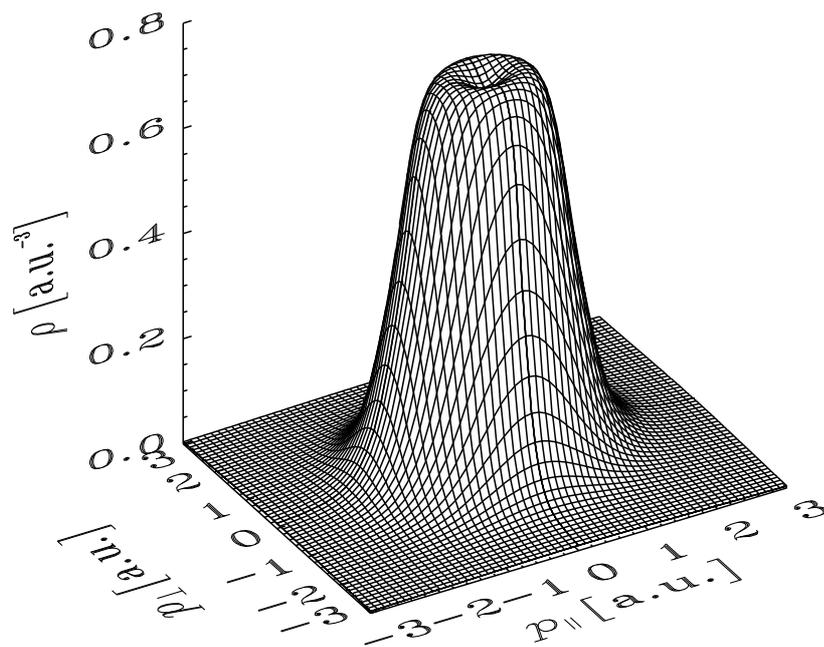


Abbildung 8.3: Sphärisch gemittelte Impulsdichte

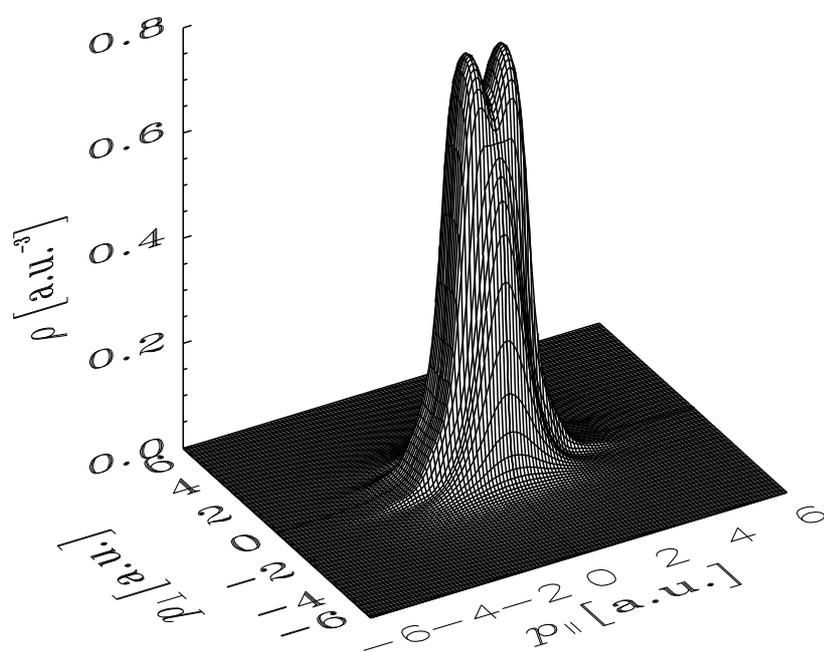


Abbildung 8.4: Basal gemittelte Impulsdichte

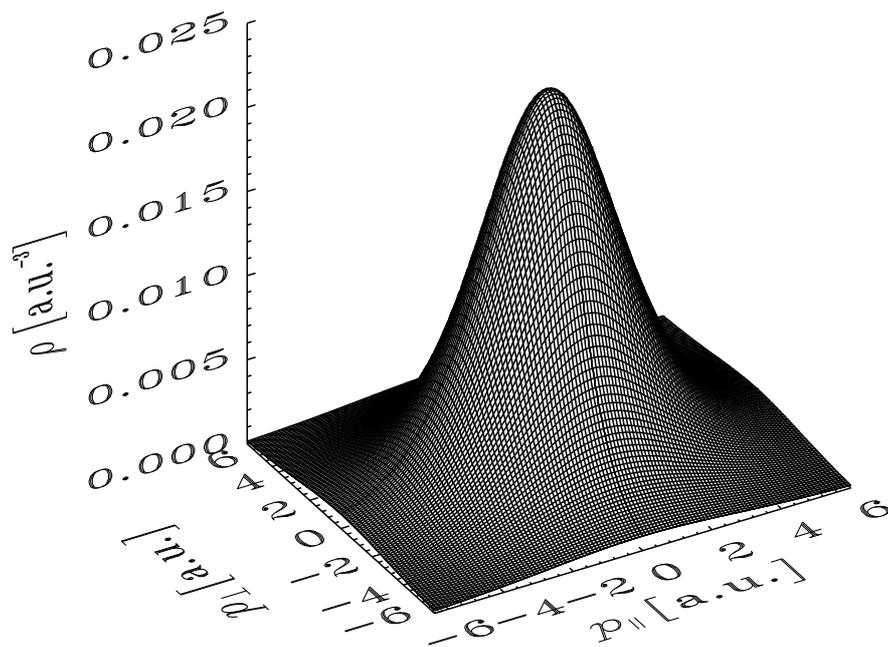


Abbildung 8.5: Basal gemittelte Impulsdichte – Anteil der Core-Elektronen

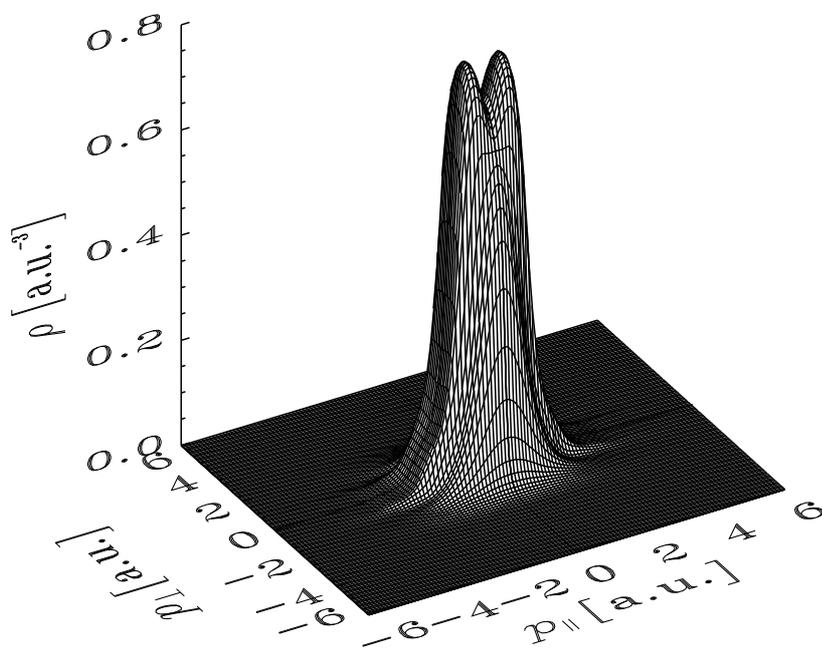


Abbildung 8.6: Basal gemittelte Impulsdichte – Anteil der Valenzelektronen

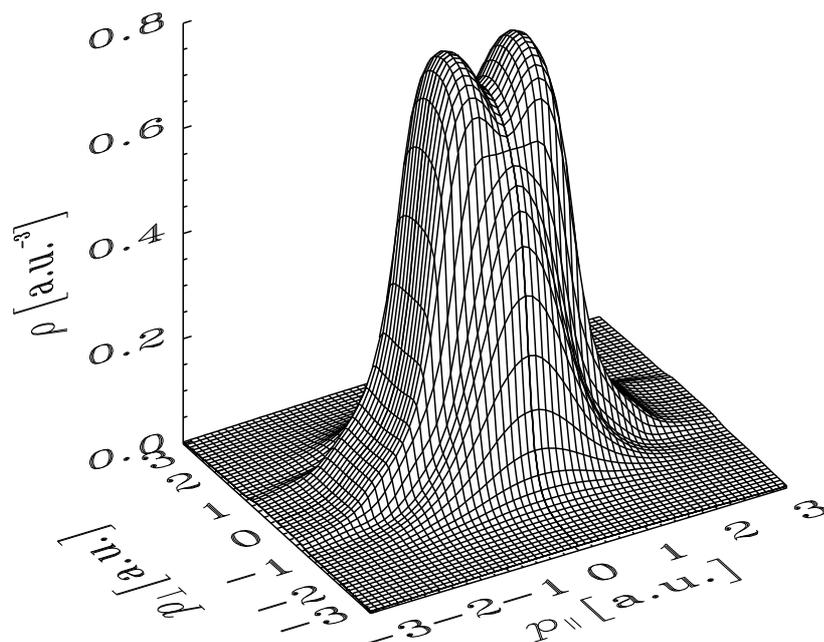


Abbildung 8.7: Basal gemittelte Impulsdichte

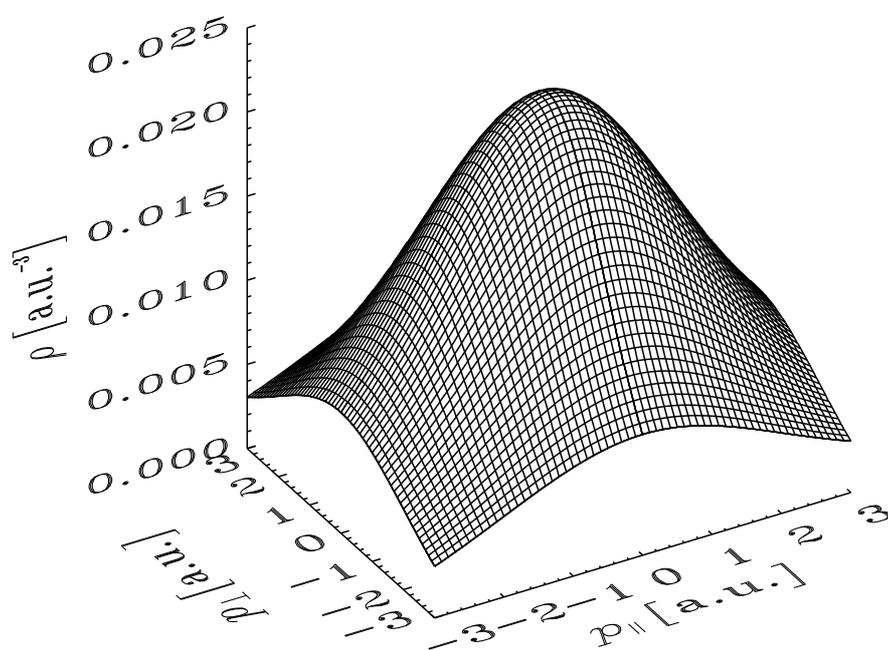


Abbildung 8.8: Basal gemittelte Impulsdichte – Anteil der Core-Elektronen

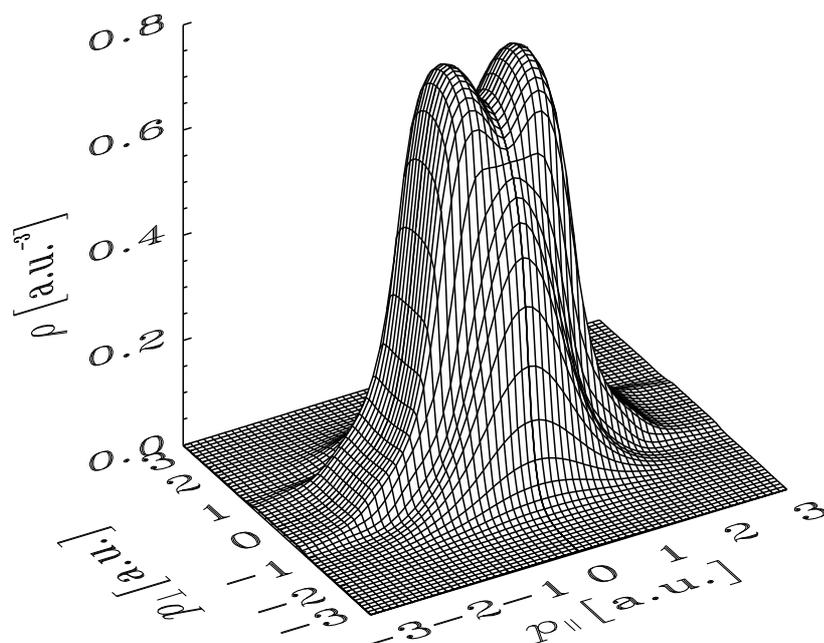


Abbildung 8.9: Basal gemittelte Impulsdichte – Anteil der Valenzelektronen

man das auch von der stärker lokalisierten Wellenfunktion erwartet. Der gesamte strukturelle Beitrag stammt von den Valenzelektronen, z. B. die deutlich zu erkennende Stufe bei $p_{\parallel} \approx 2$ au und $p_{\perp} \approx 1$ au, während die Core-Impulsdichte gleichmäßig abfällt. Noch mehr strukturelle Information entnimmt man der logarithmischen Auftragung der basal gemittelten Impulsdichte in den Abbildungen 8.10 bis 8.15. Für nicht verschwindende Komponenten von p_{\parallel} sieht man Oszillationen in der Abnahme der Impulsdichte mit wachsendem p_{\parallel} , besonders gut zu erkennen in der alleinigen Darstellung der Valenzelektronen (8.12 und 8.15).

In den Abbildungen 8.16 und 8.17 ist die berechnete Impulsdichte in Richtung der c -Achse ($\Gamma - A$ -Richtung) und in der Basal-Ebene gemittelt gemeinsam mit dem Experiment ([STS⁺00]) dargestellt, wobei Vielfachstreckkorrekturen durch eine Monte-Carlo-Simulation ([TSB93a]) sowie experimentelle Auflösung berücksichtigt wurden. Der Fit erfolgte durch Minimierung des globalen χ^2 , also nur ein Skalierungsfaktor für die gesamte 3D-EMD. Abbildung (a) zeigt jeweils den Vergleich mit te- (“thermal evaporation”) Graphit (basale Mittelung), Abbildung (b) den mit lpa- (“laser plasma ablation”) Graphit (sphärische Mittelung). Auffällig an Abbildung 8.16 ist, dass der Dip bei kleinen Werten von p_{\parallel} durch Berücksichtigung der Vielfachstreuung nicht mehr zu erkennen ist. Dieser wird auch im Experiment nicht gesehen. In allen Darstellungen sieht man gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, nur bei kleinen Impulswerten $p < 0.5$ au gibt die MAPW-Rechnung die Dichten etwas zu gering wieder.

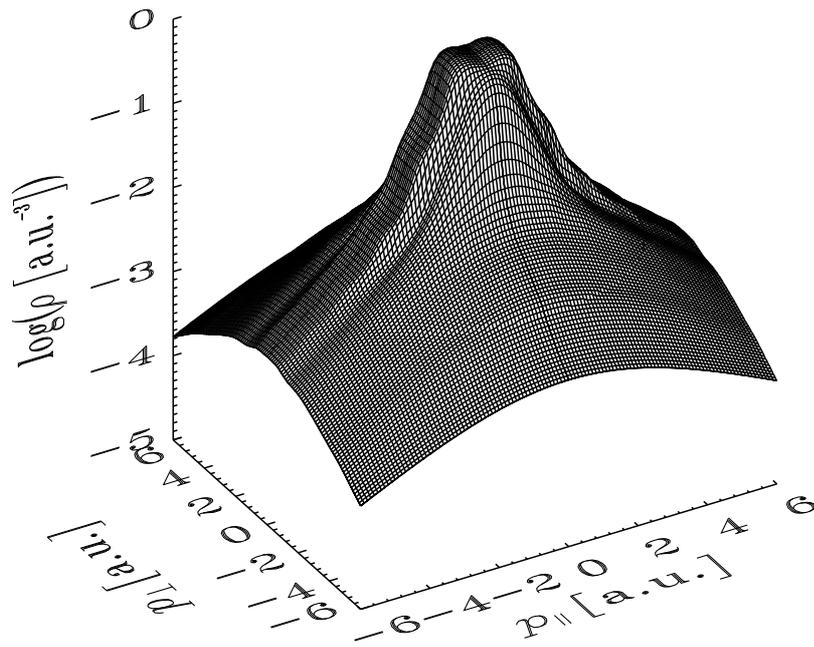


Abbildung 8.10: Basal gemittelte Impulsdichte – logarithmisch

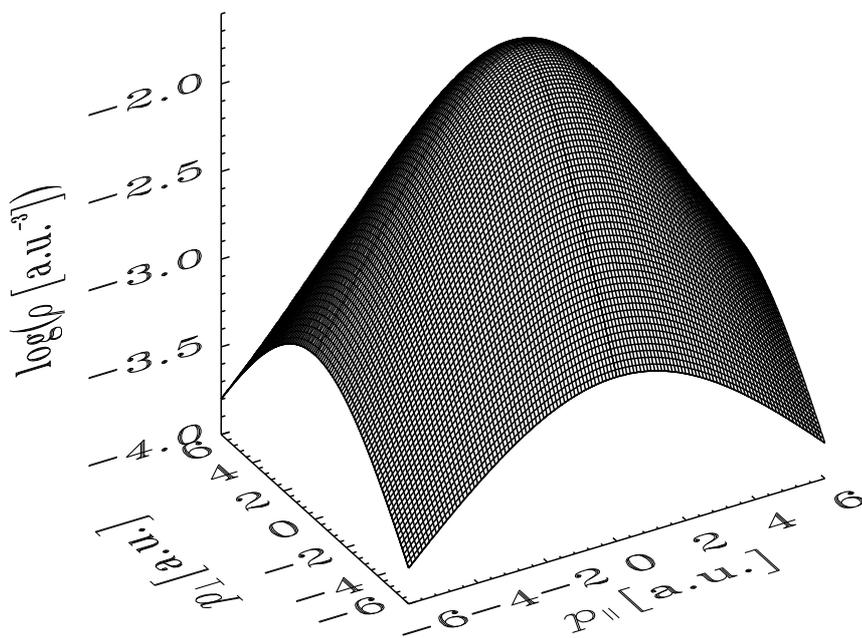


Abbildung 8.11: Basal gemittelte Impulsdichte – Core-Elektronen logarithmisch

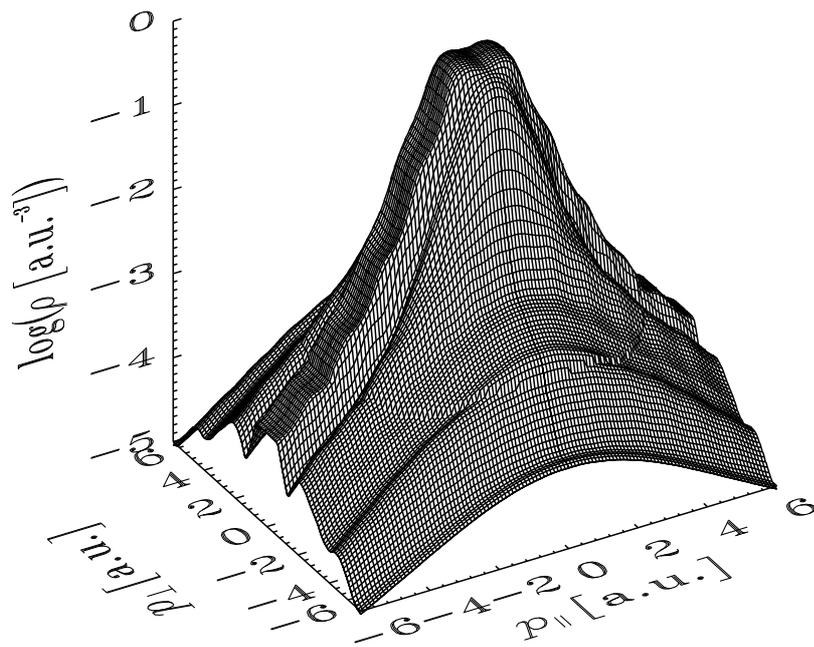


Abbildung 8.12: Basal gemittelte Impulsdichte – Valenz-Elektronen logarithmisch

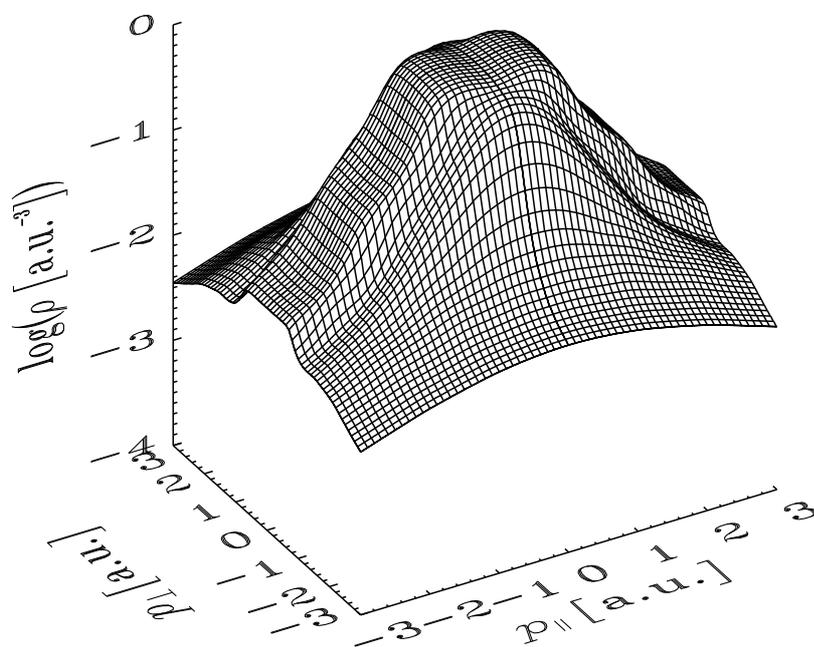


Abbildung 8.13: Basal gemittelte Impulsdichte – logarithmisch

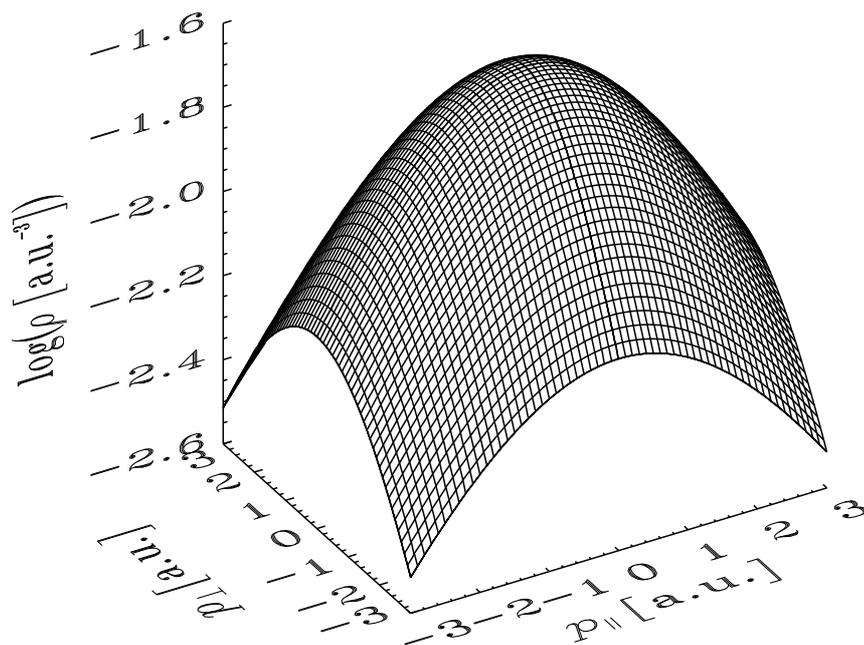


Abbildung 8.14: Basal gemittelte Impulsdichte – Core-Elektronen logarithmisch

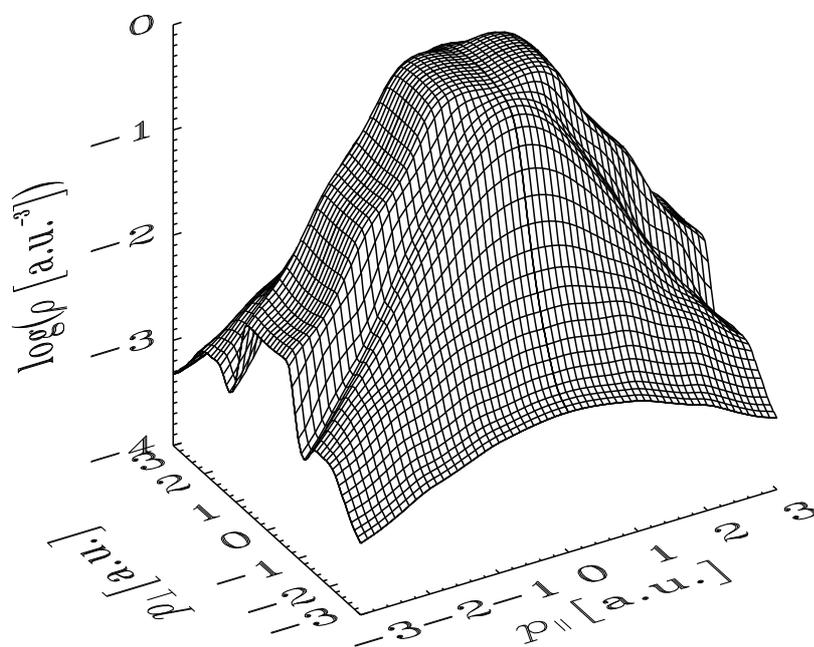
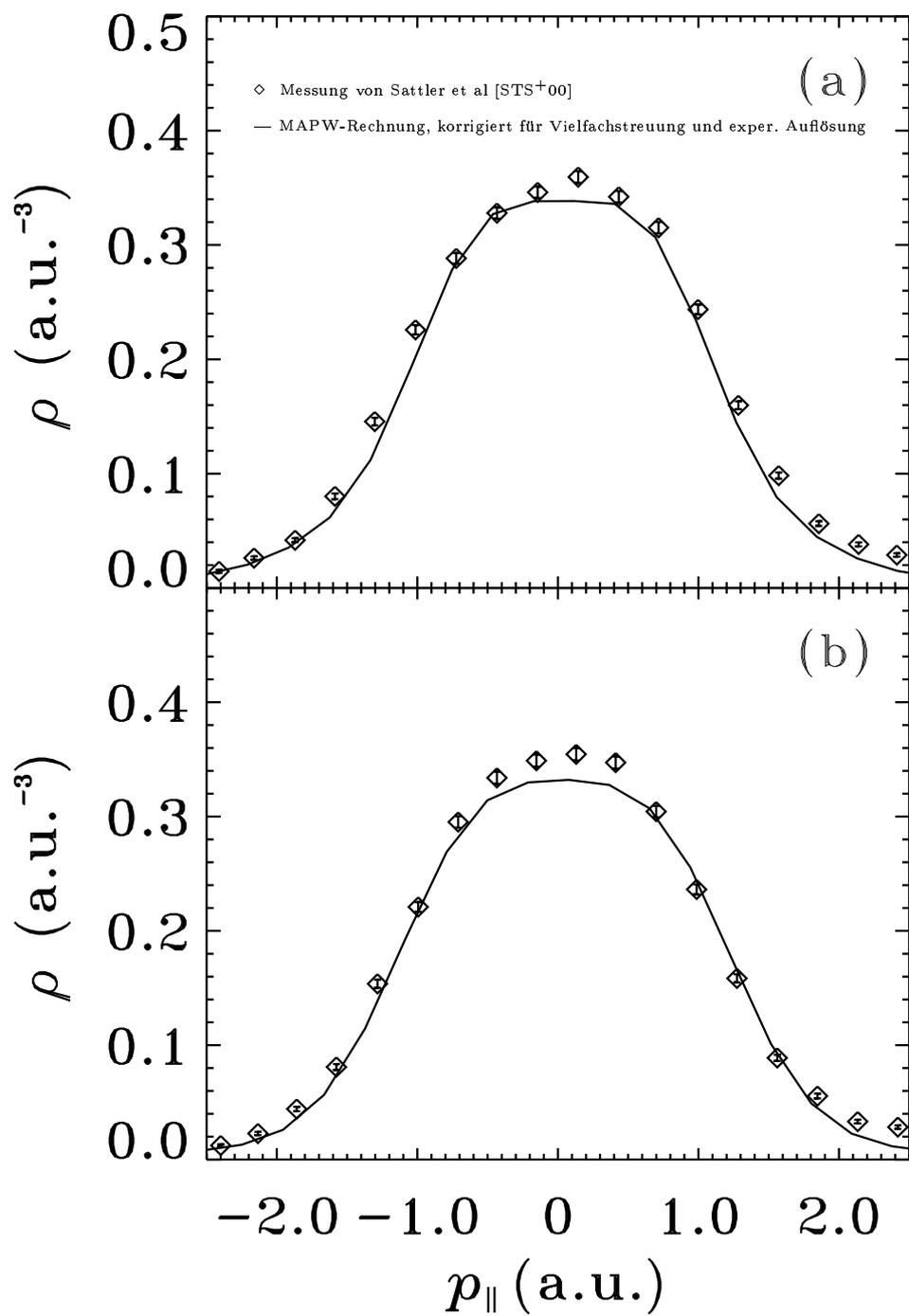
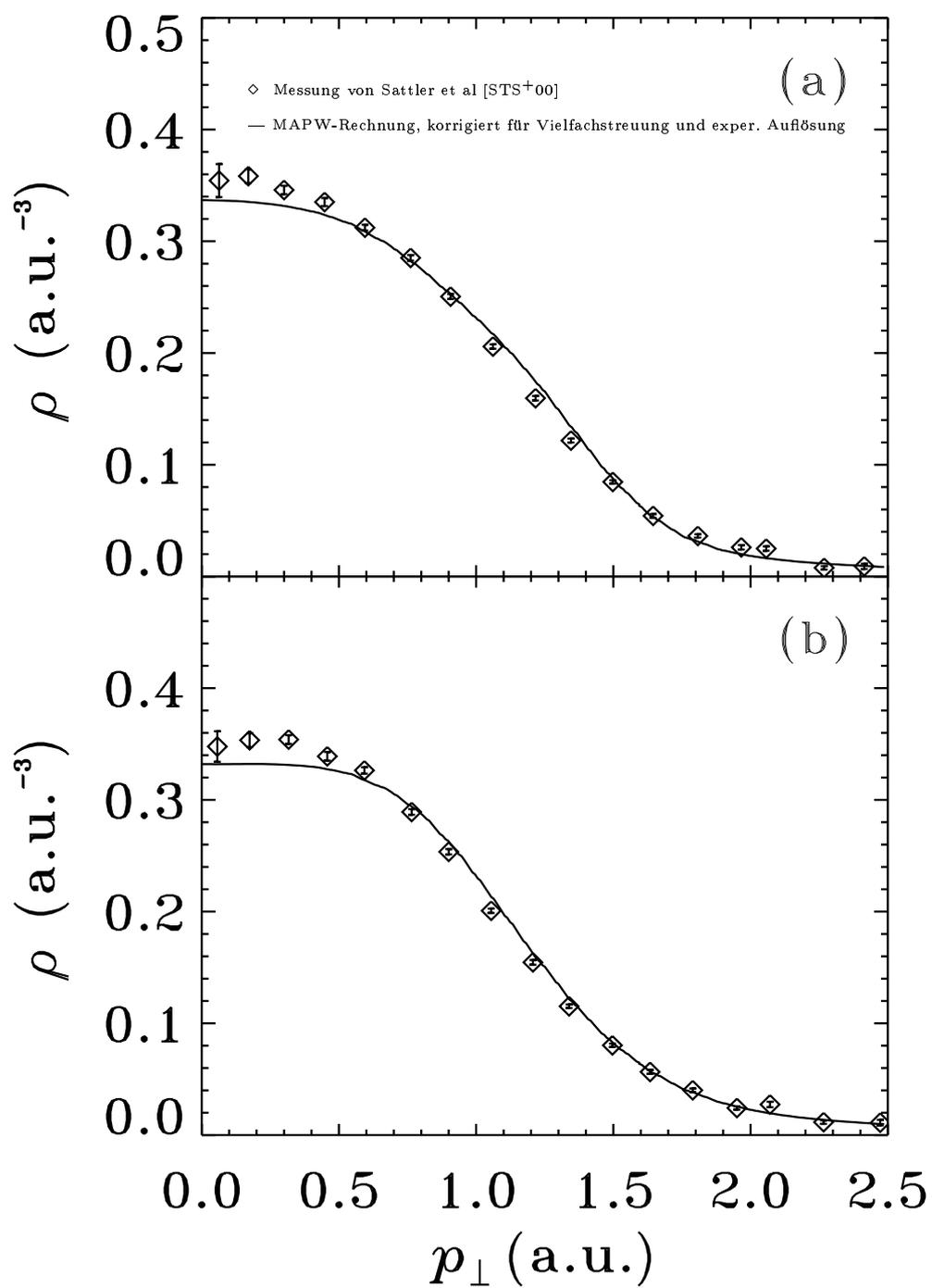


Abbildung 8.15: Basal gemittelte Impulsdichte – Valenz-Elektronen logarithmisch

Abbildung 8.16: Die EMD für te- (a) und lpa-Graphit (b) als Funktion von p_{\perp} bei $p_{||} = 0$

Abbildung 8.17: Die EMD für te- (a) und lpa-Graphit (b) als Funktion von p_{\parallel} bei $p_{\perp} = 0$

8.3 Compton-Profil

In Tabelle 8.1 sind die berechneten Compton-Profilen für die verschiedenen Richtungen angegeben, jeweils der berechnete Wert für die richtungsabhängige günstige Schrittweite und der interpolierte Wert für Schrittweite 0.1 au. Die Compton-Profilen sind auf eine

[0001]		[1010]		[4150]		[2130]		[1120]		$J_{\vec{n}}(q)$ interpoliert					
q	$J(q)$	q	[0001]	[1010]	[4150]	[2130]	[1120]								
.000	9.269	.000	9.435	.000	9.414	.000	9.441	.000	9.471	.000	9.269	9.435	9.414	9.441	9.471
.099	9.249	.098	9.344	.099	9.380	.098	9.414	.097	9.445	.100	9.248	9.341	9.380	9.413	9.443
.199	9.165	.195	9.193	.199	9.234	.197	9.325	.193	9.355	.200	9.163	9.184	9.232	9.321	9.346
.298	8.986	.293	8.982	.298	9.015	.295	9.126	.290	9.193	.300	8.981	8.966	9.011	9.113	9.174
.397	8.698	.391	8.731	.398	8.734	.394	8.793	.387	8.942	.400	8.689	8.705	8.728	8.770	8.885
.497	8.295	.489	8.436	.497	8.384	.492	8.393	.483	8.408	.500	8.279	8.397	8.374	8.357	8.302
.596	7.767	.586	8.073	.597	7.942	.591	7.836	.580	7.761	.600	7.742	8.017	7.925	7.772	7.622
.695	7.127	.684	7.564	.696	7.245	.689	7.086	.677	7.071	.700	7.094	7.440	7.216	7.003	6.903
.794	6.399	.782	6.634	.796	6.358	.788	6.323	.774	6.366	.800	6.357	6.425	6.320	6.226	6.175
.894	5.606	.879	5.585	.895	5.484	.886	5.557	.870	5.673	.900	5.555	5.419	5.452	5.463	5.466
.993	4.789	.977	4.950	.995	4.922	.985	4.985	.967	5.054	1.000	4.734	4.820	4.896	4.913	4.899
1.092	4.042	1.075	4.383	1.094	4.387	1.083	4.539	1.064	4.644	1.100	3.990	4.237	4.356	4.459	4.491
1.192	3.440	1.172	3.830	1.194	3.818	1.182	4.030	1.160	4.207	1.200	3.397	3.677	3.783	3.924	4.000
1.291	2.982	1.270	3.295	1.293	3.241	1.280	3.431	1.257	3.665	1.300	2.946	3.137	3.203	3.304	3.381
1.390	2.626	1.368	2.794	1.393	2.698	1.379	2.810	1.354	3.006	1.400	2.596	2.640	2.662	2.683	2.689
1.490	2.337	1.466	2.356	1.492	2.266	1.477	2.267	1.450	2.376	1.500	2.309	2.226	2.194	2.160	2.120
1.589	2.089	1.563	2.017	1.592	1.862	1.576	1.863	1.547	1.925	1.600	2.064	1.909	1.838	1.784	1.753
1.688	1.878	1.661	1.749	1.691	1.612	1.674	1.591	1.644	1.640	1.700	1.855	1.658	1.594	1.537	1.524
1.788	1.697	1.759	1.541	1.791	1.441	1.773	1.416	1.741	1.457	1.800	1.676	1.471	1.428	1.379	1.376
1.887	1.539	1.856	1.387	1.890	1.311	1.871	1.297	1.837	1.333	1.900	1.520	1.330	1.300	1.267	1.268
1.986	1.399	1.954	1.267	1.990	1.207	1.969	1.203	1.934	1.235	2.000	1.381	1.218	1.198	1.178	1.177
2.086	1.276	2.052	1.167	2.089	1.123	2.068	1.126	2.031	1.152	2.100	1.259	1.123	1.114	1.103	1.100
2.185	1.172	2.149	1.081	2.189	1.050	2.166	1.060	2.127	1.080	2.200	1.157	1.040	1.042	1.040	1.032
2.284	1.086	2.247	1.004	2.288	.984	2.265	1.004	2.224	1.017	2.300	1.074	.967	.976	.985	.973
2.383	1.013	2.345	.937	2.388	.926	2.363	.953	2.321	.962	2.400	1.002	.905	.919	.935	.922
2.483	.949	2.443	.882	2.487	.874	2.462	.904	2.417	.914	2.500	.938	.855	.868	.886	.879
2.582	.890	2.540	.837	2.587	.828	2.560	.857	2.514	.873	2.600	.880	.813	.822	.838	.844
2.681	.837	2.638	.798	2.686	.787	2.659	.812	2.611	.840	2.700	.828	.774	.782	.795	.813
2.781	.789	2.736	.761	2.786	.750	2.757	.772	2.708	.811	2.800	.780	.737	.744	.757	.779
2.880	.745	2.833	.725	2.885	.715	2.856	.737	2.804	.777	2.900	.737	.702	.710	.722	.739
2.979	.705	2.931	.692	2.985	.682	2.954	.704	2.901	.739	3.000	.696	.669	.678	.689	.699
3.178	.629	3.126	.629	3.184	.623	3.151	.639	3.094	.662	3.200	.621	.608	.618	.623	.622
3.377	.562	3.322	.575	3.383	.566	3.348	.575	3.288	.591	3.400	.555	.556	.561	.558	.554
3.575	.503	3.517	.529	3.582	.511	3.545	.515	3.481	.529	3.600	.496	.510	.507	.499	.494
3.774	.450	3.713	.484	3.781	.461	3.742	.463	3.675	.474	3.800	.444	.464	.456	.449	.443
3.972	.404	3.908	.438	3.980	.414	3.939	.419	3.868	.428	4.000	.398	.415	.409	.406	.402
4.171	.363	4.103	.391	4.179	.369	4.136	.377	4.061	.391	4.200	.357	.368	.364	.363	.364
4.370	.325	4.299	.347	4.378	.328	4.333	.336	4.255	.353	4.400	.320	.326	.323	.322	.325
4.568	.291	4.494	.308	4.577	.292	4.530	.299	4.448	.316	4.600	.286	.289	.288	.287	.289
4.767	.261	4.690	.273	4.776	.260	4.727	.268	4.642	.283	4.800	.257	.256	.257	.257	.258
4.966	.235	4.885	.243	4.975	.233	4.924	.241	4.835	.253	5.000	.231	.228	.229	.231	.230
5.164	.211	5.080	.218	5.174	.208	5.121	.216	5.028	.226	5.200	.207	.204	.205	.207	.205
5.363	.190	5.276	.195	5.373	.187	5.318	.194	5.222	.203	5.400	.186	.182	.184	.185	.185
5.561	.170	5.471	.175	5.572	.168	5.515	.174	5.415	.184	5.600	.167	.164	.166	.166	.168
5.760	.153	5.667	.158	5.771	.152	5.711	.157	5.609	.167	5.800	.149	.148	.150	.150	.151
5.959	.137	5.862	.144	5.970	.137	5.908	.142	5.802	.151	6.000	.135	.135	.135	.135	.135
6.157	.124	6.058	.131	6.169	.123	6.105	.127	5.995	.135						

Tabelle 8.1: Berechnete Compton-Profilen numerisch

Wigner-Seitz-Zelle bezogen, d.h. idealerweise müsste das Integral die Anzahl der enthaltenen Elektronen (24) ergeben. Tabelle 8.2 enthält die numerischen Ergebnisse für die basale Mittelung J_{xy} und das anisotrope Profil J_{an} . Nach Spline-Interpolation und basaler Mittelung kann man aufgrund der hohen mittleren Abweichung zwischen den basalen Profilen von ihrem Mittel, die im Fall der [4150]-Richtung etwa $5 \cdot 10^{-3} \text{ au}^{-1}$ beträgt, nur noch zwei gültige Nachkommastellen angeben mit einem $\Delta J \approx 0.01 \text{ au}^{-1}$.

Die basalen Profile sind in Abbildung 8.18 dargestellt. In Abbildung 8.19 sind das [0001]-Profil und das basal gemittelte geplottet, gestrichelt die [0001]-Richtung und durchgezogen das basale Profil. Man sieht deutlich Anisotropien; für $p < 0.7 \text{ au}$ und $1.0 \text{ au} < p < 1.4 \text{ au}$ überwiegt das basale Profil, sonst die [0001]-Richtung. In dem zweiten erwähnten Bereich erkennt man einen Bauch des basalen Profils, der durch einen Wendepunkt eingeleitet und abgeschlossen wird; ein dritter Wendepunkt liegt zwischen den beiden, in etwa bei dem gleichen Impulsbetrag ($p \approx 1.2 \text{ au}$) liegt auch der einzige Wendepunkt des [0001]-Profils.

q	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3
J_{xy}	9.44	9.40	9.27	9.07	8.77	8.36	7.84	7.13	6.28	5.45	4.89	4.39	3.85	3.26
J_{an}	-0.17	-0.15	-0.11	-0.084	-0.078	-0.080	-0.095	-0.040	0.073	0.10	-0.15	-0.40	-0.45	-0.31
q	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
J_{xy}	2.67	2.18	1.82	1.58	1.41	1.29	1.19	1.11	1.04	0.98	0.92	0.87	0.83	0.79
J_{an}	-0.073	0.13	0.25	0.28	0.26	0.23	0.19	0.15	0.12	0.097	0.081	0.065	0.051	0.037
q	2.8	2.9	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2
J_{xy}	0.75	0.72	0.68	0.62	0.56	0.50	0.45	0.41	0.36	0.32	0.29	0.26	0.23	0.21
J_{an}	0.027	0.019	0.013	0.003	-0.003	-0.007	-0.009	-0.010	-0.008	-0.004	-0.002	-0.004	0.001	0.002
q	5.4	5.6	5.8	6.0										
J_{xy}	0.18	0.17	0.15	0.13										
J_{an}	0.001	0.001	0.000	0.000										

Tabelle 8.2: Basal gemitteltes und anisotropes Profil

Das anisotrope Compton-Profil $J_{0001} - J_{xy}$ zeigt Abbildung 8.22. Zu sehen sind die beiden erwähnten Nulldurchgänge mit zwei lokalen Maxima bei $p \approx 0.9$ au und einem fast dreimal höheren bei $p \approx 1.7$ au. Das Minimum bei $p \approx 1.2$ au ist vom Betrag noch größer. Die berechneten Profile J_{0001} und J_{xy} sind in den Abbildungen 8.20 und 8.21 mit anderen Rechnungen verglichen (hier bezogen auf den Anteil eines einzelnen Kohlenstoffatoms), ebenso das anisotrope Profil in Abbildung 8.23 ([CCL86],[LCG83],[LJN91],[VRWH84],[TFGM85]). Die berechneten Profile wurden nicht hinsichtlich experimenteller Auflösung bzw. Vielfachstreuung korrigiert. Entsprechend vorsichtig sollte man bei dem Vergleich sein. Bei HOPG sind die c-Achsen auch nie wirklich exakt parallel ausgerichtet, diese Spreizung hat immer eine Reduzierung der Anisotropie in den experimentellen Werten zur Folge.

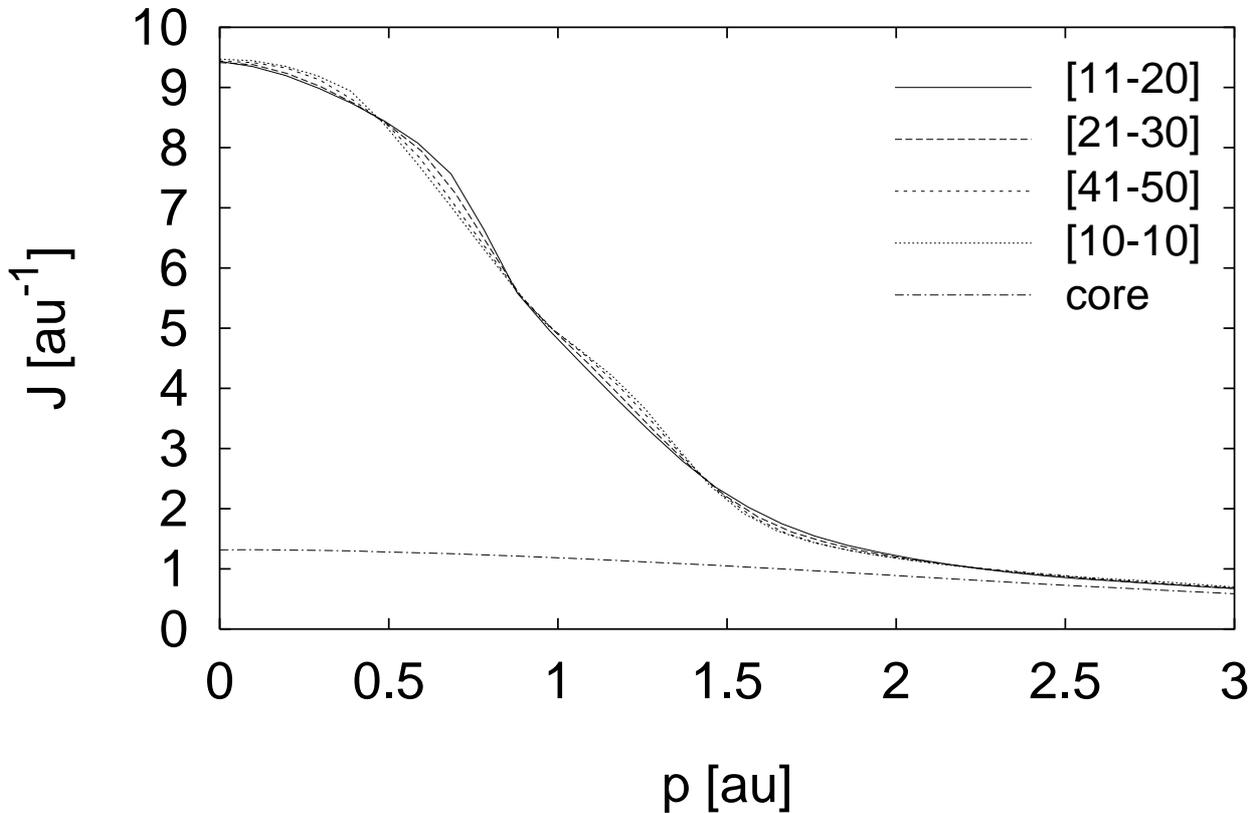


Abbildung 8.18: Basale Compton-Profile

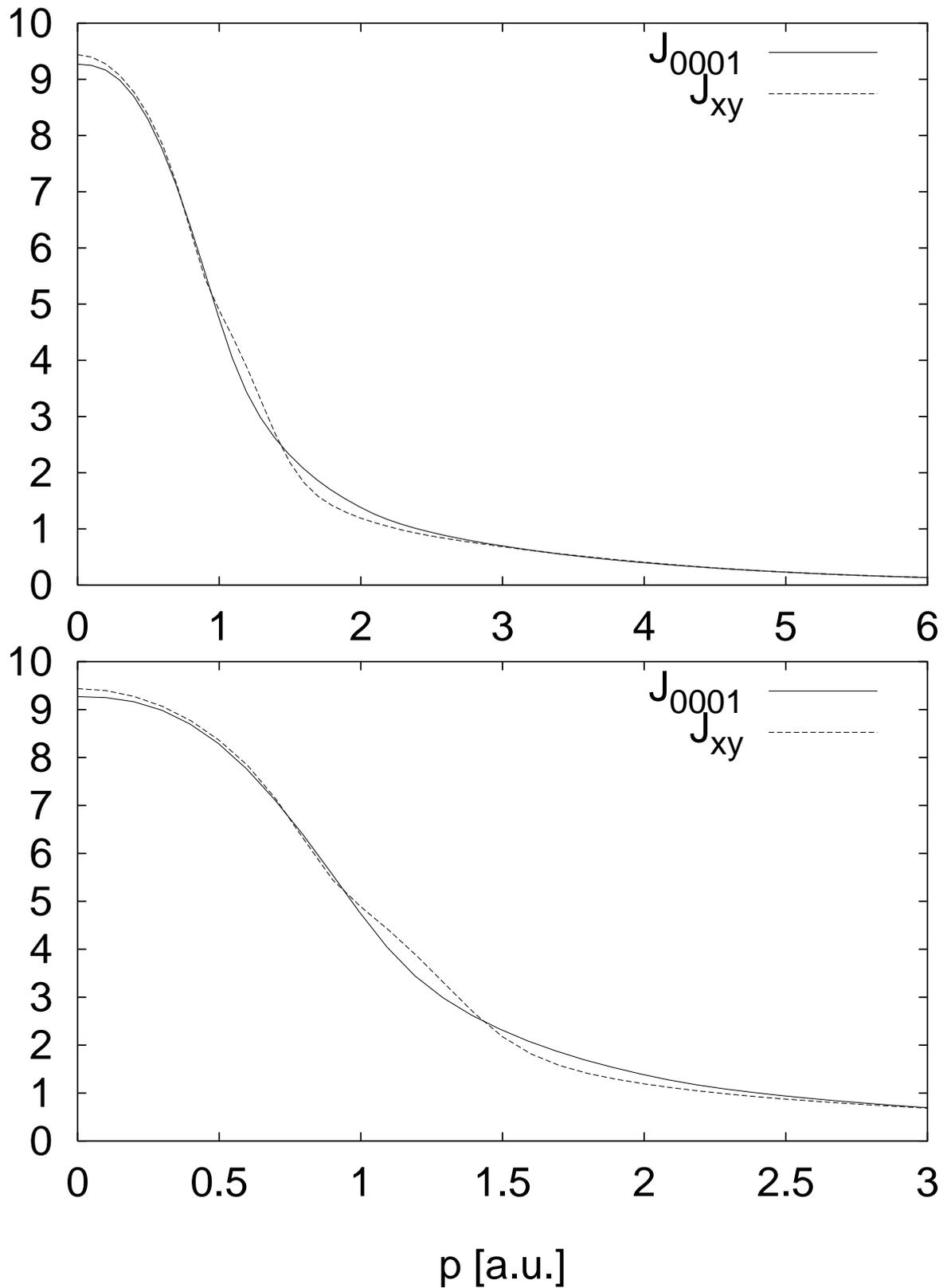
J_{0001}, J_{xy} [au⁻¹]

Abbildung 8.19: Compton-Profile in [0001]-Richtung und basal gemittelt

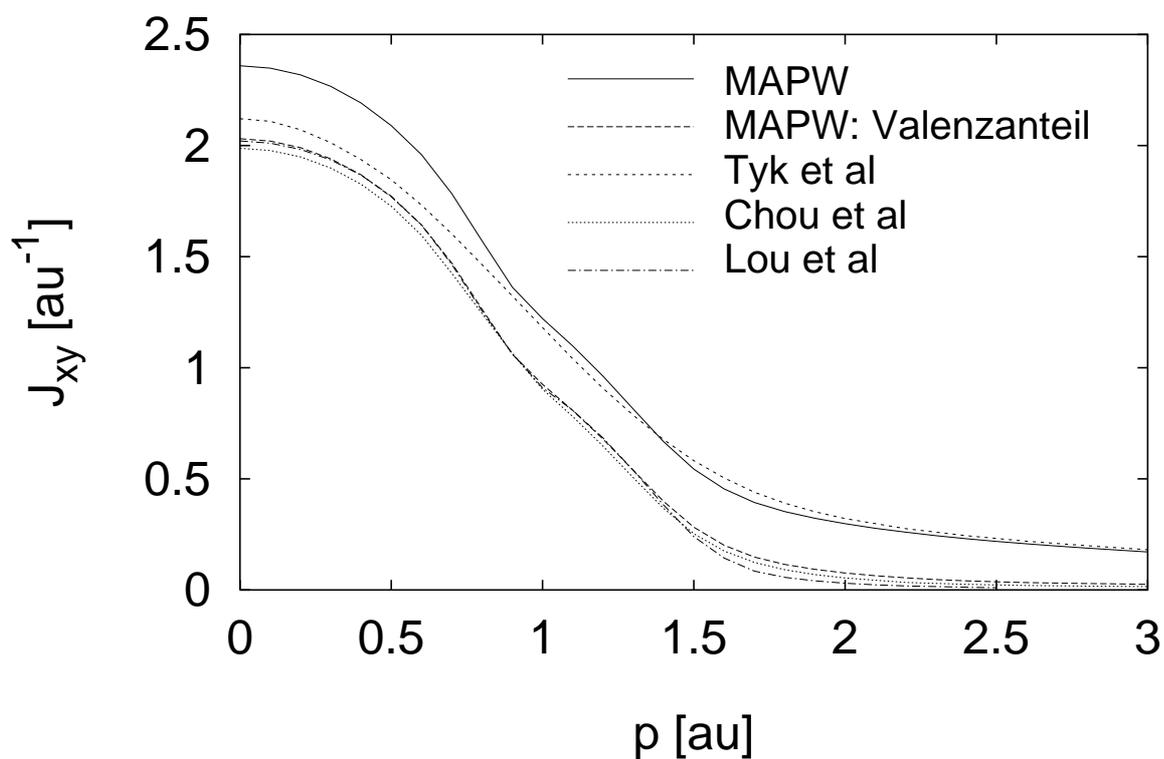
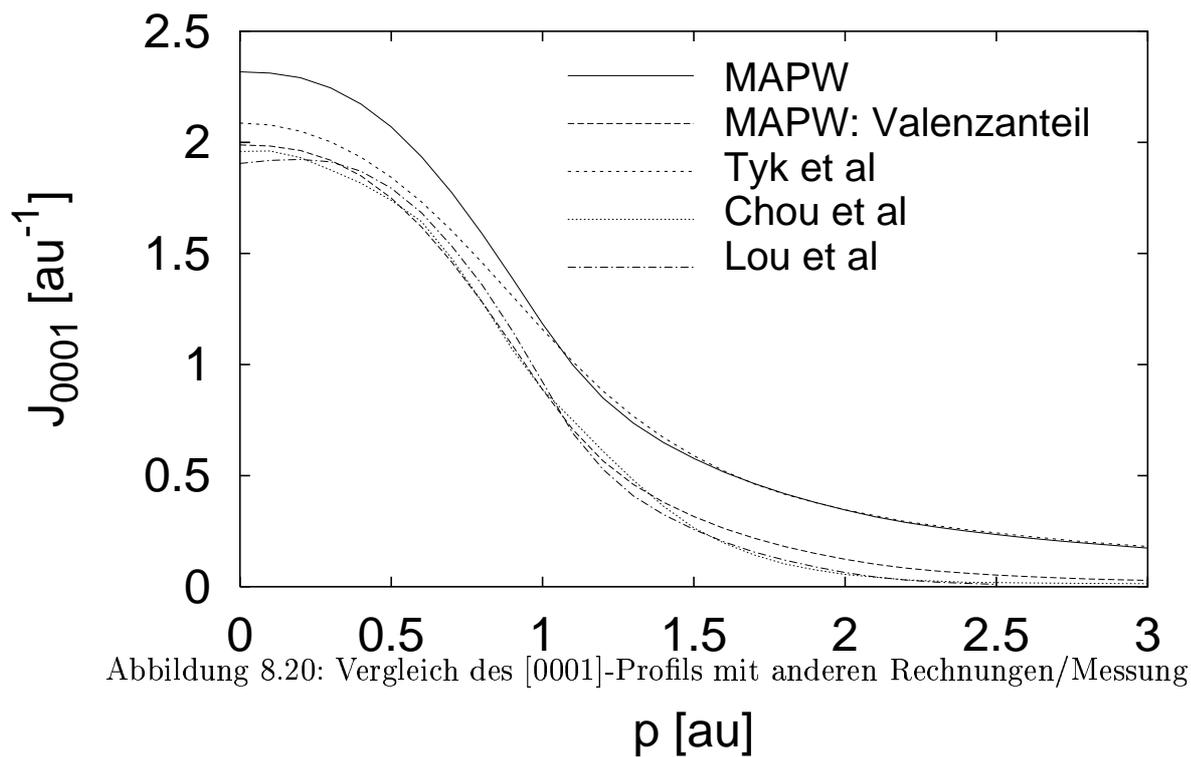
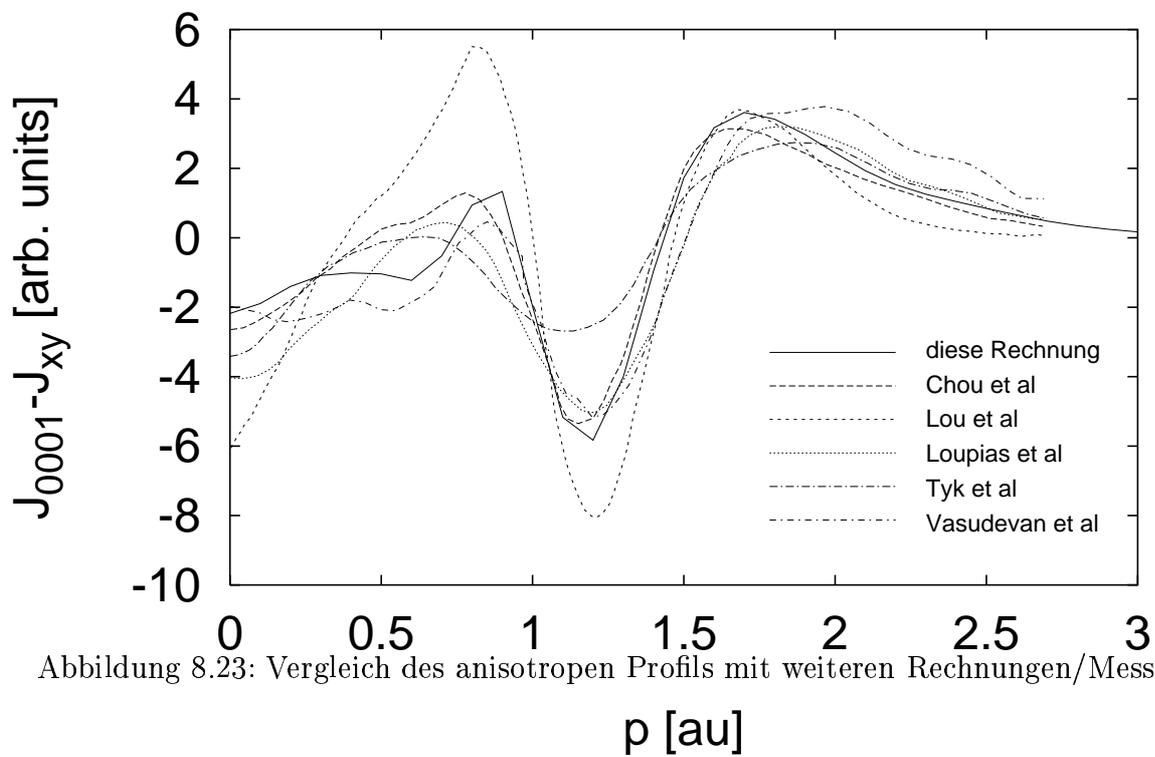
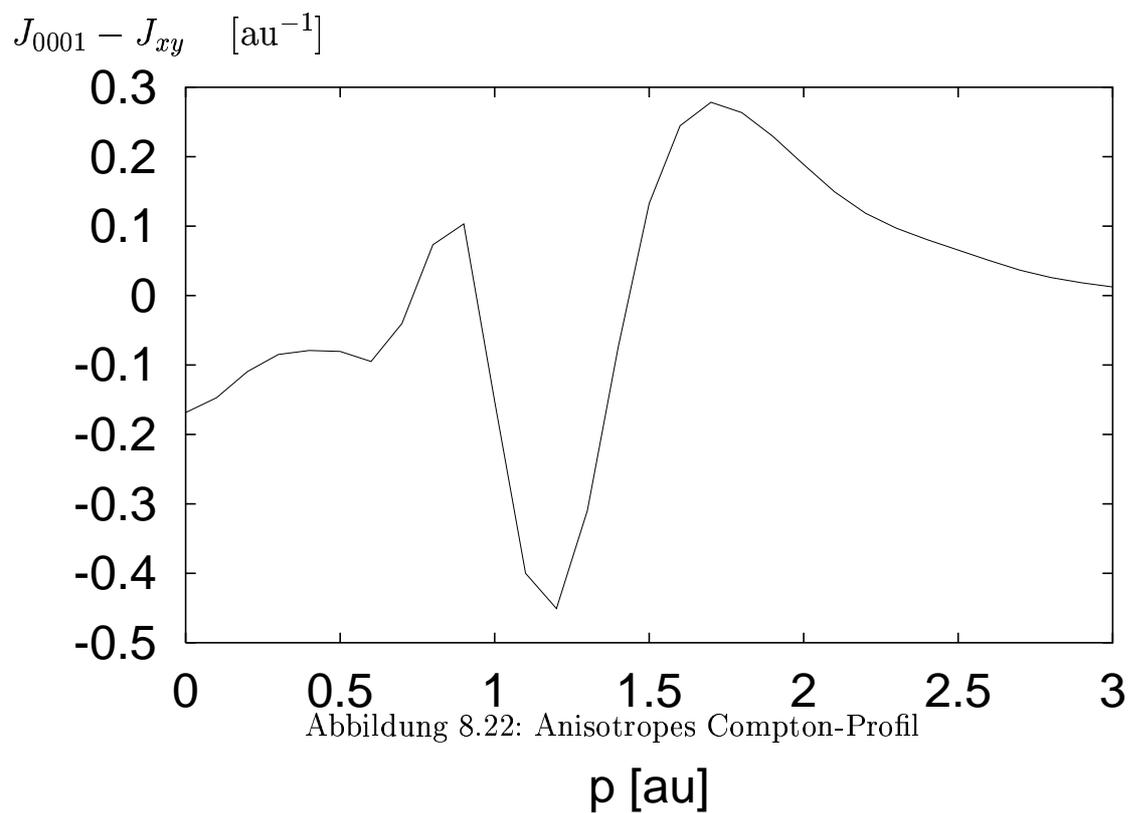


Abbildung 8.21: Vergleich des basalen Profils mit anderen Rechnungen/Messung



In den Bildern 8.20 und 8.21 sind die MAPW-Rechnungen je einmal mit Core- Elektronen zum Vergleich mit der Messung von Tyk et al ([TFGM85]) und einmal nur der Anteil der Valenzelektronen geplottet, da nur dieser in den anderen Rechnungen berücksichtigt wurde. Die MAPW-Rechnung ergibt im wesentlichen ein mit den anderen Rechnungen übereinstimmendes Resultat, wobei die MAPW-Rechnung insbesondere in senkrechter Richtung für größere Impulswerte größere Profilwerte liefert. Der Vergleich mit der Messung zeigt eine Überschätzung des Profils für niedrigere q bis etwa ein 1 au, für darüberliegende q gute Übereinstimmung. Die Spline-Integration $\int_0^{q_{\max}} J(q) dq$ der berechneten Compton-Profile bis zu dem jeweiligen q_{\max} in der Nähe von 6 au ergaben in allen Fällen Werte von in etwa 12.35, eine um ca. 3% zu hohe Zahl als die zu erwartende halbe Anzahl der Elektronen in der Wigner-Seitz-Zelle, ein Fehler, der sich mit dem noch nicht berücksichtigten Profilanteil für $q \gtrsim 6$ au noch vergrößern wird. Dieser Sachverhalt steht auch im Einklang mit den für kleine Impulse zu groß berechnenden Profilen. Ein Ausweg wäre, den in Kapitel 7 geschilderten Fit so zu erweitern, dass auch das Normierungsintegral möglichst gut an den zu erwartenden Wert angenähert würde. Auf diesen aus dem Verfahren nicht zu rechtfertigenden Schritt wurde hier verzichtet.

Der Vergleich des anisotropen Profils in Abbildung 8.23 mit alternativen Rechnungen und der Messung von Tyk et al zeigen verhältnismäßig gute Übereinstimmung, wobei die Differenz der beiden lokalen Maxima bei der MAPW-Rechnung am geringsten ist. Am deutlichsten ist der Unterschied zu der Pseudopotentialrechnung von Chou et al, die wohl aufgrund der ungenauen Beschreibung der Wellenfunktion in Kernnähe kleine Impulse über- und große unterschätzt.

8.4 Fazit und Ausblick

Die dargestellten Ergebnisse von Impulsdichten und Compton-Profilen zeigen, dass das MAPW-Verfahren ein geeignetes Mittel zur Berechnung von Größen im Impulsraum darstellt. Die gute Übereinstimmung insbesondere der berechneten Impulsdichte mit den experimentellen Daten zeigen die Berechtigung der Impulsapproximation auf.

Mögliche Verbesserungen angesichts moderner Möglichkeiten von Programmparallelisierung und Rechengeschwindigkeiten sind die Berücksichtigung höherer Glieder in der Entwicklung des Einteilchenpotentials nach Gitterharmonischen in den APW-Kugeln, aber auch eine Vergrößerung der Anzahl der die Wellenfunktion im Außenraum (dieser macht 83% der Wigner-Seitz-Zelle aus) beschreibenden ebenen Wellen. Auch der in der Berechnung des Potentials vernachlässigte Multipolanteil der Ladungsdichte in den APW-Kugeln sollte in einer genaueren Rechnung berücksichtigt werden.

Verkürzung der Rechenzeit kann durch einen geeigneteren Algorithmus bei der zweidimensionalen Integration über die Ebenen im reziproken Raum erzielt werden, was eine leichtere Berechnung von Profilwerten auch für sehr große Werte von q ermöglichen sollte. Desweiteren sind interessant, welchen Einfluss folgende Verbesserungen haben:

- Berücksichtigung anderer Dichtefunktionale bzw. Vielteilchenkorrekturen wie z.B. nach Lam-Platzman ([LP74],[TL78])
- Direkte Berechnung von $\langle \vec{p} | \psi \rangle$ mittels eines Impulsraum-Dichtefunktional

Anhang A

Definitionen und Rechnungen

A.1 Zu Kapitel 3

A.1.1 Orthogonalität der Radialfunktionen

Schreibt man die Radialgleichung (3.16) wie folgt

$$\frac{1}{R_{sl}^\mu(r)} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{sl}^\mu(r)}{dr} \right) = V_{\text{sph}}^\mu(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - E_{sl}^\mu,$$

so findet man

$$(E_{s'l}^\mu - E_{sl}^\mu) r^2 R_{s'l}^\mu R_{sl}^\mu = R_{s'l}^\mu \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{sl}^\mu}{dr} \right) - R_{sl}^\mu \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{s'l}^\mu}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left[R_{s'l}^\mu r^2 \frac{dR_{sl}^\mu}{dr} - R_{sl}^\mu r^2 \frac{dR_{s'l}^\mu}{dr} \right],$$

woraus man dann sofort die Orthogonalität abliest:

$$\int_0^{r_{\text{apw}}^\mu} r^2 R_{sl}^\mu(r) R_{s'l}^\mu(r) dr = \frac{1}{E_{s'l}^\mu - E_{sl}^\mu} \left[r^2 R_{s'l}^\mu R_{sl}^\mu \left(\frac{1}{R_{sl}^\mu} \frac{dR_{sl}^\mu}{dr} - \frac{1}{R_{s'l}^\mu} \frac{dR_{s'l}^\mu}{dr} \right) \right]_{r=r_{\text{apw}}^\mu} \stackrel{(3.37)}{\propto} \delta_{ss'}.$$

A.1.2 Reelle Kugelflächenfunktionen und Gitterharmonische

Die reellen Kugelflächenfunktionen sind definiert durch

$$\mathcal{Y}_{l\nu} = \frac{(l-m)!}{l!} P_l^m(\cos \theta) \begin{cases} \cos(m\varphi) & \forall \nu = 2m+1, \quad m = 0, \dots, l \\ \sin(m\varphi) & \forall \nu = 2m, \quad m = 1, \dots, l. \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Die zugeordneten Legendre-Polynome sind darin gegeben durch (z.B.[AS65], Nr. 8.6.6)

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x),$$

und die Legendre-Polynome z.B. durch die Rodrigues-Formel (z.B.[AS65], Nr. 8.6.17)

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l.$$

Bei Berechnungen oft von Nutzen ist die Orthogonalitätsrelation

$$\int_{\mathbb{S}^2} \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}^0) \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\vec{r}^0) d\omega = \frac{4\pi}{(2l+1)\eta_{l\nu}} \delta_{ll'} \delta_{\nu\nu'},$$

$$\eta_{l\nu} = \begin{cases} 1 & \text{falls } \nu = 1 \\ \frac{2l^2}{(l-m)!(l+m)!} & \text{falls } \nu > 1. \end{cases}$$

Ebenfalls sehr wichtig ist die Entwicklung des Coulomb-Kerns nach Kugelflächenfunktionen

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}^0) \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\vec{r}^0) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}}, \quad r_{<} = \begin{cases} \min \\ \max \end{cases} (|\vec{r}|, |\vec{r}'|),$$

sowie die der ebenen Welle

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} j_l(|\vec{k}||\vec{r}|) \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{k}^0) \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}^0).$$

Die Gaunt-Koeffizienten sind Integrale über das Produkt dreier Kugelflächenfunktionen mit verschiedenen Indizes:

$$C_{l\nu, l'\nu', l''\nu''} := \frac{(2l+1)(2l'+1)(2l''+1)\eta_{l\nu}\eta_{l'\nu'}\eta_{l''\nu''}}{4\pi} \int_{\mathbb{S}^2} \mathcal{Y}_{l\nu}(\vec{r}^0) \mathcal{Y}_{l'\nu'}(\vec{r}^0) \mathcal{Y}_{l''\nu''}(\vec{r}^0) d\omega,$$

die z.B. bei der Darstellung von Produkten von Kugelflächenfunktionen als Linearkombinationen derselben benötigt werden.

Die Gitterharmonischen sind definiert als Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen zu festem l dergestalt, dass sie die volle Gittersymmetrie zeigen, d.h. bei Anwendung aller Operationen der Punktgruppe invariant bleiben. Bei nichtsymmorphen Raumgruppen ist die Situation wegen den nichtprimitiven Translationen ein wenig verwickelter. Um sich diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, kann man eine die Symmetrie der Raumgruppe zeigende Funktion betrachten, z.B. das Potential. Es muss gelten:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r}') \quad \forall \quad \vec{r}' = \underline{\underline{\alpha}}\vec{r} + \vec{t}_{\underline{\underline{\alpha}}} \quad \forall \{\underline{\underline{\alpha}}|\vec{t}_{\underline{\underline{\alpha}}}\} \in D_{6h}^4. \quad (\text{A.2})$$

Um $V(\vec{r})$ geeignet durch Kugelflächenfunktionen auszudrücken, gehen wir den Weg über die Fourier-Reihe

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} V(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}},$$

und schreiben

$$\begin{aligned} V(\vec{r}') &= \sum_{\vec{K}} V(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot(\underline{\underline{\alpha}}\vec{r} + \vec{t}_{\underline{\underline{\alpha}}})} = \\ &= \sum_{\vec{K}} V(\underline{\underline{\alpha}}\vec{K}) e^{i\underline{\underline{\alpha}}\vec{K}\cdot(\underline{\underline{\alpha}}\vec{r} + \vec{t}_{\underline{\underline{\alpha}}})} = \sum_{\vec{K}} V(\underline{\underline{\alpha}}\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} e^{i\underline{\underline{\alpha}}\vec{K}\cdot\vec{t}_{\underline{\underline{\alpha}}}}, \end{aligned}$$

woraus wir sofort die Symmetriebeziehung für die Fourier-Koeffizienten durch Koeffizientenvergleich ablesen:

$$V(\underline{\underline{\alpha}}\vec{K}) = e^{-i\underline{\underline{\alpha}}\vec{K}\cdot\vec{t}_{\underline{\underline{\alpha}}}} V(\vec{K}). \quad (\text{A.3})$$

Die Summe über die \vec{K} -Vektoren können wir auch schreiben als eine Summe über Sterne von \vec{K} -Vektoren, indem wir alle Vektoren des Sterns durch Anwendung der Symmetrioperationen auf einen Repräsentanten \vec{K}_0 erzeugen:

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &= \sum_{\langle \vec{K}_0 \rangle} \sum_{\underline{\alpha} \in \text{star}(\vec{K}_0)} V(\underline{\alpha} \vec{K}_0) e^{i\vec{r} \cdot \underline{\alpha} \vec{K}_0} = \\ &\stackrel{(A.3)}{=} \sum_{\langle \vec{K}_0 \rangle} V(\vec{K}_0) \sum_{\underline{\alpha} \in \text{star}(\vec{K}_0)} e^{-i\vec{t}_{\underline{\alpha}} \cdot \underline{\alpha} \vec{K}} e^{i\vec{r} \cdot \underline{\alpha} \vec{K}_0} = \sum_{\langle \vec{K}_0 \rangle} V(\vec{K}_0) \sigma_{\langle \vec{K}_0 \rangle}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (A.4)$$

mit den symmetrischen Linearkombinationen

$$\sigma_{\langle \vec{K}_0 \rangle}(\vec{r}) := \sum_{\underline{\alpha} \in \text{star}(\vec{K}_0)} e^{-i\vec{t}_{\underline{\alpha}} \cdot \underline{\alpha} \vec{K}} e^{i\vec{r} \cdot \underline{\alpha} \vec{K}_0}. \quad (A.5)$$

Wenn man jetzt $\sigma_{\langle \vec{K}_0 \rangle}(\vec{r})$ von \vec{R}^μ aus in eine Superposition ebener Wellen darstellt

$$\begin{aligned} \sigma_{\langle \vec{K}_0 \rangle}(\vec{r}) &= \\ &= \sum_{\underline{\alpha} \in \text{star}(\vec{K}_0)} e^{i(\vec{R}^\mu - \vec{t}_{\underline{\alpha}}) \cdot \underline{\alpha} \vec{K}_0} e^{i(\vec{r} - \vec{R}^\mu) \cdot \underline{\alpha} \vec{K}_0} = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (2l+1) i^l \eta_{l\nu} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{r} - \vec{R}^\mu)^0 \right) j_l \left(|\vec{r} - \vec{R}^\mu| |\vec{K}_0| \right) \sum_{\underline{\alpha} \in \text{star}} (\vec{K}_0) \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha} \vec{K}_0)^0 \right) e^{i(\vec{R}^\mu - \vec{t}_{\underline{\alpha}}) \cdot \underline{\alpha} \vec{K}_0}, \end{aligned}$$

sieht man dem Ausdruck sofort an, dass die

$$\tilde{\sigma}_{\langle \vec{K}_0 \rangle, l, \nu}^\mu(\vec{r}) := (2l+1) i^l \eta_{l\nu} j_l \left(|\vec{r} - \vec{R}^\mu| |\vec{K}_0| \right) \sum_{\underline{\alpha} \in \text{star}(\vec{K}_0)} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha} \vec{K}_0)^0 \right) e^{i(\vec{R}^\mu - \vec{t}_{\underline{\alpha}}) \cdot \underline{\alpha} \vec{K}_0} \quad (A.6)$$

eben die Koeffizienten in den erwähnten Linearkombinationen sind, d.h. von Interesse ist insbesondere, wie sich die Summe

$$\sigma_{\langle \vec{K}_0 \rangle, l, \nu}^\mu := \sum_{\underline{\alpha} \in \text{star}(\vec{K}_0)} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha} \vec{K}_0)^0 \right) e^{i(\vec{R}^\mu - \vec{t}_{\underline{\alpha}}) \cdot \underline{\alpha} \vec{K}_0} \quad (A.7)$$

für verschiedene Werte von l und ν verhält. Berechnen wir diese z.B. in Standardlage für einen allgemeinen Stern mit 24 \vec{K} -Vektoren und drücken \vec{K}_0 durch die reziproken Basisvektoren aus:

$$\vec{K}_0 = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3,$$

so erhalten wir für die Basisatome 2 und 4 nach Zusammenfassung der auftretenden Phasenfaktoren folgende Summe:

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{\alpha} \in \text{star}(\vec{K}_0)} \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha} \vec{K}_0)^0 \right) e^{i(\vec{R}^{2,4} - \vec{t}_{\underline{\alpha}}) \cdot \underline{\alpha} \vec{K}_0} = \\ e^{i\left(\mp \frac{k_3}{2}\pi\right)} \left\{ e^{i\frac{\mp k_1 \mp 2k_2}{3} 2\pi} \left[\mathcal{Y}_{l\nu} \left((\vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_{22}''} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_2} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_{22}'} \vec{K}_0)^0 \right) \right] + \right. \\ \left. + e^{i\frac{\mp k_1 \pm k_2}{3} 2\pi} \left[\mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_3} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_{23}} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_6^{-1}} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_{23}'} \vec{K}_0)^0 \right) \right] + \right. \\ \left. + e^{i\frac{\pm 2k_1 \pm k_2}{3} 2\pi} \left[\mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_3^{-1}} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_{21}'} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_6} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_{21}'} \vec{K}_0)^0 \right) \right] \right\} + \\ + e^{i\left(\pm \frac{k_3}{2}\pi\right)} \left\{ e^{i\frac{\mp 2k_1 \mp k_2}{3} 2\pi} \left[\mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_6} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_{21}''} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_3^{-1}} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_{21}'} \vec{K}_0)^0 \right) \right] + \right. \\ \left. + e^{i\frac{\pm k_1 \pm 2k_2}{3} 2\pi} \left[\mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_2} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_{22}'} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_I \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_{22}''} \vec{K}_0)^0 \right) \right] + \right. \\ \left. + e^{i\frac{\pm k_1 \mp k_2}{3} 2\pi} \left[\mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_6^{-1}} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{C_{23}''} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_3} \vec{K}_0)^0 \right) + \mathcal{Y}_{l\nu} \left((\underline{\alpha}_{I \circ C_{23}'} \vec{K}_0)^0 \right) \right] \right\}. \end{aligned}$$

Setzt man die Basisatome 1 und 3 ein, erhält man den gleichen Ausdruck mit dem Unterschied, dass die Phasenfaktoren unmittelbar vor den eckigen Klammern nicht auftreten. Die Zeilen sind dabei so angeordnet, dass in den geschweiften Klammern jeweils in den Spalten Argumente der \mathcal{Y}_{lvs} übereinanderstehen, die durch Anwendung von C_3 bzw. C_3^{-1} auseinander hervorgehen. Geht man von der Definition (A.1) aus, so sieht man, dass in diesen Spalten Sinus- bzw. Kosinus-Funktionen addiert werden, deren Argumente sich jeweils um $\frac{2\pi}{3}$ vergrößern. Mit Hilfe der trigonometrischen Additionstheoreme rechnet man leicht nach, dass

$$\begin{aligned}\cos(m\varphi) + \cos\left(m\left(\varphi + \frac{2\pi}{3}\right)\right) + \cos\left(m\left(\varphi + \frac{4\pi}{3}\right)\right) &= 3 \cos\left(m\left(\varphi + \frac{\pi}{3}\right)\right) \delta_{m,3k}, \\ \sin(m\varphi) + \sin\left(m\left(\varphi + \frac{2\pi}{3}\right)\right) + \sin\left(m\left(\varphi + \frac{4\pi}{3}\right)\right) &= 3 \sin\left(m\left(\varphi + \frac{\pi}{3}\right)\right) \delta_{m,3k};\end{aligned}$$

d.h. wir haben nur Beiträge falls $m = 3k$ ist.

Desweiteren erkennt man, dass in den Zeilen jeweils paarweise Argumente zu finden sind, die durch Spiegelung an $y = 0$ ($I \circ C'_{22}$) bzw. $z = 0$ ($I \circ C_2$) entstehen. Ersteres führt dazu, dass wegen $\varphi \mapsto 2\pi - \varphi$ alle Sinusbeiträge verschwinden; die zweite Spiegelung $\theta \mapsto \pi - \theta$, dass der Kosinus im Argument des Legendre-Polynoms sein Vorzeichen wechselt und demnach nur gerade Polynome stehenbleiben.

Die Gitterharmonischen für Graphit sind demzufolge die Kugelflächenfunktionen der Form:

$$\begin{aligned}P_{2l}^{3k}(\cos\theta) \cos(3k\varphi) &, \quad m \text{ gerade und} \\ P_{2l+1}^{3k}(\cos\theta) \cos(3k\varphi) &, \quad m \text{ ungerade.}\end{aligned}$$

A.2 Zu Kapitel 4

A.2.1 Das Ewald-Verfahren

Hier sollen die wesentlichen Schritte nur kurz skizziert werden, ausführlichere Behandlungen finden sich in [Feh92] und [Poh89]. Die Aufsummation der aus der transformierten Poisson-Gleichung gewonnenen Fourier-Reihe (4.39) ist numerisch ungünstig, da die Reihe nur langsam konvergiert. Das Ewald-Verfahren ([Ewa24]) benützt nun die Ersetzung

$$\frac{1}{|\vec{K}|^2} = \int_0^\infty e^{-\vec{K}^2 t} dt = \int_0^\eta e^{-\vec{K}^2 t} dt + \int_\eta^\infty e^{-\vec{K}^2 t} dt,$$

in der η ein frei wählbarer, zweckmäßig zu bestimmender Parameter ist. Den zweiten Summanden identifiziert man mit der Substitution $t' = t - \eta$ mit dem in der Fourier-Reihe gut konvergierenden Ausdruck $\frac{e^{-\eta \vec{K}^2}}{\vec{K}^2}$. Den ersten Summanden behandelt man, indem für \vec{K} künstlich eine Integration

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 p \delta(\vec{p} - \vec{K})$$

einführt, von der Vollständigkeit der trigonometrischen Funktionen

$$(2\pi)^3 \sum_{\vec{K} \in \mathcal{K}} \delta(\vec{p} - \vec{K}) = V_c \sum_{\vec{R} \in \mathcal{R}} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{R}}$$

Gebrauch macht und das neu entstehende Argument der Exponentialfunktion quadratisch ergänzt. Dies führt zu einem bekannten Term für die \mathbb{R}^3 -Integration. Die stehenbleibenden Integrale über die Hilfsvariable t kann man ebenfalls über eine Drehimpulsentwicklung der Exponentialfunktion im Integranden auf analytisch auswertbare Ausdrücke zurückführen. Entwickelt man dann das Potential des ν -ten Protonengitter in der μ -ten APW-Kugel, so findet man schließlich durch Koeffizientenvergleich die numerisch brauchbaren Summen:

$$\beta_{01}^{\nu\mu} = \frac{4\pi a}{V_c} \left[\sum_{\vec{K} \in \mathcal{K} \setminus \{\vec{0}\}} \frac{e^{-\eta \vec{K}^2}}{\vec{K}^2} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{\tau}_{\mu\nu}} - \eta \right] + \sum_{\vec{R} \in \mathcal{R}} \frac{a}{|\vec{R} + \vec{\tau}_{\mu\nu}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{R} + \vec{\tau}_{\mu\nu}|}{s\sqrt{\eta}} \right), \quad (\text{A.8})$$

$$\beta_{lm}^{\nu\mu} = \frac{4\pi a^{l+1}}{V_c} \frac{i^l \eta_{lm}}{(2l-1)!!} \sum_{\vec{K} \in \mathcal{K} \setminus \{\vec{0}\}} \frac{e^{-\eta \vec{K}^2}}{|\vec{K}|^{2-l}} \mathcal{Y}_{lm}(\vec{K}^0) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{\tau}_{\mu\nu}} + \eta_{lm} a^{l+1} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{R}} \frac{\mathcal{Y}_{lm}((\vec{R} + \vec{\tau}_{\mu\nu})^0)}{|\vec{R} + \vec{\tau}_{\mu\nu}|^l} \quad (\text{A.9})$$

$$\times \left[\frac{1}{\sqrt{\pi\eta}} \sum_{m=0}^{l-1} \left(\frac{|\vec{R} + \vec{\tau}_{\mu\nu}|^2}{4\eta} \right)^m \frac{2^m}{(2m+1)!!} e^{-\frac{|\vec{R} + \vec{\tau}_{\mu\nu}|^2}{4\eta}} + \frac{1}{|\vec{R} + \vec{\tau}_{\mu\nu}|} + \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{R} + \vec{\tau}_{\mu\nu}|}{s\sqrt{\eta}} \right) \right].$$

a ist die Gitterkonstante parallel zu den Basalebene, $\vec{\tau}_{\mu\nu} = \vec{R}^\nu - \vec{R}^\mu$ der Vektor, der vom μ -ten zum ν -ten Atom in der Basis zeigt. erfc ist die komplementäre Fehlerfunktion:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt = 1 - \operatorname{erf}(x).$$

Die Ewald-Koeffizienten sind nach (A.9) von den Gitterkonstanten a und über V_c auch von c abhängig. Sie müssen bei Variation dieser neu berechnet werden.

A.2.2 Die sphärische Mittelung von Ladungsdichte und Austausch- und Korrelationspotential

Integrale dieser Art treten oft bei Bandstrukturechnungen auf ([Sla37],[KR54],[Bro64],[Kor67],[KA75],[And75]). In einer Reihe von Arbeiten ([Ban75],[FN76],[FNV76],[PB80]) wurde die Genauigkeit ausgeführt, die bei geeigneter Wahl der Richtungen (ϑ_i, φ_i) und der Gewichtungsfaktoren g_i in (4.60) erreicht werden kann. Verallgemeinert lautet die Fragestellung, eine auf einer Sphäre punktweise gegebene, die Gittersymmetrie zeigende Funktion nach Kugelflächenfunktionen zu entwickeln, d.h. in unserem Fall sie durch eine endliche Linearkombination von Gitterharmonischen zu approximieren:

$$f(\vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^L \sum_{\nu=1}^{2l+1} f_{l\nu} \mathcal{W}_{l\nu}(\vartheta, \varphi). \quad (\text{A.10})$$

Da die Gitterharmonischen nach A.1.2 nur für Tupel

$$(l, \nu) = (0, 1), (2, 1), (3, 7), (4, 1), (5, 7), (6, 1), (6, 13), (7, 7), (8, 1), (8, 13), (9, 7), (9, 19), \\ (10, 1), (10, 13), (11, 7), (11, 19), (12, 1), (12, 13), (12, 25) \dots$$

von Null verschieden sind, nummerieren wir diese mit einem neuen Index n durch und schreiben:

$$f(\vartheta, \varphi) = \sum_{n=1}^{N_m} f_n \mathcal{W}_n(\vartheta, \varphi). \quad (\text{A.11})$$

Bilden wir jetzt mit den N Richtungen

$$\sigma = \sum_{i=1}^N g_i \left[f(\vartheta_i, \varphi_i) - \sum_{n=1}^{N_m} f_n \mathcal{W}_n(\vartheta_i, \varphi_i) \right]^2 \quad (\text{A.12})$$

und die zugehörigen partiellen Ableitungen nach den f_n , so erhalten wir, wenn wir noch die Orthogonalitätsrelation

$$\sum_{i=1}^N g_i \mathcal{W}_n(\vartheta_i, \varphi_i) \mathcal{W}_{n'}(\vartheta_i, \varphi_i) = 0 \quad \forall \quad n, n' = 1, \dots, N_m; n \neq n' \quad (\text{A.13})$$

fordern, für die Koeffizienten:

$$f_n = \frac{\sum_{i=1}^N g_i f(\vartheta_i, \varphi_i) \mathcal{W}_n(\vartheta_i, \varphi_i)}{\sum_{i=1}^N g_i [\mathcal{W}_n(\vartheta_i, \varphi_i)]^2}, \quad n = 1 \dots N_m. \quad (\text{A.14})$$

Aus (A.13) und (A.14) erkennen wir, dass für f_n gelten muss:

$$\sum_{i=1}^N g_i = 1, \quad (\text{A.15})$$

$$\sum_{i=1}^N g_i \mathcal{W}_n(\vartheta_i, \varphi_i) = 0 \quad \forall \quad n = 2, \dots, M. \quad (\text{A.16})$$

Im Fall $N = 1$ und $N = 2$ kann man die Lösung dieses Gleichungssystems leicht angeben:

$$N = 1 \quad : \quad \varphi = \frac{\pi}{6}, \quad \cos \vartheta = \frac{\sqrt{3}}{3}, \quad g = 1 \quad (\text{A.17})$$

bzw.

$$N = 2 \quad : \quad \varphi_{1,2} = \frac{\pi}{6}, \quad \cos \vartheta_{1,2} = \sqrt{\frac{1}{7} \left(3 \pm 2\sqrt{\frac{6}{5}} \right)}, \quad g_{1,2} = \frac{1}{2} \mp \frac{1}{6}\sqrt{\frac{5}{6}}. \quad (\text{A.18})$$

Mit größer werdendem N wird das Auffinden von passenden Richtungssätzen zunehmend schwieriger. Um den Parameter M möglichst hoch zu treiben, und das nichtlineare Gleichungssystem im Idealfall für $M = 3N$ lösen zu können, hat Bross folgende Strategie angegeben. Mit Hilfe der Gaunt-Koeffizienten $C_{nn'n''}$ stellt man in (A.13) das Produkt der Kugelflächenfunktionen als Linearkombination dar:

$$\mathcal{W}_n \mathcal{W}_{n'} = \sum_{n''} C_{nn'n''} \mathcal{W}_{n''}. \quad (\text{A.19})$$

Für nichtverschwindende $C_{nn'n''}$ müssen die Auswahlregeln

$$|l_n - l_{n'}| \leq l_{n''} \leq l_n + l_{n'} \quad (\text{A.20})$$

erfüllt sein; l_n steht hier für die Drehimpulsquantenzahl der n -ten Gitterharmonischen.

D.h. wir haben

$$\sum_{i=1}^N g_i \mathcal{W}_n(\vartheta_i, \varphi_i) \mathcal{W}_{n'}(\vartheta_i, \varphi_i) = \sum_{l_{n''}=|l_n-l_{n'}|}^{l_n+l_{n'}} \sum_{\nu_{n''}=1}^{2l_{n''}+1} C_{nn'n''} \sum_{i=1}^N g_i \mathcal{W}_{n''}(\vartheta_i, \varphi_i) = 0 \quad (\text{A.21})$$

$$\forall \quad n, n' = 1, \dots, N_m; \quad n \neq n'.$$

Diese Gleichungen sind für den Fall, dass M alle zu l_M zugehörigen Gitterharmonischen mit $\nu = 1, 13, \dots, 2l_M + 1$ bzw. $7, 19, \dots, 2l_M + 1$ gerade umfasst, mit

$$l_M \geq \max\{l_{n''}\} = l_{N_m} + l_{N_m-1} \quad (\text{A.22})$$

befriedigt, andernfalls mit

$$l_M - 1 \geq l_{N_m} + l_{N_m-1}. \quad (\text{A.23})$$

Mit einem Zufallsszahlengenerator kann man Tupel (ϑ_i, φ_i) erzeugen, die Gewichte g_i bestimmen und–vorausgesetzt alle g_i sind positiv–die Größe

$$S = 2 \sum_{n=1}^{N_m} \sum_{n'=1}^{n-1} \Delta_{nn'}^2 \quad (\text{A.24})$$

berechnen, wobei die $\Delta_{nn'}$ in Anlehnung an (A.13) definiert sind:

$$\Delta_{nn'} := \sum_{i=1}^N g_i \mathcal{W}_n(\vartheta_i, \varphi_i) \mathcal{W}_{n'}(\vartheta_i, \varphi_i). \quad (\text{A.25})$$

Ist S genügend klein, kann er als Startwert einer Levenberg-Marquardt-Methode ([Lev44],[Mar63]) dienen. Dieser Algorithmus im Zusammenspiel mit der Methode der kleinsten Quadrate, in der man die Residua aus (A.16)

$$R_n = \sum_{i=1}^N g_i \mathcal{W}_n(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (\text{A.26})$$

mit $n = N + 1, \dots, M$ betrachtet, liefert Richtungssätze im irreduziblen Keil von Graphit im streng nichtlinearen Fall $M = 36$ bei $N = 12$ und für $M = 42$ bei $N = 15$, die in den Tabellen A.1 und A.2 angegeben sind. Aus bereits erwähnten Gründen liegen die Richtungssätze im doppelten irreduziblen wedge. In den Abbildungen A.1 und A.2 sind sie graphisch dargestellt. In Abbildung A.1 sieht man zudem wie sich die Folge der Richtungssätze im Laufe des oben geschilderten Algorithmus dem endgültigen annähert. Berücksichtigt man das Bildungsgesetz der Gitterharmonischen sowie (A.22) und (A.23), so kann man mit den angegebenen Richtungssätzen mittels (A.14) die ersten 11 bzw. 13 Koeffizienten in der Entwicklung nach Gitterharmonischen bestimmen.

i	$\cos \vartheta_i$	φ_i	g_i
1	0.12888591166345	0.17477182554741	0.86420934819882D-01
2	0.15113850283247	0.52390352009026	0.99960615621566D-01
3	0.15530572746131	0.87280223955333	0.10262049824681
4	0.38982494783789	0.17344030016722	0.86228776401614D-01
5	0.43932401629073	0.52134468741889	0.90747995397014D-01
6	0.45090057005653	0.87155568862052	0.93311764701886D-01
7	0.63971942954935	0.17980976676705	0.80248007102150D-01
8	0.68921813406941	0.54879554174740	0.76331117311130D-01
9	0.70332531466990	0.89171301644501	0.67536906403796D-01
10	0.84611971560781	0.22876788791722	0.75366000633172D-01
11	0.88394181759060	0.75961590902775	0.77815662073017D-01
12	0.97502576385575	0.39855005864663	0.63411721287966D-01

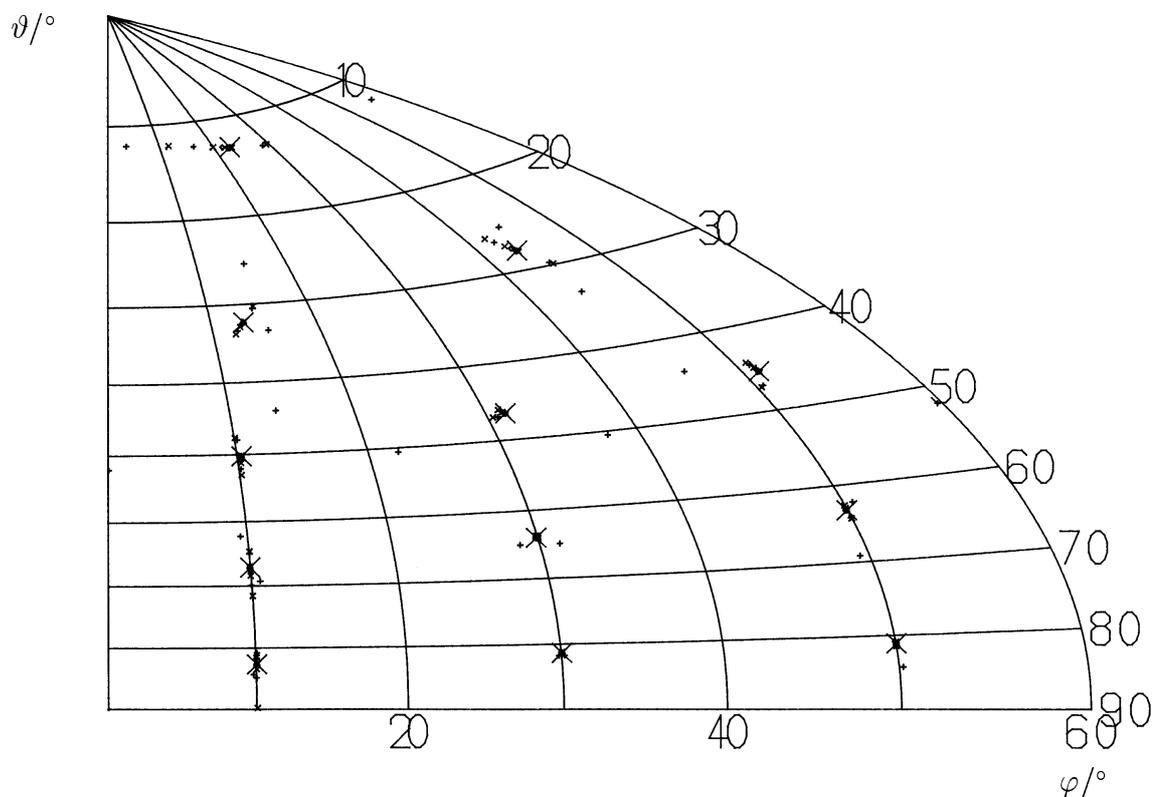
Tabelle A.1: 12-Richtungssatz $M = 36$ 

Abbildung A.1: Der 12-Richtungssatz im doppelten irreduziblen Keil

i	$\cos \vartheta_i$	φ_i	g_i
1	0.39217617257643D-01	0.12564414990343	0.38049442610600D-01
2	0.91481310797914	0.32810752512634	0.72244019336985D-01
3	0.76317994725926	0.21244679623717	0.75897156927588D-01
4	0.98185494346071	0.80620613669486	0.45881774056392D-01
5	0.54717914141394	0.17538355678790	0.80990039210559D-01
6	0.28954757825003	0.16430866625245	0.84330963780649D-01
7	0.76076149112117	0.62428070697740	0.59337146232624D-01
8	0.86647469259915	0.88281801397265	0.53177553395464D-01
9	0.85917168215577	0.41717083142451	0.57145054530335D-01
10	0.56734650056011	0.53649927925357	0.76418216643743D-01
11	0.33062209108460	0.49738561654918	0.78927950188471D-01
12	0.65820432543774	0.90857506999085	0.62083422207290D-01
13	0.13622179117331	0.73408566999883	0.81049445998420D-01
14	0.41669680925854	0.86327504173297	0.91095679850464D-01
15	0.14617760812247	0.10469078897573	0.43372135030416D-01

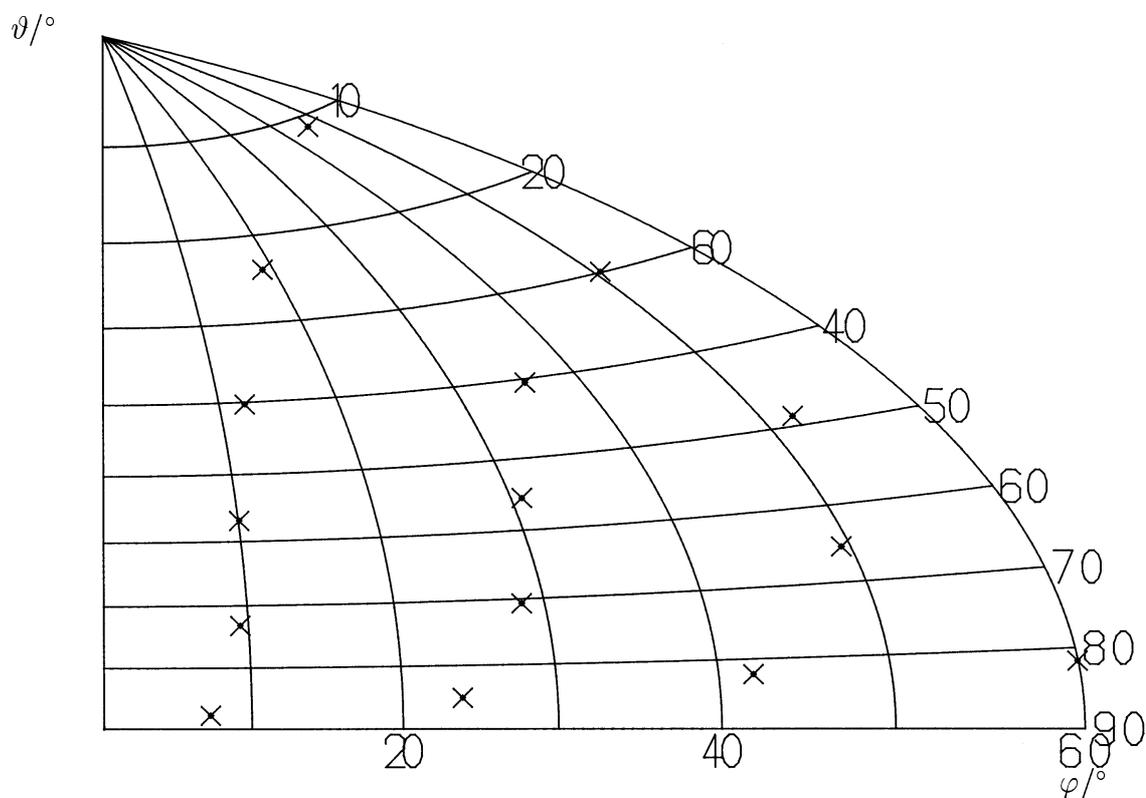
Tabelle A.2: 15-Richtungssatz $M = 42$ 

Abbildung A.2: Der 15-Richtungssatz im doppelten irreduziblen Keil

Literaturverzeichnis

- [And75] O. K. Anderson. *Physical Review B*, **12**:3060, 1975.
- [AS65] Milton Abramowitz and Irene A. Stegun, editors. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, Inc., 180 Varick Street, New York, N.Y., 1965.
- [Ban75] A. Bansil. *Solid State Communications*, **16**:885, 1975.
- [BE87] H. Bross and R. Eder. *Phys.Stat.Solida(b)*, **144**:675, 1987.
- [BF95] F. Bell and J. Felsteiner. On the correction for multiple-scattering of linearly polarized x-rays in compton profile measurements. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B*, **101**(4):379–387, 1995.
- [BKP57] S. Berko, R. E. Kelly, and J. S. Plaskett. *Physical Review*, **106**:824, 1957.
- [Blo72] G. Block. Master's thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1972.
- [Bro64] H. Bross. Ein neues Verfahren zur Berechnung von Einelektronenzuständen in Kristallen. *Physik der kondensierten Materie*, **3**:119–138, 1964.
- [Bro82] H. Bross. Band structure calculation of the momentum density and compton profile of copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **12**:2249–2266, 1982.
- [Bro99] H. Bross. Persönliche Mitteilung, 1999.
- [BRSD90] F. Bell, A. J. Rollason, J. R. Schneider, and W. Drube. Determination of electron momentum densities by a $(\gamma, e\gamma)$ -experiment. *Physical Review B*, **41**(8):4887–4890, 1990.
- [BS74] U. Bonse and W. Schroder. Compton profile of graphite measured with 22.1 keV photons and solid state detector. *Phys.Stat.Solida(a)*, **23**(1):297–301, May 1974.
- [BTSR93] F. Bell, T. Tschentscher, J. R. Schneider, and A. J. Rollason. Electron momentum densities by $(\gamma, e\gamma)$ spectroscopy. *Zeitschrift für Naturforschung A*, **84**(1-2):273–278, 1993.
- [CCL86] M. Y. Chou, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Theoretical compton profiles of graphite and LiC_6 . *Physical Review B*, **33**(10):6619–6626, 1986.
- [CL67] M. Cooper and J. A. Leake. *Philosophical Magazine*, **15**:1201, 1967.

- [CLF85] J. Chomilier, G. Loupiau, and J. Felsteiner. Correction for multiple scattering in Compton profile experiments: application for synchrotron source photons. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A*, **A235**(3):603–606, 1985.
- [DBS87] G. P. Das, K. V. Blagwat, and V. C. Sahni. New practical method for reconstruction of Compton distribution using Compton profile data. *Physical Review A*, **36**(6):2984–2986, 1987.
- [EP70] P. Eisenberger and P. M. Platzman. Compton scattering of x rays from bound electrons. *Physical Review A*, **2**(2):415–423, August 1970.
- [ER74] P. Eisenberger and W. A. Reed. Gamma-ray Compton profiles of copper and nickel. *Physical Review B*, **9**(8):3242–3247, April 1974.
- [Ewa24] P. P. Ewald. *Annalen der Physik*, **64**:253, 1924.
- [Feh92] G. Fehrenbach. Weiterentwicklung des SAPW-Verfahrens, Interner Bericht, January 1992.
- [FF70] J. Felsteiner and R. Fox. Compton profile anisotropy in graphite. *Physics Letters A*, **33**(7):442–443, 1970.
- [FN76] W. R. Fehlner and S. B. Nickerson. *Can.J.Phys.*, **54**:2159, 1976.
- [FNV76] W. R. Fehlner, S. B. Nickerson, and S. H. Vosko. *Solid State Communications*, **19**:83, 1976.
- [FPC74] J. Felsteiner, P. Pattison, and M. Cooper. Effect of multiple scattering on experimental Compton profiles: a Monte Carlo calculation. *Philosophical Magazine*, **30**(3):537–548, September 1974.
- [FPWC74] J. Felsteiner, P. Pattison, B. Williams, and M. Cooper. Multiple Compton scattering. In *International Crystallography Conference on Diffraction Studies of Real Atoms and Real Crystals. (Extended abstracts)*. Australian Acad. Sci, 1974.
- [GFB99] J. M. Gillet, C. Fluteaux, and P. J. Becker. Analytical reconstruction of momentum distribution from directional Compton profiles. *Physical Review B*, **60**(4):2345–2349, 1999.
- [GGM⁺94] Y. Guo, Z. F. Gong, H. D. Mo, S. X. Wang, B. Z. Yang, T. J. Wu, Z. H. Bian, X. W. Tang, C. S. Xiong, J. S. Zhu, J. Y. Xiao, T. D. Shen, M. X. Quan, and J. T. Wang. The structure and Compton profile of nanocrystalline graphite produced by mill grinding. *Physics Letters A*, **193**(3):298–304, 1994.
- [GR67] G. Gilat and L. J. Raubenheimer. *Physical Review*, **157**:580, 1967.
- [HL71] L. Hedin and B. I. Lundqvist. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **4**:2064, 1971.

- [HPS87] N. K. Hansen, P. Pattison, and J. R. Schneider. Analysis of the 3-dimensional electron distribution in silicon using directional compton profile measurements. *Zeitschrift für Physik B*, **66**(3):305–315, 1987.
- [IKK⁺99] M. Itou, S. Kishimoto, H. Kawata, M. Ozaki, H. Sakurai, and F. Itoh. Three dimensional electron momentum density of graphite by (x, ex) sprectoscopy with a time of flight electron energy sprectometer. *Journal of the Physical Society of Japan*, **68**(2):515–520, 1999.
- [Jac75] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, second edition, 1975.
- [KA75] D. D. Koelling and G. Arbman. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **5**:2041, 1975.
- [KD38] H. A. Kirkpatrick and J. W. M. DuMond. *Physical Review*, **54**:802, 1938.
- [Ko99] G. Kontrymsznajd and other. Reconstruction from densities from compton profiles with applying jacobi-polynomials. *Acta Physica Polonica A*, **95**(4):591–595, 1999.
- [Kor67] J. Korryng. *Physica*, **13**:392, 1967.
- [KR54] W. Kohn and N. Rostocker. *Physical Review*, **94**:1111, 1954.
- [KTSS⁺96] F. F. Kurp, T. Tschentscher, H. Schulte-Schrepping, J. R. Schneider, and F. Bell. 3d-electron momentum density of graphite. *Europhysics Letters*, **35**(1):61–66, 1996.
- [KWS⁺97] F. F. Kurp, A. E. Werner, J. R. Schneider, T. Tschentscher, P. Suortti, and F. Bell. Electron momentum density of graphite from (γ , e γ) spectroscopy. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B*, **122**(2):269–273, 1997.
- [LCG83] G. Loupias, J. Chomilier, and D. Guerard. Experimental compton profiles of graphite and lithium graphitide. *Synthetic Metals*, **8**(1-2):139, December 1983.
- [Lev44] K. Levenberg. *Quarterly of Applied Mathematics*, **2**:164, 1944.
- [LJN91] Y. Lou, B. Johansson, and R. M. Nieminen. Two-dimensional electron momentum distribution of graphite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **3**(12):1699–1707, 1991.
- [LJN92] Y. Lou, B. Johansson, and R. M. Nieminen. Angular correlation distribution and electron momentum distribution of graphite. *Materials Science Forum*, **105-110**(2):747–750, 1992.
- [LP74] L. Lam and P. M. Platzman. Momentum density and compton profile of the inhomogeneous interacting electronic system. i. formalism. *Physical Review B*, **9**(12):5122–5127, 1974.

- [Mar63] D. Marquardt. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, **11**:431, 1963.
- [MGG⁺96] H. D. Mo, Y. Guo, Z. F. Gong, B. Z. Yang, T. J. Wu, and Z. H. Bian. Compton profiles of graphite and nanocrystalline graphite. *Chinese Physics Letters*, **13**(1):5–8, 1996.
- [MTS⁺99] C. Metz, T. Tschentscher, P. Suortti, A. Kheifets, D. R. Lun, T. Sattler, J. R. Schneider, and F. Bell. Three-dimensional electron momentum densities of graphite and fullerene: a comparison. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11**(19):3933–3942, 1999.
- [Paa74] T. L. P. Paakari. Anisotropy of the compton profile of graphite. *Physica Fennica*, **9**(3):185–189, October 1974.
- [PB80] R. Prasad and A. Bansil. *Physical Review B*, **21**:496, 1980.
- [PCHL87] T. Pitkanen, M. J. Cooper, R. S. Holt, and D. Laundry. The characterization of multiple-scattering in compton profile measurements. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A*, **257**(2):384–390, 1987.
- [Poh89] K. Pohl. Master's thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1989.
- [PW68] Walter C. Phillips and R. J. Weiss. X-ray determination of electron momenta in Li, Be, B, Na, Mg, Al, and LiF. *Physical Review*, **171**(3):790–800, July 1968.
- [REPS74] W. A. Reed, P. Eisenberger, K. C. Pandey, and L. C. Snyder. Anisotropy of the compton profile of graphite. *Physical Review*, **10**(3):185–189, October 1974.
- [RSB77] H. Roth-Seefrid and H. Bross. Asymptotic behaviour of the fourier coefficients of mapw wave functions. *Zeitschrift für Physik B*, **26**:125–131, 1977.
- [RSB89] A. J. Rollason, J. R. Schneider, and F. Bell. The determination of electron momentum densities by inelastic-scattering γ -ray coincidence measurements: the $(\gamma, e\gamma)$ -experiment. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A*, **281**(1):147–155, 1989.
- [RSDB89] A. J. Rollason, J. R. Schneider, W. Drube, and F. Bell. Electron momentum densities by inelastic gamma ray-recoil electron scattering: A $(\gamma, e\gamma)$ -experiment. *Solid State Communications*, **72**(3):297–300, 1989.
- [SB78] H. Stöhr and H. Bross. Solid silicon selfconsistently with x_α potentials. *Phys.Stat.Solida(b)*, **90**:497–507, 1978.
- [SB89] H. Stöhr and H. Bross. Multiple contributions to the coulomb potential of a crystal. unveröffentlicht, 1989.
- [SBTR92] J. R. Schneider, F. Bell, T. Tschentscher, and A. J. Rollason. $(\gamma, e\gamma)$ spectroscopy: A new technique to determine electron momentum densities of solids. *Review of Scientific Instruments*, **63**(1):1119–1124, 1992.

- [Sla37] J. C. Slater. *Physical Review*, **51**:846, 1937.
- [Sla65] J. C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, volume **2**. New York, 1965.
- [STS⁺00] T. Sattler, T. Tschentscher, J. R. Schneider, M. Vos, A. S. Kheifets, D. R. Lun, E. Weigold, G. Dollinger, H. Bross, and F. Bell. The anisotropy of the electron momentum density of graphite studied by $(\gamma, e\gamma)$ and $(e, 2e)$ spectroscopy. *to be published*, 2000.
- [TFGM85] R. Tyk, J. Felsteiner, I. Gertner, and R. Moreh. Compton profile anisotropies in graphite and hexagonal boron-nitride. *Physical Review B*, **32**(4):2625–2627, 1985.
- [TL78] B. Y. Tong and L. Lam. Compton profiles of ne, ar, and kr. *Physical Review A*, **18**(2):552–558, 1978.
- [TSB93a] T. Tschentscher, J. R. Schneider, and F. Bell. Two-dimensional electron-momentum densities from angular-correlation measurements of compton scattering. *Physical Review B*, **48**(23):16965–16973, 1993.
- [TSB⁺93b] T. Tschentscher, J. R. Schneider, F. Bell, A. J. Rollason, and M. B. J. Woolf. The two-dimensional electron momentum density of carbon by angular correlation measurements of compton scattering. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B*, **79**(1–4):237–239, 1993.
- [VRWH84] S. Vasudevan, T. Rayment, B. G. Williams, and R. Holt. The electronic structure of graphite from compton profile measurements. *Proceedings of the Royal Society of London*, **391**(1800):109–124, January 1984.
- [WB82] B. G. Williams and A. J. Bourdillon. Localised compton scattering using energy-loss spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**(34):688–690, December 1982.
- [Wyc63] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*, volume **1**. New York, 1963.

Danksagung

Zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. Bross, der mich stets tatkräftig mit Ideen und Vergleichsrechnungen unterstützte. Bedanken möchte ich mich auch für sein Angebot von FORTRAN-Programmen und -Unterprogrammen, die ich zur Entwicklung dieser Arbeit verwenden konnte.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Lehrstuhles für ihre Unterstützung, insbesondere bei Herrn Dr. Reinhold Bader und Herrn Dipl.Phys. Alexander Dounaevski, die mir mit ihrer kollegialen und hilfsbereiten Art stets eine Ermutigung waren.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Rösch, der mich trotz der Hypothek einer unvollendeten Promotion in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat, sowie den dortigen Mitarbeitern.

Lebenslauf

Walter Stefan Alsheimer, geboren am 2. Mai 1966
in Ochsenfurt am Main
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Werdegang:

1972 – 1976 Besuch der Grundschule Ochsenfurt
1976 – 1985 Besuch des Gymnasiums Marktbreit

28. Juni 1985 **Abitur**

Juli 1985 – September 1986 Wehrdienst

Oktober 1986–März 1989 Studium der Physik an der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

4. November 1988 Vordiplom

April 1989 – Juli 1993 Fortsetzung des Physikstudiums an der
Ludwig-Maximilians-Universität München

15. Juli 1993 **Diplom**

Februar 1994 – Januar 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Sektion
Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München

Februar 1997 – Dezember 1999 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Sektion Physik

seit 1. Januar 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl
für Theoretische Chemie an der
Technischen Universität München