

# Kapitel 16

## Kristallpotential und Fermifläche

### 16.1 Vorbemerkungen

In allen Kapiteln dieses Skriptums, welche sich mit der Berechnung der Bandstruktur in Metallen auseinandersetzen, wurde die Kenntnis des *Kristallpotentials* vorausgesetzt. Die Berechnung dieses Potentials (genauer gesagt: der potentiellen Energie eines Kristallelektrons im Feld der Atomkerne und aller anderen Elektronen) ist jedoch ein schwieriges Unterfangen. Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren von vielen Autoren einer verbesserten Berechnung von Kristallpotentialen mindestens ebensoviel Aufmerksamkeit geschenkt als der Weiterentwicklung der Bandstrukturmethoden. Man sollte überhaupt diese beiden Problemkreise nicht isoliert voneinander betrachten: die raffinierteste Bandstrukturrechnung muß versagen, wenn das verwendete Kristallpotential unrealistisch ist, und das beste Potential nützt nichts, wenn die Methode zur Lösung der Schrödingergleichung nicht funktioniert.

### 16.2 Grundsätzliches

Bei den meisten Bandstrukturmethoden wird davon ausgegangen, daß das Kristallpotential  $V(\mathbf{r})$  als Überlagerung von Potentialen  $v(\mathbf{r})$  angesehen werden kann, die bzgl. der realen Gitterpunkte  $\mathbf{R}$  des Metallgitters lokalisiert sind. Es gilt also:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (16.1)$$

Aus (16.1) folgt unmittelbar die Gitterperiodizität des Kristallpotentials:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}') = \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} + \underbrace{\mathbf{R}' - \mathbf{R}}_{\equiv -\mathbf{R}''}) = \sum_{\mathbf{R}''} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') = V(\mathbf{r}).$$

Im allgemeinen wird  $v(\mathbf{r})$  eine im gesamten Kristallvolumen von Null verschiedene, wenn auch mehr oder minder rasch abklingende Funktion sein.

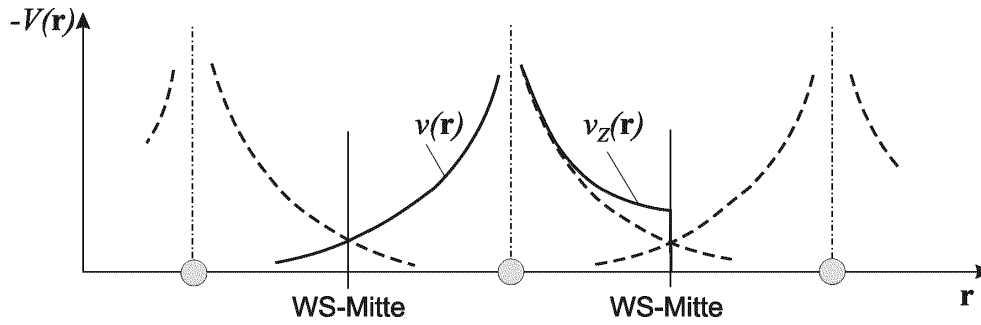


Abbildung 16.1: Zur Definition des Zellpotentials.

Für viele Anwendungen ist es jedoch von Vorteil, sich  $V(\mathbf{r})$  aus sogenannten Zellpotentialen aufgebaut zu denken, wobei  $v_z(\mathbf{r})$  alle Potentialanteile umfaßt, die in der betrachteten WSZ vorkommen. Außerhalb der Zelle ist dieses Potential exakt Null.

Der Unterschied zwischen dem Potential  $v(\mathbf{r})$  und dem Zellpotential wird in Abb. 16.1 erläutert. Selbstverständlich resultiert aus beiden dasselbe Kristallpotential:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

mit

$$v_z(\mathbf{r}) = \begin{cases} \neq 0 & \text{für } \mathbf{r} \in \Omega_{WS} \\ = 0 & \text{für } \mathbf{r} \notin \Omega_{WS} \end{cases}. \quad (16.2)$$

Der Vorteil des Zellpotentials liegt darin, daß die *ganze Physik des Kristallpotentials* bereits im WSZ – Volumen realisiert ist.

### 16.3 Näherungsweise Bestimmung des Kristallpotentials

In vielen Fällen kann das Kristallpotential näherungsweise als Summe von überlappenden Atompotentialen der den Kristall aufbauenden Atome beschrieben werden:

$$V(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mathbf{R}} v_{Atom}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (16.3)$$

Diese Vorgangsweise hat jedoch zwei schwerwiegende Probleme:

- Die Wellenfunktionen der Atomelektronen (die dem  $v_{Atom}$  zugrunde liegen) sind nur für die inneren Elektronen (Core – Elektronen) gute Näherungen für die entsprechenden Kristallelektronen. Bei den äußeren Elektronen (Valenzelektronen) treten hingegen Unterschiede zwischen ihren Atom- bzw. Kristall – Wellenfunktionen auf.

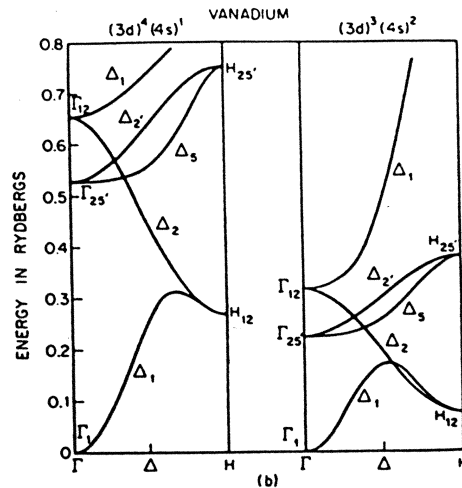


Abbildung 16.2: Effekt der Elektronen – Konfiguration auf die Bandstruktur von Vanadium.

- Die Elektronen – Konfiguration kann im Atom verschieden von der im Kristall sein. So ist z.B. der quantenmechanische Grundzustand des Vanadiumatoms ( $Z=23$ ) charakterisiert durch

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^3, 4s^2,$$

während im Vanadiummetall der Grundzustand mit

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^4, 4s^1$$

vorliegt. Wie Abb. 16.2 zeigt, würde man eine völlig falsche Bandstruktur erhalten, wenn man das Kristallpotential auf der Basis der atomar richtigen, aber im Kristall falschen Konfiguration aufbaute.

Um diesem Problem bei der Verwendung von sogenannten *ad-hoc Potentials* zu entgehen, haben sich in den letzten Jahrzehnten (auch gefördert durch die immer leistungsfähigeren Rechenanlagen) die sogenannten *selbstkonsistenten* Bandstrukturrechnungen immer mehr durchgesetzt. Heutzutage wird man mit *nicht-selbstkonsistenten* Bandstruktureregebnissen kaum mehr ernst genommen.

## 16.4 Selbstkonsistente Bandstruktur-Rechnungen

basieren auf einem Zusammenhang zwischen dem Kristallpotential  $V$  und den Wellenfunktionen  $\varphi_i$  der  $N$  Elektronen, die dieses Potential maßgeblich mitbestimmen:

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + f(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) \quad (16.4)$$

In (16.4) bedeutet der erste Term die potentielle Energie eines Elektrons im Feld aller Atomkerne (der Kernladungszahl  $Z$ ), der zweite Term die potentielle Energie eines Elektrons im Feld aller übrigen Elektronen. Auf ein System von Bloch – Elektronen bezogen lautet diese Gleichung:

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + f(\underbrace{\varphi_{\mathbf{k}_1}, \varphi_{\mathbf{k}_2}, \dots}_{\mathbf{k}_{occ}}) \quad (16.5)$$

wobei die Anmerkung  $\mathbf{k}_{occ}$  darauf hinweist, daß nur die tatsächlich besetzten Elektronenzustände das Potential beeinflussen.

Über die grundsätzliche Form der Funktion  $f$  herrscht weitgehend Einigkeit:  $f$  besteht aus einem elektrostatischen Term (*Hartree-Term*)  $V_H$ , aus einem Austauschterm (*Fock-Term*)  $V_x$  und aus einem Korrelationsterm  $V_c$ :

$$f(\varphi_{\mathbf{k}_1}, \varphi_{\mathbf{k}_2}, \dots) = V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}). \quad (16.6)$$

Die analytische Form der beiden ersten Terme von (16.6) wurde bereits im Abschnitt 8 dieses Skriptums behandelt. Nach dem Ergebnis von Seite 118 ergibt sich für den Hartree-Anteil der potentiellen Energie

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int_{(\Omega)} \frac{d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}'), \quad (16.7)$$

wobei für  $\rho(\mathbf{r})$  die gesamte Elektronendichte (unter Berücksichtigung eines Faktors 2 für die Spinartung<sup>1</sup>)

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mathbf{k}'_{occ}} |\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|^2 \quad (16.8)$$

einzusetzen ist. Das Austauschpotential lautet nach Seite 119

$$V_x^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -e^2 \int_{(\Omega)} \frac{d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{\mathbf{k}'_{occ}} \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}. \quad (16.9)$$

Diese Form ist vor allem wegen der  $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit des Potentials für die Praxis viel zu kompliziert. Aus diesem Grund hat J. C. Slater bereits 1951 die folgende „Lokale-Dichte-Approximation“ (LDA) für  $V_x$  vorgeschlagen<sup>2</sup>:

$$V_x^S(\mathbf{r}) = -3e^2 \left( \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}. \quad (16.10)$$

<sup>1</sup>Diese einfache Vorgangsweise gilt nur für Materialien ohne intrinsisches Magnetfeld, nicht aber (z.B.) für ferromagnetische Materialien.

<sup>2</sup>s. Abschnitt 8.5.4 dieses Skriptums

Eine zweite Näherung von Kohn, Sham und Gáspar, welche streng auf der von Hohenberg und Kohn erarbeiteten Dichtefunktionaltheorie<sup>3</sup> beruht, lautet [vgl. Glg. (8.89)]

$$V_x^{KSG}(\mathbf{r}) = -2e^2 \left( \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} = \frac{2}{3} V_x^S(\mathbf{r}). \quad (16.11)$$

Bleibt noch das Korrelationspotential  $V_c$ : auch für diese Größe lassen sich unter Verwendung von Ergebnissen der Theorie des homogenen Elektronengases LDA-Näherungsausdrücke herleiten. Hier sollen nur zwei häufig verwendete Formeln angegeben werden:

In der Formel von Hedin und Lundqvist werden Austausch- und Korrelationspotential zu einem Term zusammengefaßt:

$$V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \equiv V_{xc}^{HL}(\mathbf{r}) = \alpha[r_s(\mathbf{r})] V_x^S(\mathbf{r}). \quad (16.12)$$

Dabei stellt  $\alpha$  den ortsabhängigen Vorfaktor

$$\alpha[r_s(\mathbf{r})] = \frac{2}{3} + 0.0246 \frac{r_s(\mathbf{r})}{a_B} \ln \left[ 1 + \frac{21}{r_s(\mathbf{r})/a_B} \right] \quad (16.13)$$

mit  $a_B$  als dem Bohr'schen Radius dar, und die Ortsabhängigkeit der Größe  $r_s$  ist durch

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3(\mathbf{r}) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \quad (16.14)$$

gegeben.

Eine bis heute sehr populäre LD-Näherung für das Austausch-Korrelationspotential  $V_{xc}^{VWN}(\mathbf{r})$  stammt von Vosko, Wilk und Nusair<sup>4</sup>; diese Autoren verwendeten Ergebnisse der Elektron-Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases, die von Ceperley und Alder<sup>5</sup> auf Basis einer Monte-Carlo-Simulation erhalten wurden.

Die Kombination der Gleichungen (16.5) bis (16.14) führt zu folgendem Zusammenhang zwischen den Wellenfunktionen der Elektronen und dem Kristallpotential:

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Z e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + e^2 \int_{(\Omega)} \frac{d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') - 3 e^2 \alpha[r_s(\mathbf{r})] \left( \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}. \quad (16.15)$$

<sup>3</sup>s. Abschnitt 8.6 dieses Skriptums

<sup>4</sup>S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).

<sup>5</sup>D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

Da man in der Praxis meist im reduzierten  $\mathbf{k}$ -Raum arbeitet, läßt sich die in (16.15) vorkommende Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  in der Form

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{\mathbf{k}_{occ}} |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_{\nu} \underbrace{\sum_{\mathbf{k} \in 1.BZ}}_{occ} |\varphi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \\ &= 2 \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{k} \in 1.BZ} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\nu\mathbf{k}}) |\varphi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (16.16)\end{aligned}$$

darstellen, wobei die Stufenfunktion in der letzten Zeile der Bedingung Rechnung trägt, daß nur *occupied states* in die Summe miteinbezogen werden<sup>6</sup>. Die Bestimmung der Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  basiert auf der Beziehung

$$Z \left( \frac{\Omega}{\Omega_0} \right) \stackrel{!}{=} 2 \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{k}}^{(BZ)} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\nu\mathbf{k}}). \quad (16.17)$$

Diese Gleichung, welche eine *implizite* Bestimmungsgleichung für die Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  des kristallinen Festkörpers darstellt, kann leicht interpretiert werden: links steht die *Ladungszahl*  $Z$ , d. h. die Zahl der Elektronen, die sich in der Einheitszelle  $\Omega_0$  des Kristalls befinden, multipliziert mit der Anzahl der Einheitszellen im Kristallvolumen  $\Omega$ . Diese Gesamtzahl der Kristallelektronen muß in der berechneten Bandstruktur „untergebracht“ werden. Das geschieht so, daß die quantenmechanisch zur Verfügung stehenden Blochenergien  $\varepsilon_{\nu\mathbf{k}}$  (unter Berücksichtigung der Spin-Entartung) bis zu der dafür erforderlichen Energiegrenze besetzt werden: diese Energiegrenze ist die gesuchte Fermi-Energie.

Die Kenntnis von  $\varepsilon_F$  ermöglicht die Bestimmung der entsprechenden Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  gemäß Glg. (16.16) und daraus die Berechnung des Kristallpotentials  $V(\mathbf{r})$  gemäß Glg. (16.15).

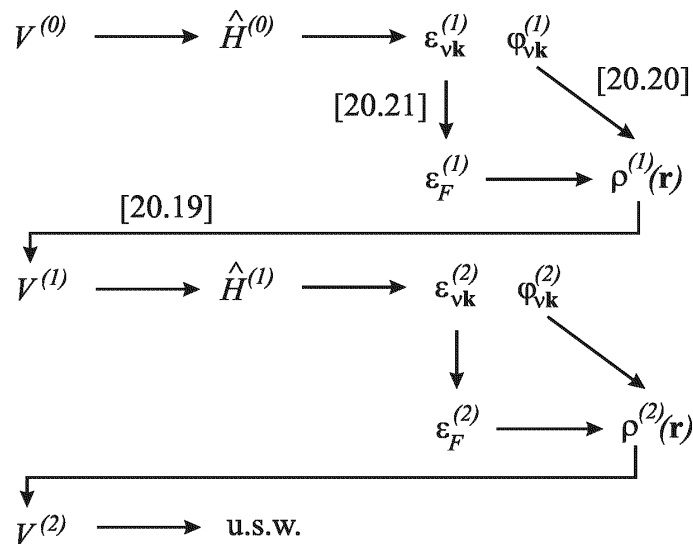
Nachdem  $V(\mathbf{r})$  den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

bestimmt, ist der folgende *iterative Prozess* möglich:

---

<sup>6</sup>Die *step function* gilt streng nur für  $T=0$  K; bei höheren Temperaturen ist statt dessen die *Fermi-Dirac-Verteilung* [s. Gl.(2.4)] zu verwenden.



Zu diesem Prozess sind die folgenden Anmerkungen angebracht:

- Ein iterativer Prozess ist nur dann sinnvoll, wenn er stabil ist, d.h. wenn er unabhängig von der Start-Situation zum selben Ergebnis hin konvergiert. So gesehen, ist die Wahl des Start-Potentiales  $V^{(0)}$  von untergeordnetem Interesse. In der Praxis ist dies natürlich nicht so: ein schlechtes Start-Potential bedeutet im allgemeinen, daß zur Erlangung der gewünschten Ergebnisse viel mehr Iterationen erforderlich sind, als wenn man von einem 'guten' Start-Potential ausgeht. Ein brauchbares Start-Potential ist häufig durch Glg. (16.3) gegeben.
- Es gibt eine Reihe von möglichen Abbruch-Kriterien für den iterativen Prozess. Ein häufig verwendetes Kriterium ist die Bedingung

$$\int_{\Omega_{WS}} d^3r [V^{(t+1)}(\mathbf{r}) - V^{(t)}(\mathbf{r})] < \delta, \quad (16.18)$$

die gewährleistet, daß das Input-Potential  $V^{(t)}$  zu Wellenfunktionen führt, die ihrerseits (annähernd) dasselbe Potential  $V^{(t+1)}$  ergeben. In diesem Fall nennt man  $V^{(t+1)}$  ein *selbstkonsistentes* Potential, bzw. der gesamte Rechenprozess wird als

selbstkonsistente Bandstrukturrechnung

bezeichnet.

Ein Flußdiagramm für eine selbstkonsistente Bandstrukturrechnung finden Sie in der Abb. 16.3.

Die Abb. 16.4 soll Ihnen einen Eindruck von den Veränderungen der Energiebänder zu geben, die während einer selbstkonsistenten Bandstrukturrechnung erfolgen.

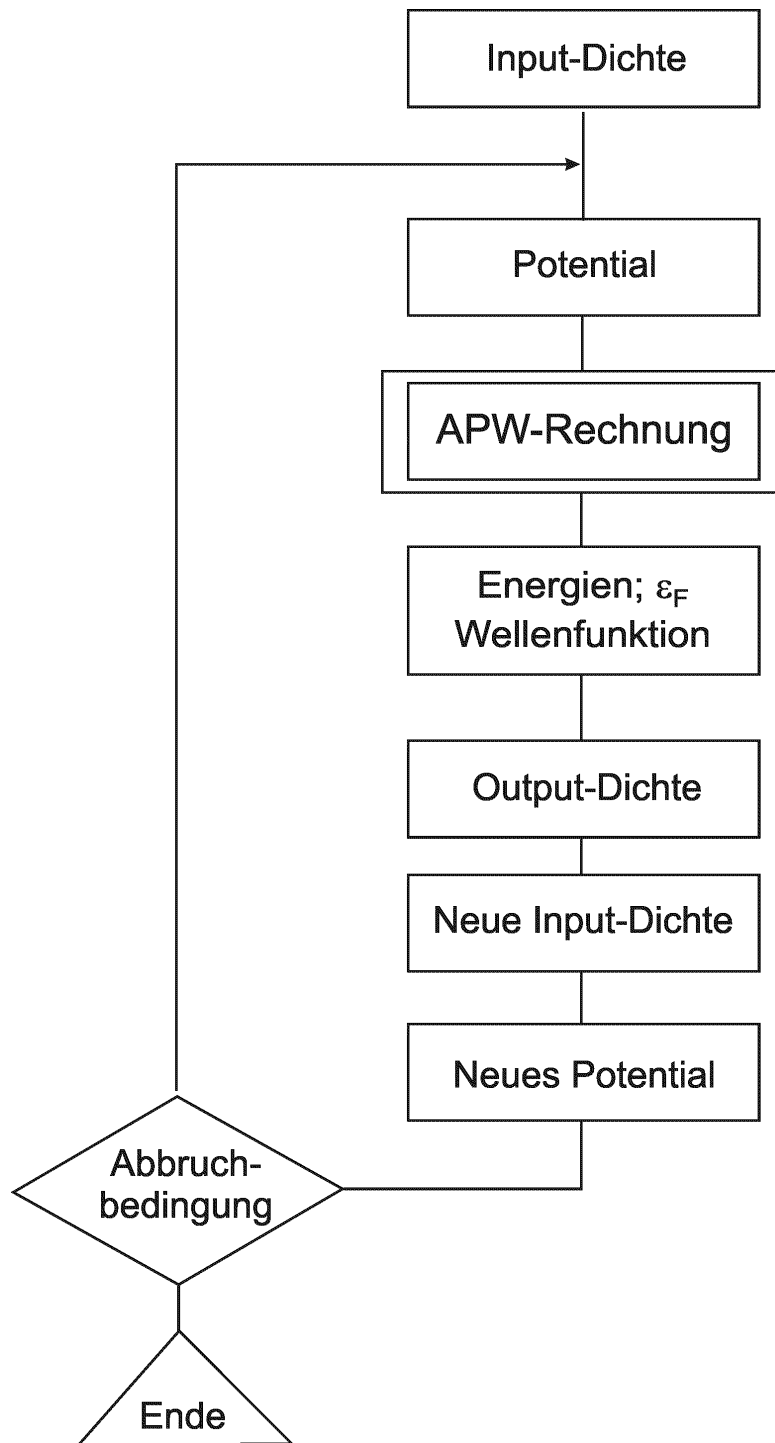


Abbildung 16.3: Flußdiagramm zur Berechnung einer selbstkonsistenten Bandstruktur

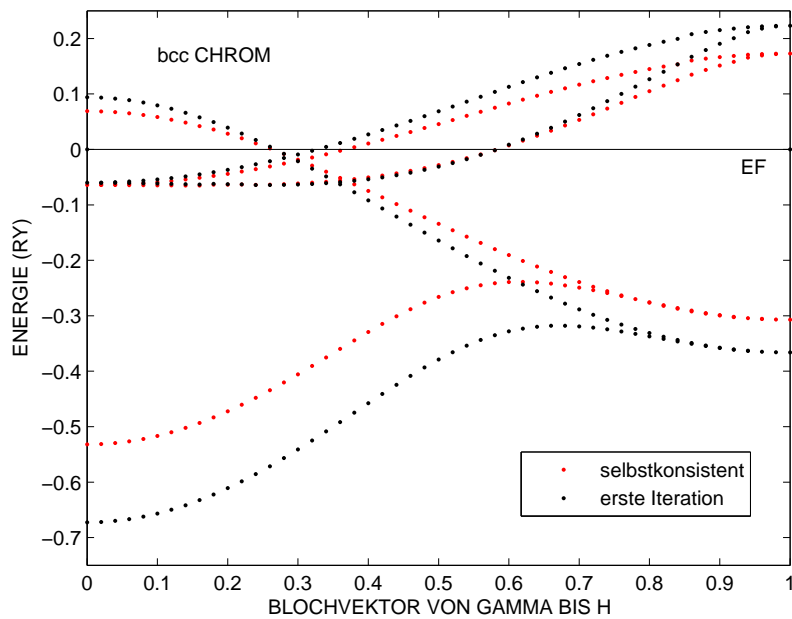


Abbildung 16.4: Dieses Diagramm zeigt die Valenzbandstruktur von bcc Chrom entlang der  $\Gamma$ H-Richtung in der BZ, berechnet mittels des *full-potential*-LAPW-Programms WIEN2k. Die schwarzen Punkte geben die Energiebänder nach den ersten Iterationsschritt der selbstkonsistenten Rechnung, die roten Punkte zeigen die „auskonvergierten“ Bänder (nach 9 Iterationsschritten). Die Energien der beiden Bandstrukturen sind zueinander in der Weise verschoben, daß beide Fermienergien bei Null liegen.

Auch in diesem Kapitel über Kristallpotentiale kann ich bei weitem nicht erschöpfend auf alle wichtigen Detailfragen eingehen. Zwei entscheidende Punkte möchte ich aber zumindest prinzipiell behandeln:

Punkt 1: *Auf welche Weise können theoretisch ermittelte Bandstrukturergebnisse experimentell überprüft werden?*

Punkt 2: *Auf welche Weise kann das in Glg. (16.15) angegebene local-density (LD-)Potential weiterentwickelt werden?*

Was die experimentelle Verifizierung oder Falsifizierung von Bandstrukturergebnissen betrifft, muß unterschieden werden zwischen Experimenten, welche direkt die Bandstruktur (d.h. die Dispersion  $E(\mathbf{k})$ ) messen können, und Experimenten, welche physikalische Größen liefern, die aus Bandstrukturergebnissen, also aus den Bloch-Energien und den Bloch-Wellenfunktionen abgeleitet werden können. Über die erste Gruppe solcher Experimente, von denen gegenwärtig die sog. *angle-resolved photoemission spectroscopy* (ARPES) die bei weitem wichtigste Methode darstellt, wird im letzten Kapitel dieses Skriptums die Rede sein. Die zweite Gruppe ermöglicht - wie gesagt - die Messung von Größen, die aus der Bandstruktur ableitbar sind, wie z.B. die Fermifläche oder die Impulsverteilung der Elektronen: auch von solchen Methoden (Compton-Spektroskopie, Positronen-Annihilations-Spektroskopie usw.) wird im Abschlußkapitel die Rede sein.

### 16.4.1 Das Prinzip der Quasiteilchen-Rechnung

Gehen wir zurück ins Kapitel 8 dieses Skriptums („Das Hartree-Fock-Verfahren“), und zwar zur exakten *Hartree-Fock*-Gleichung, welche in den Symbolen des gegenwärtigen Kapitels die folgende Form hat:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + 2e^2 \sum_{n', \mathbf{k}'}^{occ} \int d^3 r' \frac{|\varphi_{n', \mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \left\{ -e^2 \sum_{n', \mathbf{k}'}^{occ} \frac{\varphi_{n', \mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \varphi_{n', \mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \varphi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}') = E_{n, \mathbf{k}} \varphi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (16.19)$$

Die folgende rein formale Umbenennung des Klammerausdrucks  $\{\dots\}$  in Glg. (16.19) führt zur Definition der Austausch (Exchange)-Selbstenergie des Elektrons:

$$\Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -e^2 \sum_{n', \mathbf{k}'}^{occ} \frac{\varphi_{n', \mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \varphi_{n', \mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Die Hartree-Fock-Gleichung läßt sich somit wie folgt schreiben:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + 2e^2 \sum_{n', \mathbf{k}'}^{occ} \int d^3 r' \frac{|\varphi_{n', \mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}') = E_{n, \mathbf{k}} \varphi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (16.20)$$

Die Größe  $\Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  beschreibt (exakt!) die elektronische Selbstenergie für die Austausch- (Exchange)-Wechselwirkung. Der „Preis“ für diese exakte Rechnung ist allerdings beträchtlich: aus der Einteilchen-Schrödingergleichung (partielle Differentialgleichung) wird eine partielle Integro-Differentialgleichung!

Eine bedeutende Vereinfachung ergibt sich - wie in diesem Skriptum schon mehrfach erläutert [Kap. 8.5.4 sowie dieses Kapitel, Glg. (16.4)ff] - durch die Slater'sche LD-Approximation

$$\Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx -3e^2 \left[ \frac{6}{8\pi} \sum_{n', \mathbf{k}'}^{occ} |\varphi_{n', \mathbf{k}'}(\mathbf{r})|^2 \right]^{1/3} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (16.21)$$

denn das Einsetzen dieser Näherung in Glg. (16.20) gibt sofort das Kristallpotential (16.15) (ohne Korrelationskorrektur, also mit  $\alpha[r_s(\mathbf{r})] = 1$ )

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Z e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + e^2 \int_{(\Omega)} \frac{d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') - 3 e^2 \left( \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}.$$

Korrelations-Wechselwirkungen, welche *per definitionem* über die HF-Theorie hinausgehen, können ebenfalls mittels Selbstenergien beschrieben werden, wobei jedoch diese wegen der Dynamik von Korrelations-Prozessen frequenz- bzw. energie-abhängig sind:

$$\Sigma_{corr} = \Sigma_{corr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E).$$

Faßt man die Exchange- und Korrelationsanteile von  $\Sigma$  zusammen:

$$\Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \equiv \Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Sigma_{corr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E),$$

und setzt man diese erweiterte Selbstenergie-Funktion in die HF-Gleichung (16.20) ein, erhält man die sogenannte

Quasiteilchen-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Z e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + 2e^2 \sum_{n', \mathbf{k}'}^{occ} \int d^3 r' \frac{|\varphi_{n', \mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_{n, \mathbf{k}}) \varphi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}') = E_{n, \mathbf{k}} \varphi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (16.22)$$

Der Name „Quasiteilchen-Gleichung“ kommt daher, weil man hier ein Elektron als Teilchen betrachtet, welches seine ganze Wechselwirkung (beschrieben durch die dynamische Selbstenergiefunktion) „wie einen Rucksack“ mit

sich führt. Dies ist in vielen Fällen eine ausgezeichnete Näherung für ein reales Teilchen, aber dennoch nur eine Näherung  $\rightarrow$  deshalb: *Quasiteilchen*.

Allerdings zeigt schon ein Blick auf die Gleichung (16.22), daß ihre numerische Auswertung alles andere als einfach ist: es handelt sich - wie bereits oben erwähnt - um eine Integrodifferentialgleichung, wobei der „Kern“ (die Funktion  $\Sigma$ ) eine energieabhängige und in der Regel komplexwertige Funktion ist.

Abgesehen von diesen Schwierigkeiten ist auch die Berechnung der Selbstenergiefunktion  $\Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_{n,k})$  sehr mühsam, und man ist wieder auf Approximationen angewiesen, von denen die wichtigste gegenwärtig die sog. GW-Approximation (GWA) ist.

Eine genauere Diskussion der Zusammenhänge „Quasiteilchen“ - „Selbstenergie“ - „GWA“ würden den Rahmen dieser LV sprengen. Ich verweise auf meine Spezialvorlesung zu dieser Thematik (LV. 515.471 „Elektronentheorie des Festkörpers“, 2 VO WS).

## 16.5 Fermiflächen im reduzierten $\mathbf{k}$ -Raum

Voraussetzung für eine *Fermifläche* im  $\mathbf{k}$ -Raum, d. h. für die Existenz einer Grenzfläche zwischen besetzten und unbesetzten Bereichen, ist das Vorhandensein von *teilweise besetzten* Elektronenbändern, wenigstens in bestimmten Richtungen im  $\mathbf{k}$ -Raum. Das Vorhandensein einer Fermifläche, die man durch die Bedingung

$$E(\mathbf{k}) = E_F \quad (16.23)$$

definiert, ist eine typische Eigenschaft aller 'echten' Metalle, die sich durch eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit auszeichnen.

Angenommen, es gibt bei einem Material einen endlichen Grenzbereich, innerhalb dessen überhaupt keine möglichen Energiezustände liegen. Dann müssen für Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt unterhalb dieser *Energielücke (gap)* alle Bänder vollständig besetzt sein, und alle Bänder oberhalb des *gaps* sind vollständig frei. Derartige Materialien haben keine Fermifläche, und ihre Eigenleitfähigkeit ist bei tiefen Temperaturen (abgesehen von Effekten wie der Supraleitfähigkeit) gleich Null.

Daraus folgt: vom 'bandstruktur-theoretischen' Standpunkt aus gibt es nur zwei Typen von kristallinen Materialien, nämlich (a) metallische Leiter und (b) Nichtleiter (Isolatoren).

*Halbleiter* unterscheiden sich von Isolatoren nicht grundsätzlich, sondern bilden eine Gruppe von Materialien mit auffallend schmalen Bandlücken ( $< 1$  eV) gegenüber den 'echten' Isolatoren ( $\Delta E$  einige eV).

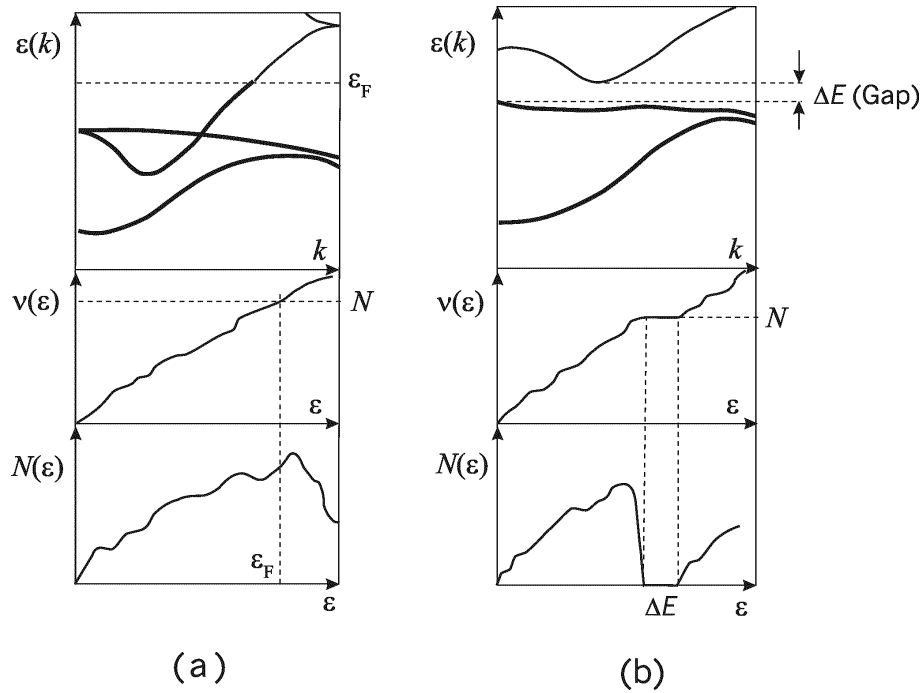


Abbildung 16.5: Schematische Darstellung der Bandstruktur  $\varepsilon(k)$  sowie der Funktionen  $\nu(\varepsilon)$  und  $N(\varepsilon)$  (a) für einen metallischen Leiter und (b) für einen Isolator (Halbleiter).

Im Diagramm 16.5 sind die Bandstrukturen, die Funktionen  $\nu(E)$  und die Zustandsdichten  $N(E)$ <sup>7</sup> für einen metallischen Leiter und einen Isolator schematisch dargestellt.

Das darauf folgende Diagramm 16.6 zeigt Bandstrukturen für einen metallischen Festkörper, nämlich für das Übergangsmetall Chrom (fcc) und für den Isolator Kohlenstoff in Diamantstruktur.

Die Abbildung 16.7 enthält die elektronischen Bandstrukturen dreier „prominenter“ Halbleiter, nämlich Germanium und Silizium sowie den binären III-V-Halbleiter Gallium-Arsenid.

Um einige wichtige Grundprinzipien des Zusammenhangs zwischen Bandstruktur und Fermifläche zu dokumentieren, sollen im folgenden Fermibereiche für das freie Elektronengas (Sommerfeld-Modell) im ein- und zweidimensionalen  $\mathbf{k}$ -Raum diskutiert werden.

<sup>7</sup>s. das Kapitel 2 dieses Skriptums über das „Sommerfeld-Modell“.

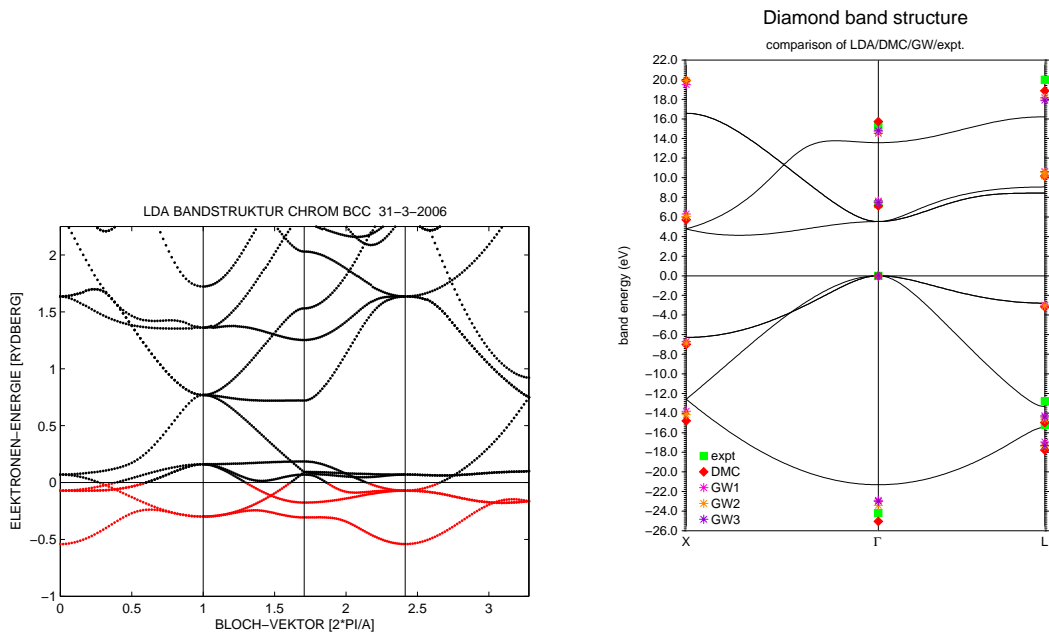


Abbildung 16.6: Elektronische Bandstrukturen (links) für das bcc-Metall Chrom und (rechts) für den Isolator Kohlenstoff in Diamantstruktur.

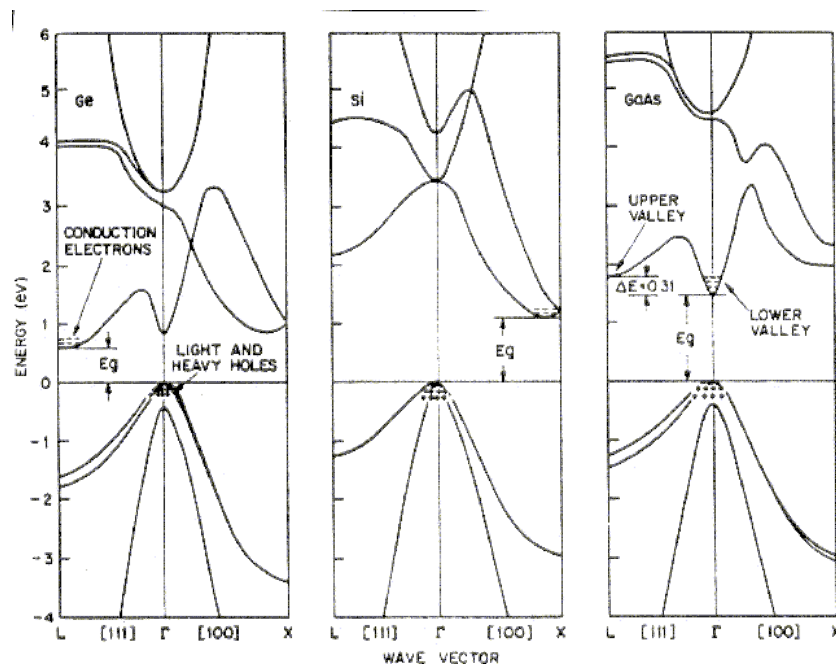
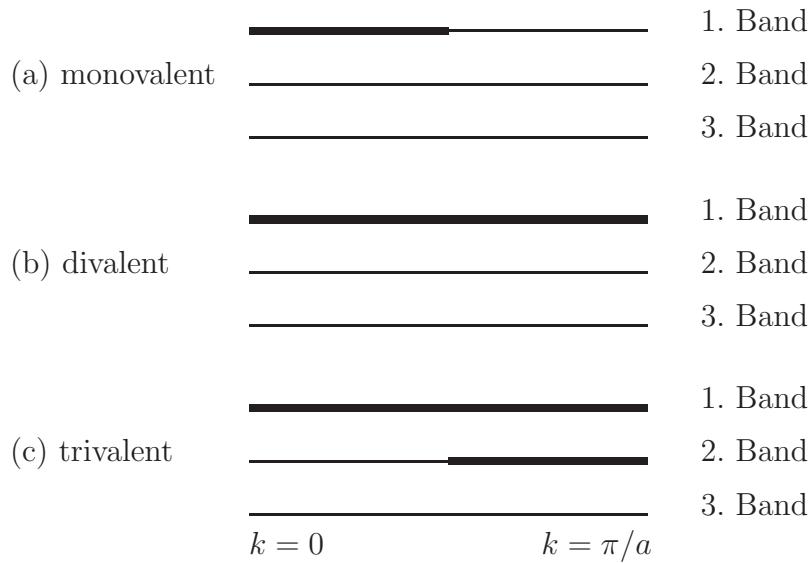


Abbildung 16.7: Elektronische Bandstrukturen von Halbleitern: (links) Germanium, (mitte) Silizium, und (rechts) Gallium-Arsenid. Ge und Si sind *indirekte* Halbleiter, GaAs ist ein *direkter* Halbleiter.

Quelle: B. van Zeghbroeck, *Principles of Semiconductor Devices* (2004).

Beginnen wir mit dem eindimensionalen Fall:



Die gesamte 1. Brillouin-Zone enthält  $N$   $k$ -Zustände, wobei  $N$  die Zahl der Elementarzellen im Grundgebiet ist.

(a) Monovalentes Metall:

Die  $N$  Valenzelektronen brauchen  $N/2$   $k$ -Zustände. Nur das erste Band ist im Bereich  $0 \leq k \leq \pi/(2a)$  besetzt.

(b) Divalentes Metall:

Es gibt  $2N$  Valenzelektronen. Sie benötigen  $2\frac{N}{2}$   $k$ -Zustände. Das erste Band ist voll besetzt.

(c) Trivalentes Metall:

Es gibt  $3N$  Valenzelektronen. Sie benötigen  $3\frac{N}{2}$   $k$ -Zustände. Das erste Band ist somit voll besetzt, das zweite Band ist im Bereich  $\frac{\pi}{2a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$  besetzt.

Der zweidimensionale Fall wird an Hand der Bandstruktur eines hexagonalen Punktnetzes (Abb. 16.8) diskutiert. Die voll ausgezogene Linie stellt dabei das 1. Band, die strichpunktierte das 2. und schließlich die strichlierte das 3. Band dar. Die nachfolgenden drei Abbildungen diskutieren dann die Fermifläche für das hexagonale Punktgitter und mono-, di- sowie trivalente Metalle. (Die schraffierten Bereiche symbolisieren dabei Bereiche mit besetzten Zuständen.)

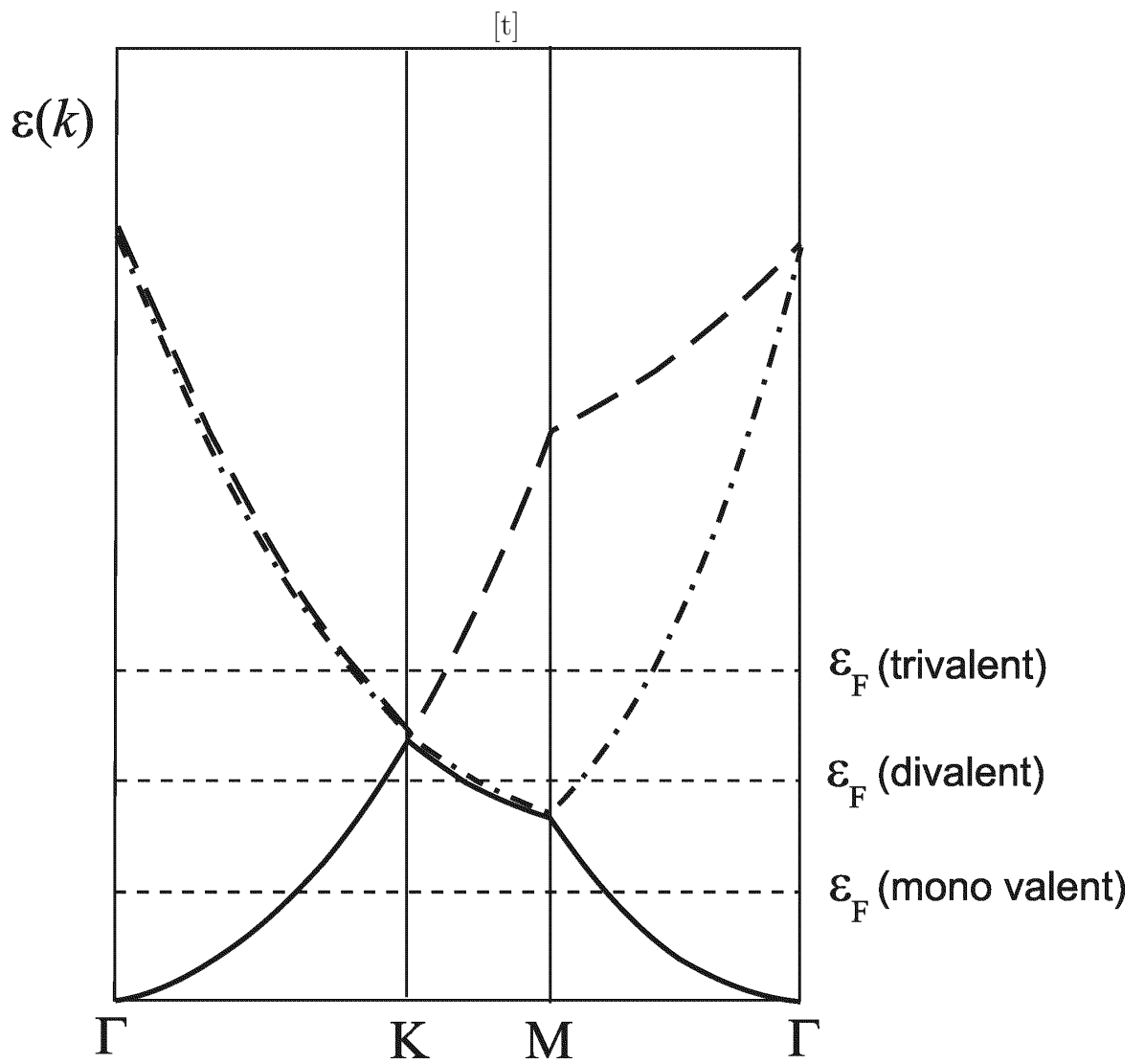


Abbildung 16.8: Bandstruktur des hexagonalen zweidimensionalen Punktgit-  
ters.

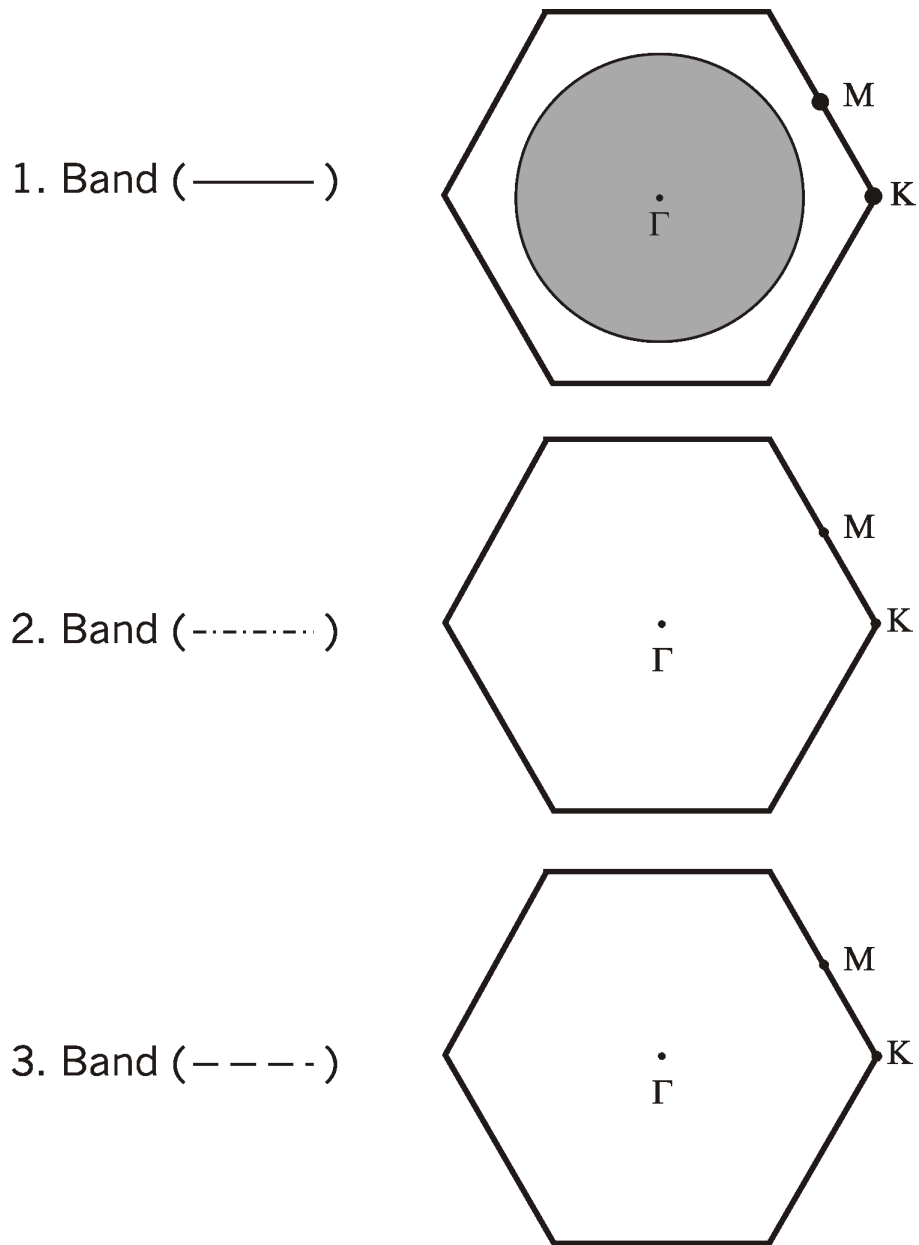


Abbildung 16.9: Fermifläche des monovalenten Metalles mit zweidimensionalem hexagonalem Punktgitter.



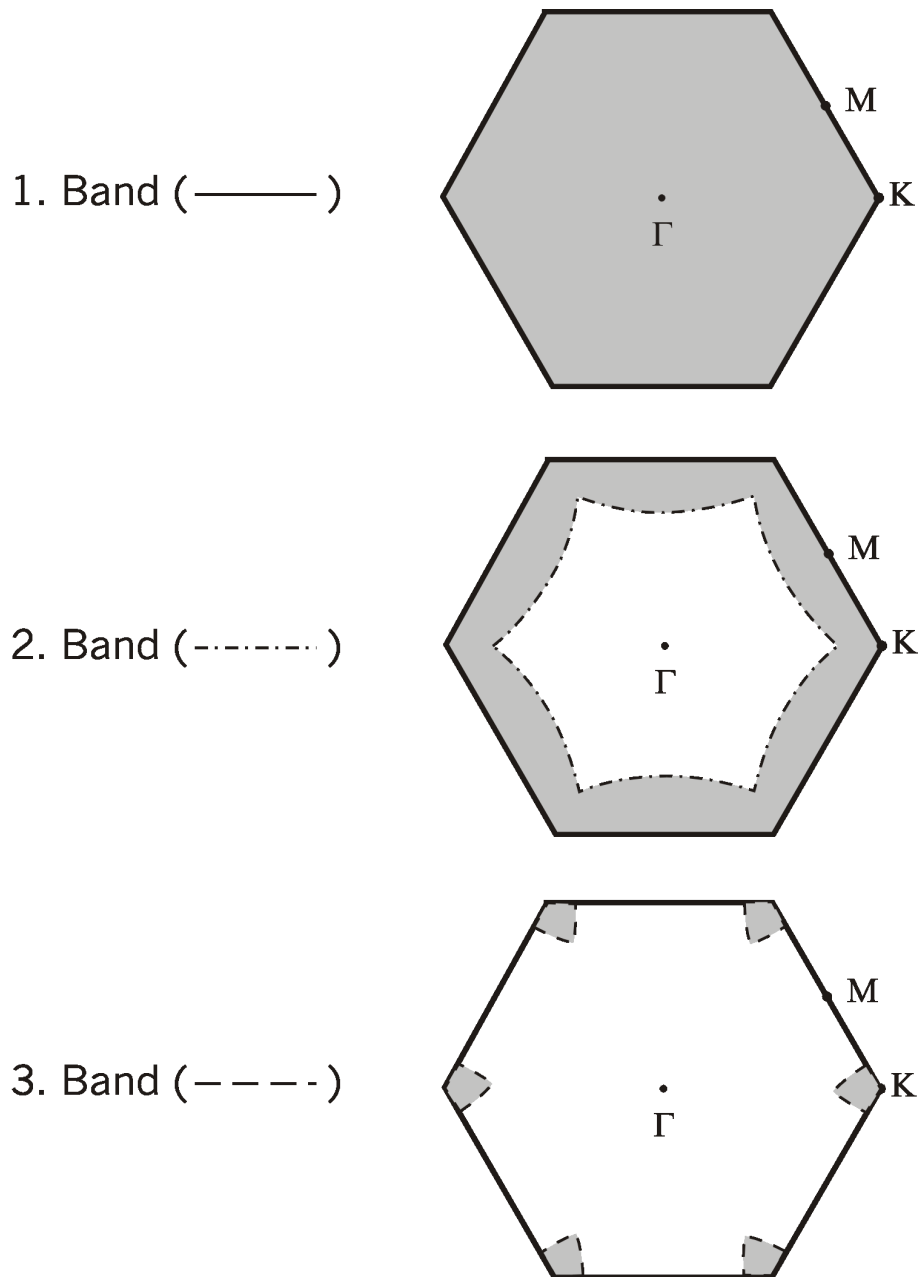


Abbildung 16.11: Fermifläche des trivalenten Metalles mit zweidimensionalem hexagonalem Punktgitter.

## Appendix aus

Theoretische Festkörperphysik WS 2009/10  
H. Sormann Jänner 2010

### Einige Anmerkungen zum Thema: Kristallpotential:

Die Grundidee bei der *Ein-Elektronen-Näherung* einer Schrödingergleichung für das Kristallpotential  $V(\mathbf{r})$ ,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (16.24)$$

besteht in der Annahme, dass jedes Kristallelektron sich in einem Coulombfeld bewegt, welches (1) durch die regelmässig angeordneten Atomkerne und (2) durch das gesamte Elektronengas aufgebaut wird. Im Falle eines *Bravais-gitters* ergibt sich

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + e^2 \int_{\Omega} d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}). \quad (16.25)$$

Die einzelnen Terme dieses Potentials werden in der Vorlesung ausführlich besprochen: es handelt sich dabei um (1) den Wechselwirkungsterm eines Elektrons mit dem Gitter der Atomkerne, (2) um den *Hartree*-Term, (3) um den *Fock'schen Austauschterm*, und (4) um jenen Term, der die Korrelationen der Elektronen untereinander beschreibt.

Beginnen wir die Diskussion mit dem *Hartree-Potential*: aus der Formel

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int_{\Omega} d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (16.26)$$

geht sofort hervor, dass dieses Potential *eindeutig durch die gesamte Elektronendichte*  $n(\mathbf{r})$  bestimmt ist.

Nun ist es natürlich klar, dass diese Elektronendichte sich additiv aus den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aller Elektronen zusammensetzt, wobei die entsprechenden Eigenfunktionen von Glg. (16.24) im Folgenden als

$$\psi_{k,\sigma}(\mathbf{r})$$

geschrieben werden:  $k$  symbolisiert die gesamte Bloch-Quantenzahl  $\{\nu, \mathbf{k}\}$ , und  $\sigma$  ist die *Spin-Quantenzahl* mit den Einstellungen  $u$  (für *spin up*) und  $d$  (für *spin down*).

Es ergibt sich somit der einfache Zusammenhang

$$n(\mathbf{r}) = n_u(\mathbf{r}) + n_d(\mathbf{r}) = \sum_k^{occ} |\psi_{k,u}(\mathbf{r})|^2 + \sum_k^{occ} |\psi_{k,d}(\mathbf{r})|^2, \quad (16.27)$$

wobei *occ* bedeutet, dass nur die tatsächlich von Elektronen besetzten Energieniveaus zur Elektronendichte beitragen.

Wir wollen nun vorläufig annehmen, dass im gegebenen Kristall eine strenge *Spinentartung* gegeben ist, d.h. dass gilt:

$$\psi_{k,u}(\mathbf{r}) = \psi_{k,d}(\mathbf{r}) \quad \text{bzw.} \quad n_u(\mathbf{r}) = n_d(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}n(\mathbf{r}) \quad (16.28)$$

bzw.

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_k^{occ} |\psi_k(\mathbf{r})|^2. \quad (16.29)$$

Man kann in diesem - als *paramagnetisch* bezeichneten - Fall also sagen, dass die durch die Energie-Eigenwerte  $\epsilon_{k,u}$  und  $\epsilon_{k,d}$  repräsentierten *spin-up*- und *spin-down*-Bandstrukturen identisch sind.

### Ein ernstes Problem ...

bei der Auswertung der Schrödingergleichung (16.24) wird nun sofort evident: lässt man die Potentialanteile  $V_x$  und  $V_c$  weg, ergibt sich die Eigenwertgleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + 2e^2 \sum_k^{occ} \int_{\Omega} d^3r' \frac{|\psi_k(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (16.30)$$

- Offensichtlich ist es so, dass man zur Bildung des Hamiltonoperators jene Elektronen-Eigenfunktionen  $\psi_k$  bereits benötigt, die man erst die Auswertung der Differentialgleichung bestimmen will!
- Der Ausweg auf diesem Dilemma ist eine *iterative (selbst-konsistente)* Auswertung der Gleichung (16.30).

### Das Austausch- und das Korrelationspotential:

Es ist im Rahmen dieser Ausführungen nicht möglich und auch nicht nötig, im Detail auf den Austausch-Term<sup>8</sup>  $V_x$  und auf den Korrelations-Term<sup>9</sup>  $V_c$  einzugehen.

- Frage: Ist es wie beim Hartree-Potential [s. Glg. (16.26)] auch beim Austausch- bzw. Korrelations-Potential möglich, das Potential als *Funktional* der Elektronendichte darzustellen?
- Antwort: Dies ist nicht exakt, sondern nur näherungsweise möglich, wobei die wichtigste Näherung die sog. *Lokale-Dichte-Näherung (local density approximation LDA)* darstellt<sup>10</sup>.

<sup>8</sup>s. Kap. 8 dieses Skriptums.

<sup>9</sup>s. mein Skriptum *Elektronentheorie des Festkörpers*.

<sup>10</sup>eine sehr knappe Darstellung s. dieses Skriptum, Kap. 8.6

Für das Austausch-Potential ergibt sich nach Kohn, Sham und Gaspar der Ausdruck

$$V_x^{LDA}(\mathbf{r}) = -2e^2 \left( \frac{3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3}, \quad (16.31)$$

Was nun das Korrelations-Potential betrifft, haben Hedin und Lundqvist (1971) für die Summe aus Austausch- und Korrelations-Potential in der LDA den folgenden Ausdruck vorgeschlagen:

$$V_{xc}^{HL}(\mathbf{r}) = V_x^{LDA}(\mathbf{r}) + \mu_c^P(\mathbf{r}) \equiv -3e^2 \alpha[n(\mathbf{r})] \left( \frac{3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3}, \quad (16.32)$$

wobei bei all diesen Formeln der Zusammenhang

$$r_s(\mathbf{r}) = \left( \frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right)^{1/3}. \quad (16.33)$$

wichtig ist. Hedin und Lundqvist verwenden in ihrer Arbeit für  $\mu_c^P$  die *parametrisierte Form*

$$\mu_c^P(\mathbf{r}) = -c^P \ln \left( 1 + \frac{r^P}{r_s(\mathbf{r})} \right) \quad (16.34)$$

mit den beiden Parametern  $c^P$  and  $r^P$ . Kombiniert man die Gleichungen (16.32)-(16.34), erhält man nach einiger Rechnung das Ergebnis

$$V_{xc}^{HL}(\mathbf{r}) = -3e^2 \left( \frac{3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \left[ \frac{2}{3} + \frac{2}{3e^2} \left( \frac{4\pi^2}{9} \right)^{1/3} r_s(\mathbf{r}) c^P \ln \left( 1 + \frac{r^P}{r_s(\mathbf{r})} \right) \right]. \quad (16.35)$$

Der Faktor in eckiger Klammer ist der bekannte *Hedin-Lundqvist-Parameter*  $\alpha^{HL}[n(\mathbf{r})]$ , sodass sich ergibt:

$$V_{xc}^{HL}(\mathbf{r}) = -3e^2 \alpha^{HL}[n(\mathbf{r})] \left( \frac{3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3}. \quad (16.36)$$

Ich möchte in dieser Zusammenfassung über Kristallpotentiale nicht zu detailliert werden; dennoch möchte ich die Glg. (16.35) noch einmal anschreiben, und zwar in geeigneteren Einheiten: verwendet man für die Grössen  $V$  und  $c^P$  die Energieeinheit Rydberg (Ry), sowie für die Grössen  $r_s$  und  $r^P$  die Längeneinheit Bohr und für die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  die entsprechende Einheit  $1/\text{Bohr}^3$ , so ergibt sich das Ergebnis

$$V_{xc}^{HL}(\mathbf{r}) = -6 \left( \frac{3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \left[ \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left( \frac{4\pi^2}{9} \right)^{1/3} r_s(\mathbf{r}) c^P \ln \left( 1 + \frac{r^P}{r_s(\mathbf{r})} \right) \right]. \quad (16.37)$$

Zusammenfassend lautet also die zu lösende Schrödingergleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}^{HL}(\mathbf{r}) \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}). \quad (16.38)$$

Die iterative Lösung dieser Gleichung wird nun solange fortgesetzt, bis die aus den Eigenfunktionen  $\psi$  resultierende Elektronendichte eine *minimale Grundzustandsenergie* ergibt:

$$E = E[n(\mathbf{r})] \quad \rightarrow \quad \text{Minimum.} \quad (16.39)$$

### Das spin-polarisierte Elektronengas:

Im spin-polarisierten Fall sind die beiden Spinrichtungen *unterschiedlich besetzt*, d.h. man hat - zum Unterschied von Glg. (16.28) -

$$\psi_{k,u} \neq \psi_{k,d} \quad \text{bzw.} \quad n_u(\mathbf{r}) \neq n_d(\mathbf{r}). \quad (16.40)$$

Man kann demnach die Theorie bzgl. zweier skalaren Felder formulieren, nämlich der Gesamtdichte

$$n(\mathbf{r}) = n_u(\mathbf{r}) + n_d(\mathbf{r}) \quad (16.41)$$

und der Magnetisierungsdichte

$$m(\mathbf{r}) = n_u(\mathbf{r}) - n_d(\mathbf{r}). \quad (16.42)$$

In diesem Fall geht die Spin-Entartung der Bandstruktur verloren, und man hat zwei unabhängige Bandstrukturen zu berechnen, die den Schrödinger-Gleichungen

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}^{HL}(\mathbf{r}, \sigma) \right] \psi_{k,\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{k,\sigma} \psi_{k,\sigma}(\mathbf{r}). \quad (16.43)$$

mit  $\sigma = \text{up}$  oder  $\text{down}$  entsprechen. In diesem Fall lautet die Minimumsbedingung für die Grundzustandsenergie

$$E = E[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = E[n_u(\mathbf{r}), n_d(\mathbf{r})] \quad \rightarrow \quad \text{Minimum.} \quad (16.44)$$

Wie aus Glg. (16.43) ersichtlich, ist beim Kristallpotential nur das Austausch-Korrelations-Potential (genau gesagt, dessen Austausch-Anteil) spinabhängig. Zahlreiche Autoren haben sich diesem Thema gewidmet, wie z.B. Barth und Hedin (1972), die das Austausch-Korrelations-Potential auf den spin-polarisierten Fall erweitert haben. Hier soll nur das Endergebnis dieser Arbeit präsentiert werden:

$$V_{xc}^{BH}(\mathbf{r}, \sigma) = V_x^{LDA}(\mathbf{r}, \sigma) + \mu_c^P(r_s) + \nu_c(r_s) \left[ \left( \frac{2n_\sigma(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (16.45)$$

mit

$$V_x^{LDA}(\mathbf{r}, \sigma) = -2e^2 \left( \frac{3}{4\pi} n_\sigma(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (16.46)$$

und den Abkürzungen

$$F(z) = (1 + z^3) \ln \left( 1 + \frac{1}{z} \right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3},$$
$$\epsilon_c^F = -c^F F \left( \frac{r_s}{r^F} \right) \quad \text{und} \quad \epsilon_c^P = -c^P F \left( \frac{r_s}{r^P} \right),$$
$$\gamma = \left( \frac{4}{3} \right) (2^{1/3} - 1),$$

und

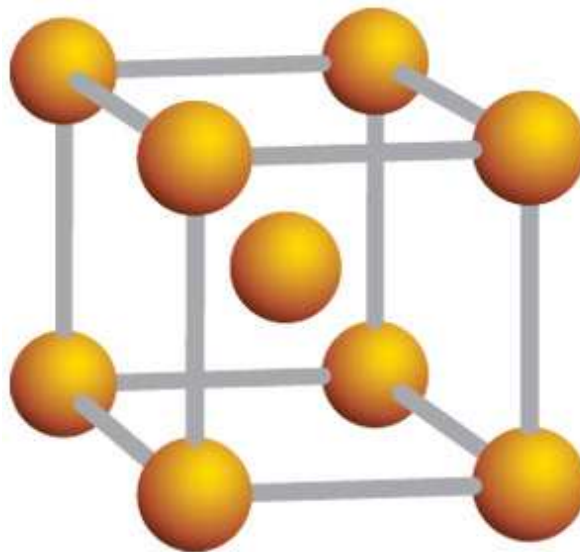
$$\nu_c(r_s) = \gamma (\epsilon_c^F - \epsilon_c^P) .$$

Die Indizes  $P$  und  $F$  bedeuten *paramagnetisch* bzw. *ferromagnetisch*, und die Parameter  $c^P$  und  $r^P$  sowie  $c^F$  und  $r^F$  können in der Literatur nachgelesen werden.

## Bandstrukturmethoden Demo 5: Eisen-Kristall (bcc)

Bandstrukturrechnung mittels FP-LAPW WIEN2k-02

- Kristallstruktur von metall. Fe → bcc
- Input für das WIEN-Programm
- Vorbereitung der Bandstrukturrechnung (mit weiteren wichtigen Parametern).
- Die selbstkonsistente Bandstrukturrechnung
- Ergebnisse
- **Variation von RKMAX = Größe der LAPW-Basis**



**WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**

P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka,  
J. Luitz,  
Inst. of Physical and Theoretical Chemistry,  
Vienna University of Technology

## Elektronenstruktur (Z=26):



- Input für das WIEN-Programm: Fe\_demo.struct

\*\*\*\*\*

BCC Fe

B LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 1 229 Im-3m

MODE OF CALC=NREL

5.400000 5.400000 5.400000 90.000000 90.000000 90.000000

ATOM= 1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

MULT= 1

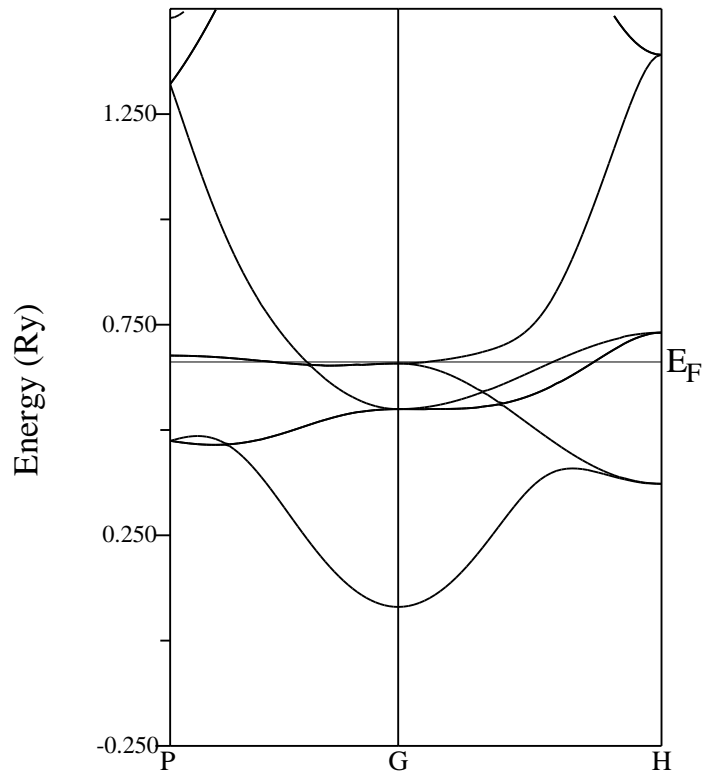
ISPLIT= 2

Fe NPT= 381 R0=.000050000 RMT= 2.1000 Z: 26.0

LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000  
0.0000000 1.0000000 0.0000000  
0.0000000 0.0000000 1.0000000

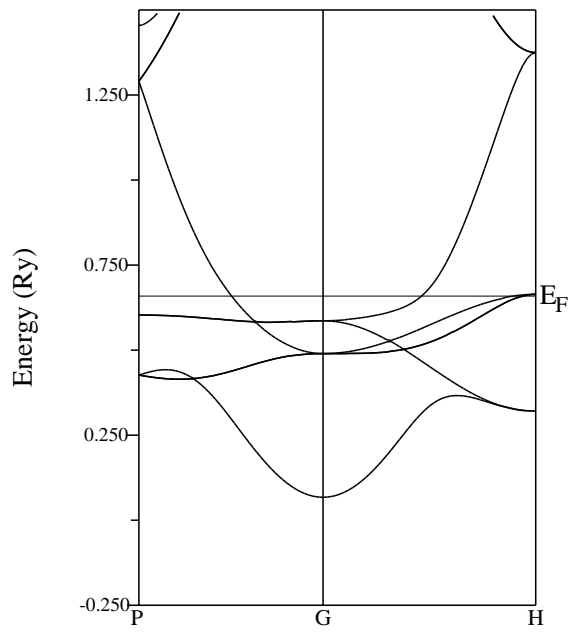
0 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

Fe\_demo atom 0 size 0.20



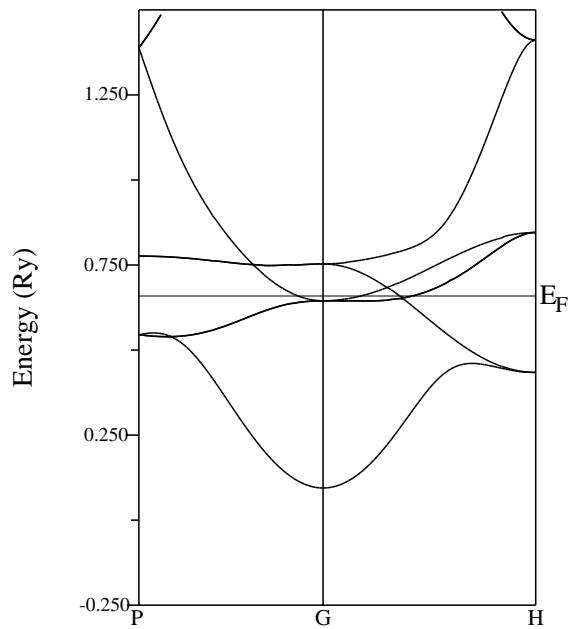
Eisen-Bandstruktur PARA: RKMAX = 8.0

Fe\_demo atom 0 size 0.20



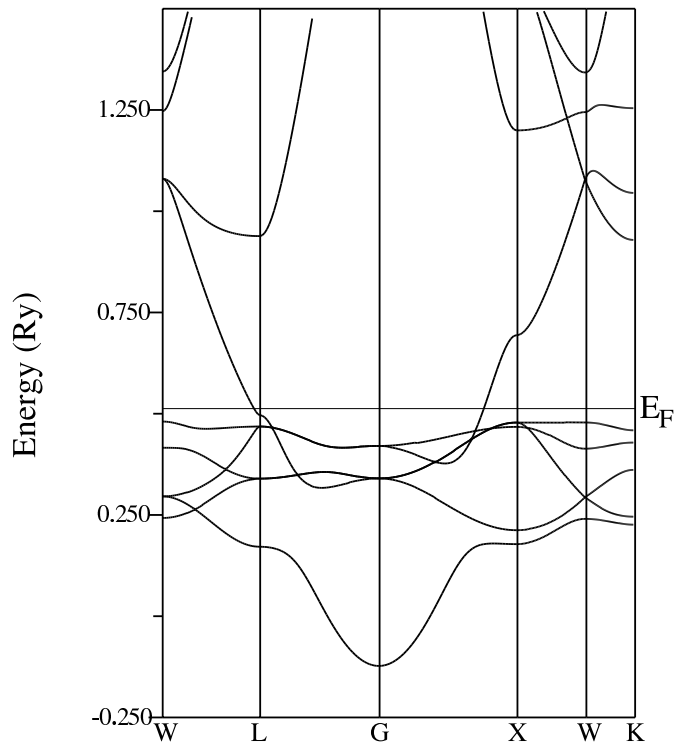
Eisen-Bandstruktur: spin-polarisiert UP

Fe\_demo atom 0 size 0.20



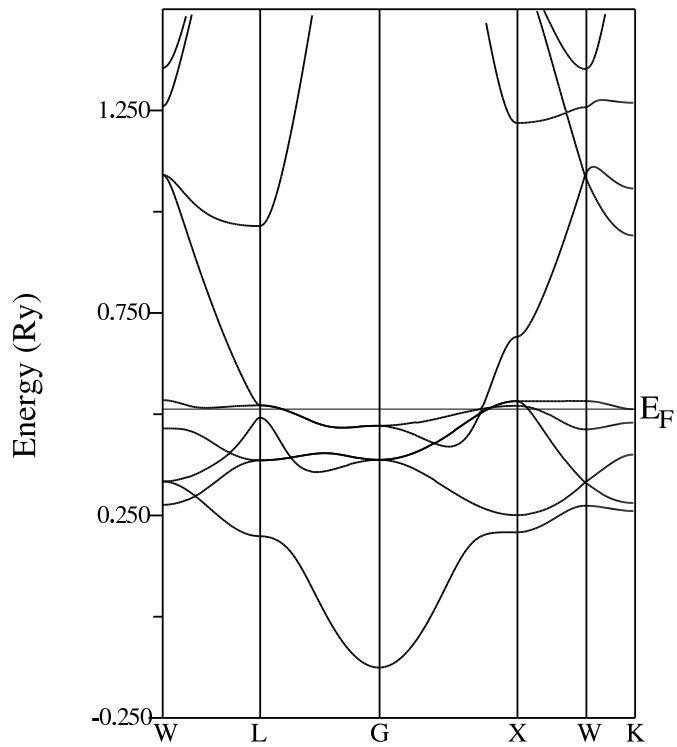
Eisen-Bandstruktur: spin-polarisiert DOWN

Ni\_demo atom 0 size 0.20



Bandstruktur fcc Ni ferromagnetisch spin UP

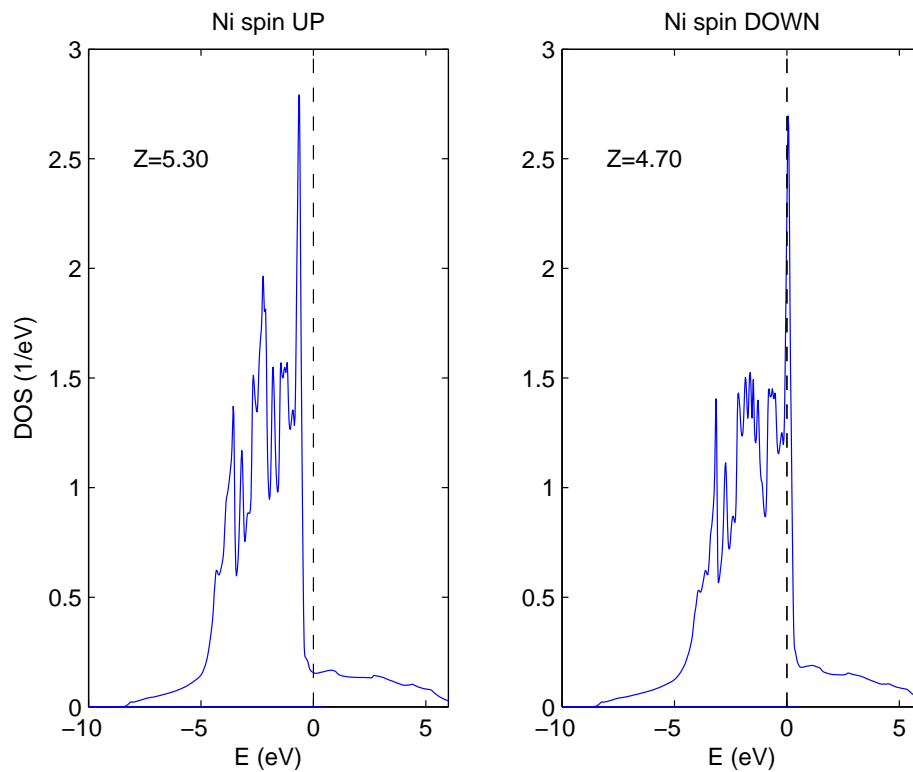
Ni\_demo atom 0 size 0.20

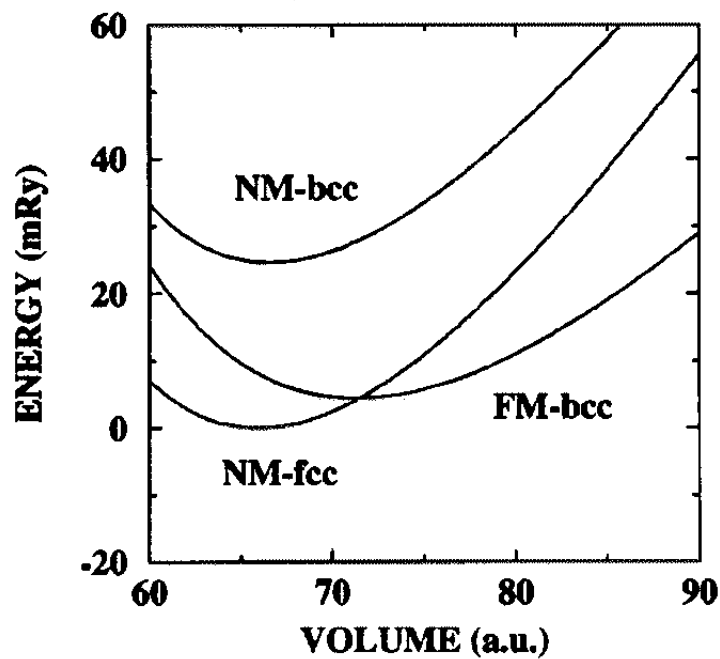


Bandstruktur fcc Ni ferromagnetisch spin DOWN

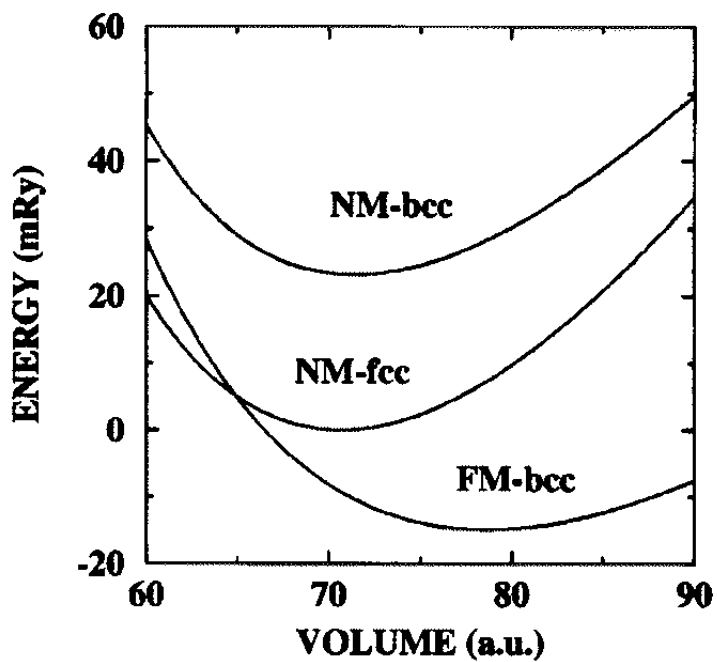
Zahl der spin-up Elektronen		
pro Zelle:	5.30	
Zahl der spin-down Elektronen		
pro Zelle:	4.70	
-----		
Summe	10.0	(jedes Ni-Atom hat 8 3d- und 2 4s-Elektronen)
-----		
Differenz	0.60	(Bohrsche Magnetonen/Zelle, exp. Wert = 0.605 (*))

(\*) K.-H. Hellwege, "Einfuehrung in die Festkoerperphysik",  
Springer 1976, S. 258.





Cho and Scheffler (1996): total energy versus volume for Fe. LSDA calculation.



Cho and Scheffler (1996): total energy versus volume for Fe. GGA calculation.