

## Berechnung der Bandstruktur vom Vanadiumcarbid VC\*

A. NECKEL, P. RASTL, P. WEINBERGER und RENATE MECHTLER

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Wien IX., Währingerstr. 42, Österreich

Eingegangen am 27. August 1971

### *Calculation of the Band Structure of Vanadium Carbide VC*

The energy band structure of stoichiometric VC has been calculated by the quasi-self-consistent APW method. For the exchange potential a parametrized Slater-free-electron approximation has been used. The energy eigenvalues have been calculated for 256  $k$ -points in the first Brillouin zone. Further energy values (for a total number of 16384  $k$ -points) have been obtained by the LCAO interpolation method of Slater and Koster. From these energy values the density-of-states histogram has been calculated. The partial LCAO-densities-of-states are largely in agreement with the APW-character-densities. Both quantities give information about the  $l$ -character of the energy bands. The charges in the APW-spheres indicate a charge transfer from vanadium to carbon.

Die Bandstruktur von stöchiometrischem Vanadiumcarbid VC wird mit Hilfe der quasi-selbst-konsistenten APW-Methode ermittelt. Als Austauschpotential wird ein parametrisiertes Slatersches Austauschpotential verwendet. Die Energie-Eigenwerte werden für 256  $k$ -Punkte in der 1. Brillouin-Zone berechnet. Zur Berechnung der Zustandsdichte werden weitere Energiewerte (für insgesamt 16384  $k$ -Punkte) nach der LCAO-Interpolationsmethode von Slater und Koster bestimmt und mit diesen die Zustandsdichte ermittelt. Die partiellen LCAO-Zustandsdichten zeigen weitgehende Übereinstimmung mit den APW-Charakterdichten und geben Aufschluß über den  $l$ -Charakter der Energiebänder. Die Ladungsverteilung im Kristall weist auf eine Ladungsüberführung vom Vanadium zum Kohlenstoff und damit auf eine gewisse Ionizität der Verbindung VC hin.

La structure des bandes énergétiques du VC de composition stœchiométrique a été calculée par la méthode APW quasiautoconsistante. On s'est servi d'un potentiel d'échange paramétrisé selon Slater. Les eigen-valeurs d'énergie sont déterminées pour 256 points  $k$  dans la première zone de Brillouin. Pour dériver la densité d'états énergétiques ainsi que les densités d'états partielles (densités d'états du caractère  $2s$ ,  $2p$  et  $3d$ ) des valeurs d'énergie pour d'autres points  $k$  (en somme 16384) sont trouvées avec l'aide de la méthode d'interpolation LCAO de Slater et Koster. Il n'y a pas des différences significantes entre ces quantités et les densités des caractères  $l$  calculées directement par la méthode APW. Des densités d'états partielles on peut dériver le caractère  $l$  des bandes énergétiques.

De la distribution des charges dans le cristal résulte un transfert de charge du vanadium au carbone ce qui signifie que le VC possède une certaine ionizité.

### 1. Einführung

Berechnungen der Bandstruktur der metallischen Hartstoffe sollen einen Beitrag zum Verständnis der Eigenschaften und einen Einblick in den Bindungscharakter dieser überaus interessanten Substanzklasse liefern. Im folgenden wird über die Berechnung der Bandstruktur von Vanadiumcarbid VC nach der "Augmented Plane Wave" (APW) Methode [1] berichtet, die bereits auf eine Reihe anderer Vertreter der metallischen Hartstoffe oder verwandter Verbindungen, wie z.B. auf ScC [2], ScN [2, 3], ScO [4], TiC [5–7], TiN [5],

\* Dem Gedenken an Herrn Prof. Dr. K. H. Hansen gewidmet.

TiO [5, 8], VO [9], VN [9] und NbN [10] mit Erfolg angewendet worden ist. Allen genannten Verbindungen ist gemeinsam, daß sie in der NaCl-Struktur kristallisieren und mehr oder weniger große Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung zeigen. Die Nicht-Stöchiometrie wurde bei den Bandstruktur-Rechnungen, mit Ausnahme der Untersuchungen von Schoen und Denker [8] an TiO, nicht berücksichtigt. Vanadiumcarbid besitzt einen Kohlenstoffdefekt und ist in einem Homogenitätsbereich von VC<sub>0,75</sub> bis VC<sub>0,88</sub> existent [11]. Die stöchiometrische Verbindung VC ist nicht bekannt und ist offenbar instabil gegenüber Zerfall in VC<sub>0,88</sub> und C.

## 2. Berechnungsmethode

Der Verlauf einer quasi-selbstkonsistenten Bandstruktur-Rechnung nach der APW-Methode ist bereits mehrfach beschrieben worden [3, 12].

Wie üblich, wird für Kristallpotential und Ladungsdichte das "muffin-tin"-Modell angenommen.

### a) Wahl des Austauschpotentials

Das für Bandstruktur-Rechnungen zu verwendende Austauschpotential steht zur Zeit noch zur Diskussion [13–27]. Slater [28] hat vorgeschlagen, den Austauschanteil des Hartree-Fock (HF) Potentials für Atome und Festkörper durch den lokalen, für ein freies Elektronengas geltenden Ausdruck

$$V_{XS}(r) = -6 \left[ \frac{3}{8\pi} \varrho(r) \right]^{1/3} \quad (1)$$

( $\varrho(r)$ : Elektronendichte im Punkte  $r$ ) zu ersetzen. Später haben unabhängig voneinander Gáspár [13] und Kohn und Sham [17] die Variationsmethode auf das statistische Atommodell von Thomas und Fermi angewandt und einen Ausdruck abgeleitet, der sich von dem Slaterschen Austauschpotential nur durch den Faktor 2/3 unterscheidet. Keines dieser beiden Austauschpotentiale führt jedoch zu Ergebnissen, die in vollkommener Übereinstimmung mit einer selbstkonsistenten Hartree-Fock-Rechnung oder mit dem Experiment stehen. In den letzten Jahren wurden daher in einer Reihe von Arbeiten Parameter für das Slatersche Austauschpotential diskutiert. Dabei sind sowohl einparametrische Ausdrücke, als auch zweiparametrische Formen [21, 25] beschrieben worden. Die einparametrische Form (2)

$$V_{X\alpha}(r) = -6\alpha \left[ \frac{3}{8\pi} \varrho(r) \right]^{1/3} \quad (2)$$

dürfte vor allem wegen ihrer einfachen Handhabung für die Verwendung in Festkörper-Rechnungen besonders geeignet sein.

Zur Bestimmung des Faktors  $\alpha$  bieten sich im wesentlichen folgende drei Methoden an:

1. Berechnung des Erwartungswertes für die HF-Gesamtenergie unter Verwendung von  $X\alpha$ -Orbitalen und Aufsuchen jenes Wertes von  $\alpha$ , der zu einem Minimum der Gesamtenergie führt [16, 26].

## 2. Berechnet man den Virialkoeffizienten

$$\eta = - \frac{\langle V \rangle}{2\langle T \rangle} \quad (3)$$

$\langle V \rangle, \langle T \rangle$ : Erwartungswert des HF-Operators für die potentielle bzw. kinetische Energie) unter Verwendung von HF-Orbitalen, so ist das Virialtheorem automatisch erfüllt [15]. Verwendet man hingegen  $X\alpha$ -Orbitale, so hängt  $\alpha$  näherungsweise linear von  $\eta$  ab. Durch die Bedingung  $\eta = 1$  kann  $\alpha$  festgelegt werden [23, 27].

3. Die (statistische) Gesamtenergie im  $X\alpha$ -Formalismus ist näherungsweise eine lineare Funktion von  $\alpha$ . Man wählt nun  $\alpha$  so, daß die statistische Gesamtenergie gleich der HF-Gesamtenergie wird [27].

Über den Einfluß des Austauschpotentials auf die Energiebandstruktur und Zustandsdichte sowie über die Überprüfung von Rechnungen mit verschiedenen Austauschpotentialen durch das Experiment liegen unseres Wissens nur wenige Arbeiten vor. So haben einige Autoren [29–32] über die Verwendung des Gáspár-Kohn-Sham-Faktors ( $\alpha = 2/3$ ) berichtet. Snow [33, 34] verglich in seinen Arbeiten über Kupfer und Silber die mit  $\alpha = 1$  und  $\alpha = 5/6$  berechneten Zustandsdichten mit experimentell ermittelten Werten. Bemerkenswert hierbei ist, daß die mit  $\alpha = 5/6$  bestimmte Zustandsdichte in wesentlich besserer Übereinstimmung mit dem Experiment steht als jene, die mit  $\alpha = 1$  erhalten wurde. Schwarz und Conklin [7] haben schließlich am Beispiel von Titancarbid den Einfluß verschiedener Austauschpotentiale untersucht, wobei auch nach dem Virialtheorem parametrisierte Austauschpotentiale verwendet wurden.

### *b) Abhängigkeit der Energiebandstruktur vom Gitterparameter*

Von den Untersuchungen über den Einfluß des Gitterparameters auf die Bandstruktur seien hier die mit Hilfe der APW-Methode durchgeführten Rechnungen erwähnt.

Von Rudge [35] wurden selbstkonsistente Bandstrukturen für verschiedene Gitterkonstanten – unter Einbeziehung einer praktisch unendlichen Gitterkonstante, die einer Separation des Gitters in Atome entspricht – zur Berechnung der Gesamtenergie von Lithium in Abhängigkeit vom Gitterparameter verwendet. Daraus wurden die Gleichgewichtsgitterkonstante sowie die Kohäsionsenergie abgeleitet. Alle Berechnungen wurden sowohl für den Austauschparameter  $\alpha = 1$  als auch für  $\alpha = 2/3$  durchgeführt. Für NbN wurden von Schwarz [10] für zwei verschiedene Gitterparameter selbstkonsistente Energiebandstrukturen angegeben. Die von Schwarz verwendeten Austauschpotentiale waren nach dem Virialtheorem parametrisiert worden. Ross und Johnson [36] haben die Bandstruktur von Aluminium unter Verwendung des Austauschpotentialfaktors  $\alpha = 2/3$  für verschiedene Gitterparameter berechnet.

### *c) Parameter der Bandstruktur-Rechnung*

In der vorliegenden Arbeit wird die Energiebandstruktur für vier verschiedene Gitterkonstanten berechnet. Diese Berechnungen sollen die Grundlage für die in Vorbereitung befindliche Behandlung nichtstöchiometrischer Phasen bilden.

Tabelle 1. Gitterkonstanten  $a$ , Atomspärenradien  $R_p$ , konstantes Potential  $V_c$  zwischen den Atomspären und Austauschparameter  $\alpha$ 

$a$		$R_V$	$R_C$	$-V_c$	$\alpha$
at. E.	Å	at. E.	at. E.	Ryd	
7,80656	4,131	2,04316	1,86012	0,0301	$\neq 1$
7,83869	4,148	2,05144	1,86790	0,0269	$\neq 1$
7,87176	4,165	2,05998	1,87590	0,0224	$\neq 1$
7,90256	4,182	2,08073	1,87051	0,0253	$\neq 1$
7,90256	4,182	2,08763	1,86362	0,3510	$= 1$

Nimmt man näherungsweise eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante der Phase  $VC_{1-x}$  vom Kohlenstoffgehalt an, so entspricht die kleinste Gitterkonstante der Zusammensetzung  $VC_{0,75}$ , während die größte Gitterkonstante etwa der hypothetischen Verbindung VC entsprechen würde [11, 37].

Das Kristallpotential wird im 1. Iterationsschritt durch Überlagerung der selbstkonsistenten parametrisierten Hartree-Fock-Slater-(HFS)Potentiale der freien Atome in ihren Grundzuständen gebildet. Der Schnittpunkt der Potentialkurven bestimmt die Atomspärenradien, die während des Iterationsprozesses konstant gehalten werden.

Gitterkonstanten  $a$ , Atomspärenradien  $R_p$ , sowie die selbstkonsistenten Potentiale  $V_c$  zwischen den Atomspären sind in Tab. 1 angeführt.

Für sämtliche Energiebandstrukturen werden innerhalb der Atomspären die nach dem Virialtheorem parametrisierten Austauschpotentiale der freien Atome [27] verwendet. Innerhalb der Vanadiumsphäre wird der Faktor  $\alpha = 0,7150$ , innerhalb der Kohlenstoffsphäre der Faktor  $\alpha = 0,7581$  benutzt. Die gleichen Faktoren werden auch der Berechnung der HFS-Potentiale der freien Atome zugrunde gelegt. Da zwischen den Atomspären eine konstante Ladungsdichte angenommen wird, die dem Modell des freien Elektronengases entspricht, wird für diesen Bereich der Faktor  $\alpha = 2/3$  verwendet. Kohn und Sham [17] haben nämlich darauf hingewiesen, daß für den Fall eines homogenen Elektronengases eine Variationsrechnung zu dem Faktor  $\alpha = 2/3$  führt, der eine bessere Näherung darstellt als  $\alpha = 1$ .

Um den Einfluß des Austauschpotentials auf die Bandstruktur zu untersuchen, wird für eine Gitterkonstante ( $a = 7,90250$  at. E.) zusätzlich eine selbstkonsistente Bandstruktur-Rechnung mit dem vollen Slaterschen Austauschpotential ( $\alpha = 1$ ) durchgeführt.

Zur Bestimmung des Kristallpotentials werden zwar in jedem Iterationsschritt die Semirumpfbänder<sup>1</sup>, nicht jedoch die Rumpfstände ( $C: (1s)^2$  und  $V: (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$ ) in die APW-Rechnung mit einbezogen. Die Rechnungen werden für 256  $k$ -Punkte (19 nichtäquivalente Punkte) in der 1. Brillouin-Zone (B. Z.) durchgeführt. In der Entwicklung der Wellenfunktionen wird als obere Schranke für den Wellenvektor  $|\mathbf{k}| = \frac{\pi}{a} \sqrt{80}$  verwendet [2].

<sup>1</sup> Unter den Semirumpfbändern werden jene Bänder verstanden, die den atomaren 3s- und 3p-Zuständen entsprechen.

## d) Konvergenz

Im Gegensatz zu anderen selbstkonsistenten APW-Rechnungen für refraktäre Phasen, wie etwa für ScN, ScO, TiC oder NbN ist für VC die Selbstkonsistenz wesentlich schwerer zu erreichen. Ursache hierfür ist, daß in der unmittelbaren Nähe der Fermienergie, die ja sehr wesentlich in die Bestimmung eines Iterationspotentials eingeht, mehrere Energie-Eigenwerte zu liegen kommen, die in verschiedenen Iterationsschritten in verschiedener Weise besetzt werden. Die abwechselnde Besetzung bzw. Nichtbesetzung dieser Energiezustände führt zu starken Schwankungen des Kristallpotentials, wodurch die Konvergenz des Iterationsprozesses beeinträchtigt wird.

In Tab. 2 sind für die verwendeten Gitterkonstanten die maximalen und mittleren Abweichungen der Energie-Eigenwerte in den beiden letzten Iterationsschritten zusammengefaßt.

Tabelle 2. Konvergenzkriterien für Valenzbänder (Angaben in Rydberg)  
(Differenz zwischen den beiden letzten Iterationen)

Kriterium	Gitterparameter [at. E.]			
	7,80656	7,83869	7,87176	7,90256
maximale Differenz	0,011	0,003	0,003	0,001
mittlere Differenz	0,007	0,002	0,002	0,0007

## 3. Ergebnisse

## a) Energie-Eigenwerte und selbstkonsistentes Potential

Die Energie-Eigenwerte  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  für die vier Gitterkonstanten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Für die Gitterkonstante  $a=7,9025$  at. E. sind sowohl die Energie-Eigenwerte, die mit dem parametrisierten Austauschpotential, als auch jene, die mit dem vollen Austauschpotential  $\alpha=1$  erhalten wurden, angegeben.

Tabelle 3. Energie-Eigenwerte  $E_{\mu}(\mathbf{k})$  in Ryd. (Der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  ist in Einheiten von  $\pi/2a$  angegeben)

Gitterkonstante		7,8066	7,8387	7,8718	7,9025	7,9025
		( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha = 1$ )
$\mathbf{k}$	irreduzible Darstellung	$E_{\mu}(\mathbf{k})$				
000	Gamma 1	-3,8782	-3,8909	-3,8966	-3,9173	-4,4678
		-0,2454	-0,2466	-0,2515	-0,2605	-0,6400
	Gamma 12	0,7882	0,7767	0,7696	0,7489	0,3309
	Gamma 25'	0,7083	0,6989	0,6930	0,6738	0,2684
	Gamma 15	-2,0281	-2,0410	-2,0477	-2,0687	-2,5940
		0,8448	0,8390	0,8271	0,8141	0,4196

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Gitterkonstante		7,8066	7,8387	7,8718	7,9025	7,9025	
		( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha = 1$ )	
$k$	irreduzible Darstellung	$E_{\mu}(k)$					
010	Delta 1	-3,8770	-3,8898	-3,8957	-3,9163	-4,4671	
		-2,0327	-2,0454	-2,0517	-2,0723	-2,5968	
		-0,2099	-0,2116	-0,2170	-0,2265	-0,6081	
		0,5920	0,5862	0,5793	0,5649	0,1713	
		1,0260	1,0137	1,0009	0,9806	0,5583	
	Delta 2	0,7990	0,7874	0,7801	0,7591	0,3398	
		Delta 2'	0,6798	0,6712	0,6659	0,6472	0,2471
		Delta 5	-2,0295	-2,0423	-2,0489	-2,0698	-2,5949
		0,6767	0,6690	0,6623	0,6454	0,2469	
		0,9009	0,8924	0,8808	0,8645	0,4576	
020	Delta 1	-3,8743	-3,8873	-3,8933	-3,9139	-4,4650	
		-2,0431	-2,0555	-2,0615	-2,0819	-2,6045	
		-0,1263	-0,1289	-0,1354	-0,1454	-0,5328	
		0,4310	0,4274	0,4217	0,4095	0,0284	
		1,1457	1,1294	1,1147	1,0904	0,6494	
	Delta 2	0,8217	0,8097	0,8019	0,7805	0,3578	
		Delta 2'	0,6161	0,6089	0,6045	0,5874	0,1971
		Delta 5	-2,0337	-2,0462	-2,0525	-2,0732	-2,5977
		0,6573	0,6507	0,6429	0,6279	0,2341	
		0,9550	0,9433	0,9319	0,9121	0,4899	
030	Delta 1	-3,8716	-3,8849	-3,8909	-3,9117	-4,4634	
		-2,0535	-2,0654	-2,0711	-2,0907	-2,6114	
		-0,0636	-0,0659	-0,0724	-0,0825	-0,4741	
		0,3931	0,3892	0,3828	0,3710	-0,0038	
		1,1470	1,1290	1,1144	1,0884	0,6352	
	Delta 2	0,8456	0,8328	0,8249	0,8029	0,3767	
		Delta 2'	0,5599	0,5540	0,5502	0,5344	0,1512
		Delta 5	-2,0375	-2,0503	-2,0564	-2,0769	-2,6006
		0,6804	0,6743	0,6649	0,6510	0,2598	
		0,9340	0,9206	0,9106	0,8886	0,4588	
040	X 1	-3,8705	-3,8839	-3,8899	-3,9108	-4,4627	
		-0,0521	-0,0540	-0,0599	-0,0697	-0,4614	
		1,1007	1,0827	1,0686	1,0428	0,5885	
		X 2	0,8558	0,8427	0,8347	0,8125	0,3847
		X 3	0,5387	0,5330	0,5296	0,5140	0,1334
	X 5	0,8993	0,8853	0,8766	0,8533	0,4192	
		Delta 4'	-2,0582	-2,0695	-2,0751	-2,0949	-2,6146
		0,4214	0,4168	0,4091	0,3972	0,0234	
		Delta 5'	-2,0392	-2,0519	-2,0581	-2,0785	-2,6018
		0,7071	0,7013	0,6906	0,6777	0,2908	
110	Sigma 1	-3,8761	-3,8889	-3,8949	-3,9155	-4,4664	
		-2,0385	-2,0512	-2,0573	-2,0777	-2,6011	
		-0,1755	-0,1776	-0,1836	-0,1933	-0,5771	
		0,5514	0,5462	0,5393	0,5254	0,1370	
		0,8015	0,7899	0,7826	0,7615	0,3430	
	Sigma 2	0,9660	0,9538	0,9420	0,9216	0,5004	
		0,7397	0,7297	0,7233	0,7033	0,2938	
		Sigma 3	-2,0315	-2,0443	-2,0506	-2,0714	-2,5961
		0,5945	0,5884	0,5826	0,5672	0,1785	
		0,9233	0,9143	0,9025	0,8858	0,4763	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Gitterkonstante		7,8066	7,8387	7,8718	7,9025	7,9025		
		( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha = 1$ )		
$k$	irreduzible Darstellung	$E_\mu(k)$						
110	Sigma 4	-2,0283	-2,0412	-2,0479	-2,0689	-2,5941		
		0,5830	0,5774	0,5709	0,5566	0,1623		
		1,1171	1,1043	1,0906	1,0702	0,6425		
120	Even	-3,8736	-3,8866	-3,8926	-3,9133	-4,4645		
		-2,0467	-2,0586	-2,0647	-2,0846	-2,6066		
		-2,0303	-2,0433	-2,0497	-2,0706	-2,5954		
		-0,0948	-0,0978	-0,1046	-0,1151	-0,5047		
		0,4161	0,4126	0,4070	0,3947	0,0153		
		0,5600	0,5548	0,5481	0,5343	0,1434		
		0,8585	0,8455	0,8374	0,8149	0,3880		
		1,0057	0,9921	0,9799	0,9579	0,5298		
		1,2093	1,1931	1,1787	1,1548	0,7135		
	Odd	-2,0359	-2,0485	-2,0547	-2,0755	-2,5995		
		0,5342	0,5289	0,5235	0,5093	0,1273		
		0,7459	0,7365	0,7295	0,7104	0,3022		
		0,9603	0,9489	0,9372	0,9178	0,4965		
		130	Even	-3,8712	-3,8845	-3,8905	-3,9113	-4,4631
				-2,0515	-2,0635	-2,0692	-2,0891	-2,6100
-2,0348	-2,0478			-2,0539	-2,0748	-2,5989		
-0,0375	-0,0403			-0,0472	-0,0578	-0,4518		
0,3881	0,3844			0,3782	0,3666	-0,0072		
0,5730	0,5676			0,5601	0,5464	0,1565		
0,8972	0,8835	0,8746		0,8514	0,4195			
0,9926	0,9789	0,9676		0,9451	0,5167			
1,1656	1,1482	1,1337		1,1088	0,6600			
Odd	-2,0398	-2,0522	-2,0587	-2,0791	-2,6022			
	0,5010	0,4965	0,4911	0,4774	0,0992			
	0,7608	0,7523	0,7437	0,7260	0,3216			
0,9381	0,9268	0,9147	0,8929	0,4644				
140	Z 1	-3,8705	-3,8839	-3,8899	-3,9108	-4,4627		
		-2,0394	-2,0521	-2,0583	-2,0788	-2,6020		
		-0,0306	-0,0329	-0,0394	-0,0495	-0,4435		
		0,5749	0,5695	0,5617	0,5482	0,1598		
		0,9681	0,9543	0,9433	0,9213	0,4922		
		1,0932	1,0758	1,0622	1,0368	0,5894		
		0,8996	0,8856	0,8768	0,8535	0,4194		
		Z 2	-2,0553	-2,0668	-2,0726	-2,0923	-2,6127	
			0,4228	0,4183	0,4111	0,3991	0,0252	
	Z 3	0,9025	0,8890	0,8798	0,8572	0,4264		
		-2,0418	-2,0544	-2,0605	-2,0809	-2,6037		
	Z 4	0,4893	0,4847	0,4797	0,4662	0,0895		
		0,7830	0,7750	0,7651	0,7492	0,3507		
	220	Sigma 1	-3,8724	-3,8856	-3,8916	-3,9123	-4,4638	
			-2,0513	-2,0634	-2,0690	-2,0890	-2,6099	
-0,0265			-0,0303	-0,0382	-0,0493	-0,4449		
0,3573			0,3543	0,3491	0,3375	-0,0357		
0,8823			0,8688	0,8600	0,8375	0,4069		
1,0402			1,0250	1,0123	0,9890	0,5559		

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Gitterkonstante		7,8066	7,8387	7,8718	7,9025	7,9025	
		( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha = 1$ )	
$k$	irreduzible Darstellung	$E_{\mu}(k)$					
220	Sigma 2	0,8091	0,7974	0,7900	0,7686	0,3492	
		-2,0409	-2,0535	-2,0597	-2,0801	-2,6030	
	Sigma 3	0,4727	0,4683	0,4626	0,4497	0,0724	
		0,9723	0,9602	0,9485	0,9282	0,5031	
		-2,0313	-2,0441	-2,0505	-2,0712	-2,5960	
		0,4919	0,4876	0,4820	0,4689	0,0807	
		1,2679	1,2517	1,2363	1,2130	0,7668	
230	Even	-3,8709	-3,8842	-3,8902	-3,9111	-4,4629	
		-2,0497	-2,0618	-2,0675	-2,0879	-2,6089	
		-2,0347	-2,0470	-2,0531	-2,0741	-2,5984	
		0,0023	-0,0012	-0,0089	-0,0199	-0,4183	
		0,3698	0,3666	0,3612	0,3495	-0,0212	
		0,5082	0,5036	0,4975	0,4844	0,0968	
		0,8754	0,8631	0,8539	0,8321	0,4081	
	1,0567	1,0410	1,0282	1,0037	0,5656		
	1,1706	1,1544	1,1407	1,1163	0,6781		
	Odd	-2,0466	-2,0585	-2,0644	-2,0846	-2,6068	
		0,4461	0,4418	0,4358	0,4233	0,0481	
		0,8410	0,8289	0,8208	0,7993	0,3767	
		0,9460	0,9327	0,9222	0,9005	0,4716	
		240	W 1	-2,0395	-2,0522	-2,0584	-2,0789
-0,0054				-0,0083	-0,0154	-0,0260	-0,4229
1,0474				1,0305	1,0176	0,9925	0,5430
W 2	0,8983		0,8843	0,8756	0,8524	0,4183	
	-3,8705		-3,8839	-3,8899	-3,9108	-4,4627	
W 2'	0,4887		0,4844	0,4779	0,4652	0,0819	
	1,0669		1,0521	1,0395	1,0163	0,5904	
W 3	-2,0488	-2,0608	-2,0665	-2,0870	-2,6084		
	0,4395	0,4352	0,4290	0,4167	0,0421		
	0,8756	0,8642	0,8545	0,8345	0,4161		
330	K 1	-3,8706	-3,8840	-3,8900	-3,9109	-4,4628	
		-2,0467	-2,0586	-2,0644	-2,0846	-2,6068	
		-0,0114	-0,0143	-0,0213	-0,0318	-0,4280	
		0,4187	0,4149	0,4096	0,3972	0,0247	
		0,7872	0,7777	0,7689	0,7506	0,3447	
		1,0837	1,0669	1,0534	1,0281	0,5831	
		0,8750	0,8615	0,8532	0,8305	0,4005	
	K 3	-2,0524	-2,0644	-2,0701	-2,0898	-2,6107	
		0,4258	0,4214	0,4146	0,4026	0,0284	
		0,9340	0,9201	0,9103	0,8876	0,4550	
	K 4	-2,0364	-2,0491	-2,0552	-2,0759	-2,5999	
		0,5590	0,5539	0,5468	0,5333	0,1424	
		1,0805	1,0664	1,0536	1,0315	0,6007	
	111	Lambda 1	-3,8753	-3,8882	-3,8942	-3,9148	-4,4658
			-2,0449	-2,0570	-2,0629	-2,0833	-2,6056
			-0,1422	-0,1447	-0,1510	-0,1611	-0,5470
0,4822			0,4776	0,4712	0,4580	0,0773	
0,8969			0,8861	0,8752	0,8559	0,4417	



Tabelle 3 (Fortsetzung)

Gitterkonstante		7,8066	7,8387	7,8718	7,9025	7,9025
		( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha = 1$ )
$k$	irreduzible Darstellung	$E_\mu(k)$				
111	Lambda 3	-2,0297	-2,0425	-2,0491	-2,0700	-2,5951
		0,5559	0,5507	0,5446	0,5305	0,1390
		0,7856	0,7743	0,7673	0,7467	0,3304
		1,1249	1,1118	1,0979	1,0773	0,6481
121	Even	-3,8729	-3,8860	-3,8920	-3,9127	-4,4640
		-2,0492	-2,0608	-2,0664	-2,0870	-2,6080
		-2,0302	-2,0430	-2,0493	-2,0703	-2,5951
		-0,0639	-0,0672	-0,0747	-0,0853	-0,4773
		0,3781	0,3747	0,3692	0,3572	-0,0175
		0,4977	0,4933	0,4877	0,4743	0,0899
		0,7890	0,7783	0,7709	0,7503	0,3364
	Odd	0,9492	0,9363	0,9254	0,9033	0,4784
		1,2320	1,2157	1,2007	1,1772	0,7341
		-2,0327	-2,0454	-2,0517	-2,0724	-2,5969
		0,5349	0,5297	0,5238	0,5101	0,1205
		0,8503	0,8374	0,8294	0,8072	0,3807
		1,1241	1,1104	1,0966	1,0753	0,6442
		131	Even	-3,8711	-3,8844	-3,8904
-2,0530	-2,0646			-2,0700	-2,0900	-2,6106
-2,0379	-2,0507			-2,0564	-2,0772	-2,6007
-0,0135	-0,0168			-0,0244	-0,0352	-0,4317
0,3584	0,3551			0,3495	0,3378	-0,0323
0,4667	0,4624			0,4566	0,4437	0,0648
0,7866	0,7766			0,7684	0,7492	0,3392
Odd	0,9492		0,9353	0,9250	0,9018	0,4717
	1,1701		1,1529	1,1384	1,1132	0,6666
	-2,0355		-2,0481	-2,0543	-2,0751	-2,5993
	0,5455		0,5404	0,5339	0,5202	0,1301
	0,8767		0,8632	0,8548	0,8321	0,4013
	1,0949		1,0809	1,0678	1,0459	0,6155
	221		Even	-3,8721	-3,8853	-3,8913
-2,0558		-2,0671		-2,0730	-2,0927	-2,6127
-2,0335		-2,0460		-2,0521	-2,0730	-2,5974
0,0006		-0,0036		-0,0121	-0,0236	-0,4219
0,3003		0,2977		0,2928	0,2817	-0,0861
0,4785		0,4742		0,4686	0,4557	0,0723
0,8718		0,8587		0,8502	0,8274	0,3990
Odd		0,9605	0,9470	0,9359	0,9136	0,4863
		1,1802	1,1647	1,1503	1,1269	0,6883
		-2,0315	-2,0443	-2,0507	-2,0714	-2,5962
		0,4769	0,4728	0,4674	0,4545	0,0674
		0,8356	0,8232	0,8154	0,7935	0,3694
		1,2760	1,2597	1,2442	1,2210	0,7751
		231	Q 1	-2,0557	-2,0671	-2,0730
-2,0338	-2,0464			-2,0525	-2,0734	-2,5979
0,0158	0,0118			0,0034	-0,0080	-0,4083
0,4550	0,4509			0,4450	0,4324	0,0526
0,8524	0,8400			0,8315	0,8099	0,3854
1,1565	1,1400			1,1258	1,1015	0,6584

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Gitterkonstante		7,8066	7,8387	7,8718	7,9025	7,9025
		( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha \neq 1$ )	( $\alpha = 1$ )
$k$	irreduzible Darstellung	$E_{\mu}(k)$				
231	Q 2	-3,8714	-3,8846	-3,8907	-3,9115	-4,4632
		-2,0393	-2,0520	-2,0582	-2,0787	-2,6018
		0,3153	0,3124	0,3075	0,2963	-0,0700
		0,4980	0,4935	0,4877	0,4746	0,0870
		0,8562	0,8436	0,8354	0,8132	0,3872
		0,9449	0,9313	0,9210	0,8985	0,4707
222	L 1	1,1882	1,1728	1,1585	1,1356	0,6987
		-2,0615	-2,0728	-2,0782	-2,0976	-2,6167
	L 3	0,0377	0,0325	0,0228	0,0106	-0,3932
		-2,0313	-2,0441	-2,0505	-2,0712	-2,5960
	L 2'	-3,8724	-3,8856	-3,8916	-3,9123	-4,4638
		0,2390	0,2371	0,2331	0,2227	-0,1392
	L 3'	0,9661	0,9520	0,9410	0,9185	0,4884
		0,4646	0,4606	0,4556	0,4427	0,0565
		0,8619	0,8488	0,8406	0,8181	0,3895
		1,2878	1,2716	1,2558	1,2321	0,7873

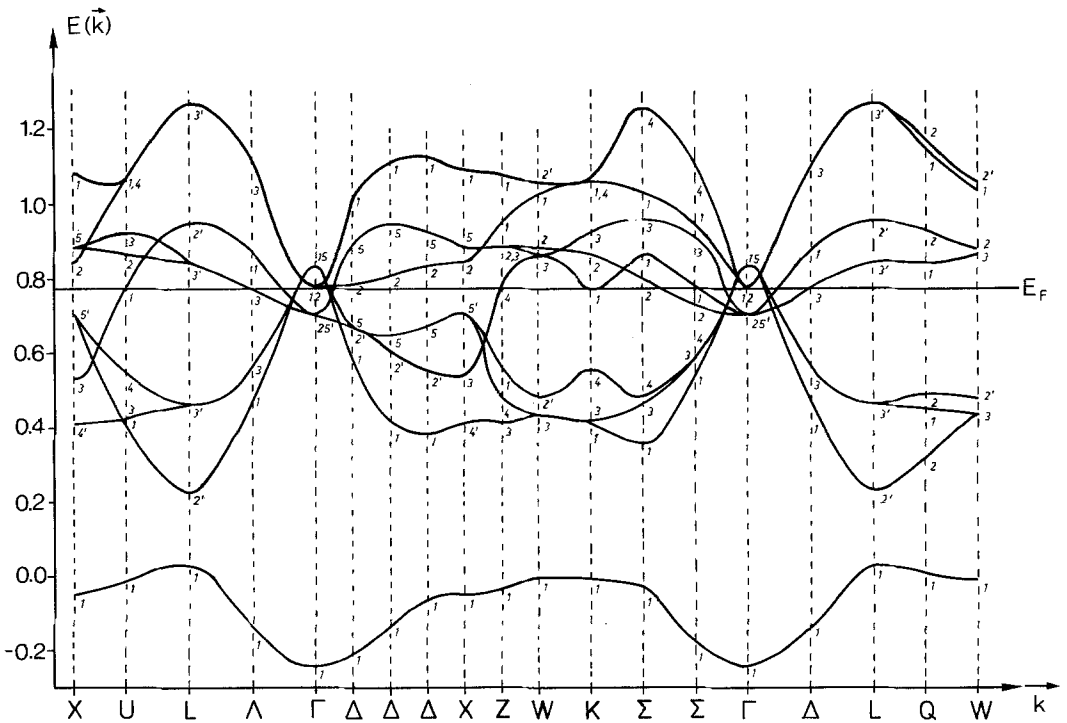


Fig. 1. Bandstruktur von VC für die Gitterkonstante  $a = 7,87176$  at. E. (Energie in Rydberg)

In Fig. 1 ist für die Gitterkonstante  $a = 7,87176$  at. E. die selbstkonsistente Bandstruktur entlang eines Streckenzuges in der 1. B.Z. wiedergegeben.

Um den Einfluß der Gitterkonstante auf die Bandstruktur überblicken zu können, sind in Tab. 4 einige charakteristische Bandbreiten sowie der Bandabstand zwischen dem  $2s$ - und dem  $2p$ -Band (energetischer Abstand der Punkte  $L'_2$  und  $L_1$ ) in Abhängigkeit von der Gitterkonstante angegeben. Wie zu erwarten, nimmt mit zunehmender Gitterkonstante die Breite des  $2s$ -Bandes sowie die Breite der überlappenden  $2p/3d$ -Bänder ab. Ebenso nimmt die Breite des besetzten Bereiches der  $2p/3d$ -Bänder mit zunehmendem Gitterparameter ab, die Bandlücke zwischen dem  $2s$ - und dem  $2p$ -Band wird größer.

Das selbstkonsistente Potential  $V(r)$  für die Gitterkonstante  $a = 7,8387$  at. E. ist in der Form  $rV(r)$  in Tab. 5 angegeben.

Tabelle 4. Bandbreiten und Bandabstände in Abhängigkeit von Gitterparameter (Angaben in Rydberg)

Energetischer Abstand	Gitterparameter [at. E.]					Bemerkung
	7,80656	7,83869	7,87176	7,90256	7,90256 <sup>a</sup>	
$L_1 - \Gamma_1$	0,2831	0,2791	0,2743	0,2711	0,2468	Breite des $2s$ -Bandes
$L'_2 - L_1$	0,2013	0,2046	0,2103	0,2121	0,2540	Abstand zwischen dem $2s$ - und $2p$ -Band
$L'_3 - L'_2$	1,0488	1,0345	1,0227	1,0094	0,9265	Breite der überlappenden $2p/3d$ -Bänder
$E_F - L'_2$	0,5501	0,5416	0,5377	0,5276	0,4783	Breite des besetzten Bereiches der $2p/3d$ -Bänder

<sup>a</sup> Volles Slatersches Austauschpotential.

Tabelle 5. Selbstkonsistentes Potential  $V(r)$  [Ryd] als Funktion des Abstandes  $r$  [at. E.] vom Mittelpunkt der jeweiligen Atomsphäre ( $a = 7,8387$  at. E.)

$r$	$-rV(r)$	$r$	$-rV(r)$	$r$	$-rV(r)$
<i>Kohlenstoff-Sphäre</i>					
0,00244	11,9523	0,25336	7,6795	1,54937	1,1475
0,00487	11,9042	0,26310	7,5622	1,58834	1,0847
0,00731	11,8557	0,27284	7,4474	1,62732	1,0272
0,00974	11,8067	0,28259	7,3350	1,66630	0,9751
0,01218	11,7574	0,29233	7,2248	1,70528	0,9282
0,01462	11,7078	0,30208	7,1168	1,74426	0,8867
0,01705	11,6580	0,31182	7,0108	1,78323	0,8503
0,01949	11,6079	0,32157	6,9067	1,82221	0,8192
0,02193	11,5577	0,33131	6,8045	1,86119	0,7933
0,02436	11,5073	0,34106	6,7041	1,90017	0,7726
0,02680	11,4568	0,36054	6,5085	1,93914	0,7573
0,02923	11,4062	0,38003	6,3193	1,97812	0,7474
0,03167	11,3556	0,39952	6,1364	2,01710	0,7430
0,03411	11,3049	0,41901	5,9595	2,05608	0,7443
0,03654	11,2543	0,43850	5,7885	2,09506	0,7515
0,03898	11,2036	0,45799	5,6233	2,13403	0,7647
0,04141	11,1530	0,47748	5,4638	2,17301	0,7843
0,04385	11,1025	0,49697	5,3101	2,21199	0,8106
0,04629	11,0520	0,51646	5,1620		
0,04872	11,0017	0,53594	5,0195		
0,05359	10,9014	0,55543	4,8822		

Tabelle 5 (Fortsetzung)

$r$	$-rV(r)$	$r$	$-rV(r)$	$r$	$-rV(r)$
0,05847	10,8017	0,57492	4,7501		
0,06334	10,7027	0,59441	4,6228		
0,06821	10,6045	0,61390	4,5000		
0,07308	10,5073	0,63339	4,3814		
0,07796	10,4110	0,65288	4,2668		
0,08283	10,3157	0,67237	4,1557		
0,08770	10,2216	0,69186	4,0480		
0,09257	10,1285	0,71134	3,9432		
0,09744	10,0366	0,73083	3,8413		
0,10232	9,9459	0,76981	3,6450		
0,10719	9,8564	0,80879	3,4578		
0,11206	9,7681	0,84777	3,2786		
0,11693	9,6810	0,88674	3,1068		
0,12181	9,5951	0,92572	2,9419		
0,12668	9,5104	0,96470	2,7837		
0,13155	9,4270	1,00368	2,6320		
0,13642	9,3447	1,04265	2,4867		
0,14129	9,2636	1,08163	2,3476		
0,14617	9,1837	1,12061	2,2147		
0,15591	9,0274	1,15959	2,0880		
0,16566	8,8755	1,19857	1,9674		
0,17540	8,7279	1,23754	1,8529		
0,18514	8,5845	1,27652	1,7443		
0,19489	8,4450	1,31550	1,6418		
0,20463	8,3092	1,35448	1,5451		
0,21438	8,1769	1,39346	1,4542		
0,22412	8,0480	1,43243	1,3691		
0,23387	7,9222	1,47141	1,2897		
0,24361	7,7994	1,51039	1,2158		

*Vanadium-Sphäre*

0,00156	45,7599	0,16188	28,4164	1,01489	6,3579
0,00311	45,5175	0,16811	27,9881	1,06470	5,8676
0,00467	45,2735	0,17434	27,5706	1,11451	5,4146
0,00623	45,0286	0,18056	27,1637	1,16432	4,9953
0,00778	44,7832	0,18679	26,7670	1,21413	4,6065
0,00934	44,5379	0,19302	26,3803	1,26394	4,2452
0,01090	44,2932	0,19924	26,0031	1,31375	3,9089
0,01245	44,0493	0,20547	25,6353	1,36356	3,5952
0,01401	43,8065	0,21170	25,2766	1,41338	3,3024
0,01557	43,5652	0,21792	24,9267	1,46319	3,0288
0,01712	43,3254	0,23037	24,2524	1,51300	2,7730
0,01868	43,0874	0,24283	23,6099	1,56281	2,5341
0,02024	42,8514	0,25528	22,9971	1,61262	2,3112
0,02179	42,6175	0,26773	22,4117	1,66243	2,1035
0,02335	42,3856	0,28018	21,8515	1,71224	1,9103
0,02491	42,1560	0,29264	21,3145	1,76205	1,7313
0,02646	41,9287	0,30509	20,7989	1,81186	1,5659
0,02802	41,7037	0,31754	20,3027	1,86167	1,4136
0,02958	41,4810	0,33000	19,8246	1,91148	1,2740
0,03113	41,2606	0,34245	19,3630	1,96129	1,1467
0,03424	40,8269	0,35490	18,9168	2,01110	1,0313

Tabelle 5 (Fortsetzung)

$r$	$-rV(r)$	$r$	$-rV(r)$	$r$	$-rV(r)$
0,03736	40,4024	0,36735	18,4849	2,06091	0,9273
0,04047	39,9868	0,37981	18,0665	2,11072	0,8345
0,04358	39,5799	0,39226	17,6609	2,16053	0,7524
0,04670	39,1813	0,40471	17,2675	2,21035	0,6809
0,04981	38,7907	0,41716	16,8859	2,26016	0,6198
0,05292	38,4079	0,42962	16,5157	2,30997	0,5689
0,05604	38,0324	0,44207	16,1566	2,35978	0,5281
0,05915	37,6639	0,45452	15,8083	2,40959	0,4976
0,06226	37,3022	0,46697	15,4704	2,45940	0,4774
0,06538	36,9472	0,49188	14,8252		
0,06849	36,5984	0,51678	14,2172		
0,07160	36,2558	0,54169	13,6429		
0,07472	35,9191	0,56660	13,0984		
0,07783	35,5882	0,59150	12,5803		
0,08094	35,2630	0,61641	12,0854		
0,08406	34,9435	0,64131	11,6114		
0,08717	34,6293	0,66622	11,1565		
0,09028	34,3205	0,69112	10,7192		
0,09339	34,0169	0,71603	10,2987		
0,09962	33,4251	0,74093	9,8941		
0,10585	32,8528	0,76584	9,5048		
0,11207	32,2990	0,79074	9,1305		
0,11830	31,7626	0,81565	8,7706		
0,12453	31,2426	0,84055	8,4246		
0,13075	30,7380	0,86546	8,0922		
0,13698	30,2478	0,89036	7,7730		
0,14321	29,7712	0,91527	7,4664		
0,14943	29,3075	0,94018	7,1720		
0,15566	28,8561	0,96508	6,8893		

## b) Zustandsdichte

Berechnet man die Zustandsdichte aufgrund der APW-Energie-Eigenwerte für 256  $k$ -Punkte in der 1. B.Z. nach einer Histogramm-Technik, so wird man nur ein rohes Abbild der tatsächlichen Zustandsdichte erhalten. Erfahrungsgemäß hängt die so berechnete Zustandsdichte von der Breite des gewählten Energieintervalls  $\Delta E$  und von der Wahl des Nullpunktes des Energiebereiches ab. Üblicherweise wählt man  $\Delta E$  so, daß die Zustandsdichte möglichst wenig mit der Intervallbreite variiert. Die Güte der Zustandsdichte kann dadurch wesentlich verbessert werden, daß man den Raster der  $k$ -Punkte verfeinert. Aus rechen-technischen Gründen ist es jedoch nicht zweckmäßig, die Energiewerte für den feineren Raster der  $k$ -Punkte nach der APW-Methode zu berechnen. Statt dessen erweist es sich als günstiger, eine LCAO-Interpolation nach Slater und Koster [38] vorzunehmen. Ausgehend von den  $2s$ - und  $2p$ -Funktionen des Kohlenstoff-Atoms und den  $3d$ -Funktionen des Vanadium-Atoms werden formal Löwdin-Orbitale [39] konstruiert und aus diesen Blochsummen gebildet. Die sich bei Durchführung der Tight-Binding-Methode ergebenden Wechselwirkungsintegrale werden nun als Parameter betrachtet, die durch eine nichtlineare kleinste Fehler-

Tabelle 6. Angepaßte LCAO-Wechselwirkungsintegrale in Rydberg für die Gitterkonstante  $a = 7,87176$  at. E. (Bezeichnungsweise nach Slater u. Koster [38], Koordinaten in Vielfachen von  $a/2$ )

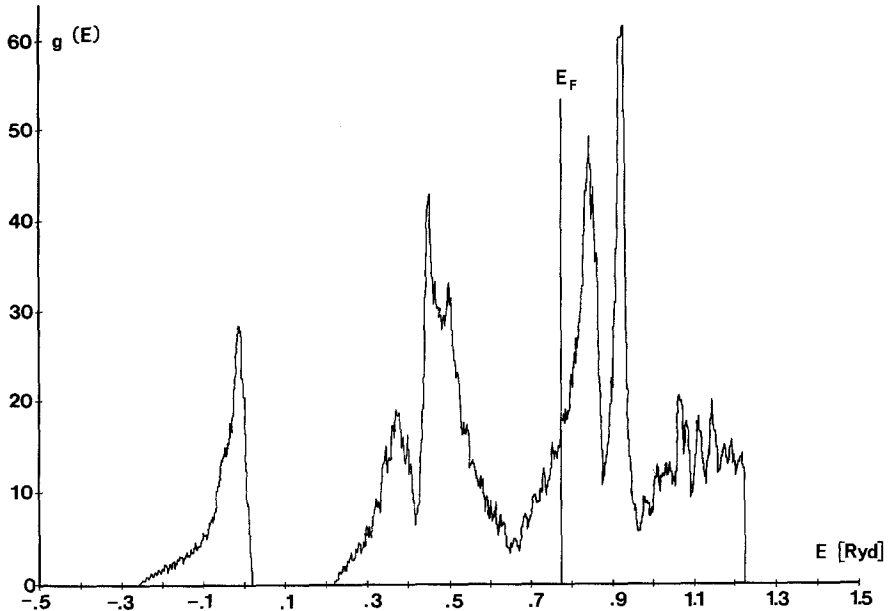
$E_{XY,XY}(000)$	0,73718	$E_{S,3Z^2-R^2}(012)$	-0,00262
$E_{XY,XY}(110)$	-0,03364	$E_{S,3Z^2-R^2}(021)$	0,00122
$E_{XY,XY}(011)$	0,01028	$E_{X,XY}(210)$	-0,00076
$E_{3Z^2-R^2,3Z^2-R^2}(000)$	0,92007	$E_{X,XY}(120)$	-0,00230
$E_{3Z^2-R^2,3Z^2-R^2}(110)$	-0,00013	$E_{Z,3Z^2-R^2}(012)$	0,00136
$E_{X^2-Y^2,X^2-Y^2}(110)$	-0,01401	$E_{Z,3Z^2-R^2}(201)$	-0,00150
$E_{X,X}(000)$	0,66862	$E_{Z,X^2-Y^2}(201)$	-0,00024
$E_{X,X}(011)$	-0,00803	$E_{Z,X^2-Y^2}(012)$	0,00598
$E_{X,X}(110)$	0,02613	$E_{X,XY}(012)$	0,00050
$E_{X,XY}(010)$	0,08702	$E_{X,XY}(021)$	0,00090
$E_{Z,3Z^2-R^2}(001)$	0,13292		
$E_{XY,XZ}(011)$	0,01254		
$E_{XY,3Z^2-R^2}(110)$	-0,00484		
$E_{X,Y}(110)$	0,02038		
$E_{X,XY}(111)$	-0,00398		
$E_{X,X^2-Y^2}(111)$	0,00170		
$E_{X,YZ}(111)$	-0,00030		
$E_{S,S}(000)$	0,00190		
$E_{S,S}(110)$	-0,02035		
$E_{S,3Z^2-R^2}(001)$	-0,08640		
$E_{S,X}(110)$	0,01870		
$E_{S,XY}(111)$	0,00196		
$E_{S,S}(200)$	-0,00243		
$E_{X,X}(200)$	0,01421		
$E_{Y,Y}(200)$	-0,01214		
$E_{XY,XY}(200)$	0,00134		
$E_{XY,XY}(002)$	-0,00091		
$E_{3Z^2-R^2,3Z^2-R^2}(002)$	-0,01954		
$E_{X^2-Y^2,X^2-Y^2}(002)$	-0,00263		
$E_{S,XY}(120)$	0,00332		

quadrat-Rechnung so optimiert werden, daß die nach der LCAO-Tight-Binding Methode berechneten Energiewerte möglichst gut mit den APW-Energie-Eigenwerten übereinstimmen. Für die vorliegende Rechnung wurden alle Wechselwirkungsintegrale einschließlich jener, die den fünftnächsten Nachbarn entsprechen, berücksichtigt. Insgesamt ergeben sich somit 40 Parameter für den Ausgleich. Zur Durchführung des LCAO-Interpolations-Verfahrens wurde ein Rechenprogramm von Connolly [40] benützt, das in entsprechender Weise modifiziert und erweitert worden ist, um die erhöhte Zahl von Parametern und die hier vorliegenden Funktionen behandeln zu können. Die optimierten Wechselwirkungsintegrale für  $a = 7,87176$  at. E. sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Um die Güte der Anpassung beurteilen zu können, sind in Tab. 7 die Wurzel aus dem mittleren Fehlerquadrat, die maximale Abweichung der berechneten LCAO-Energien von den APW-Energie-Eigenwerten und die maximale Energie-Abweichung unterhalb des Fermi-Niveaus angegeben. Bei Erhöhung der Zahl der Parameter von 22 (drittnächste Nachbarn) auf 40 (fünftnächste Nachbarn) sinken sowohl die Wurzel aus dem mittleren Fehlerquadrat als auch die maximale Abweichung etwa auf die Hälfte.

Tabelle 7. Vergleich der LCAO-Energiewerte mit APW-Energie-Eigenwerten (Angaben in Rydberg)

Gitterparameter [at. E.]	Wurzel aus dem mittleren Fehlerquadrat	maximale Abweichung	maximale Abweichung für $E \leq E_F$
7,80656	0,0054	0,026	0,018
7,83869	0,0053	0,026	0,017
7,87176	0,0052	0,025	0,017
7,90256	0,0052	0,025	0,016

Fig. 2. LCAO-Zustandsdichte  $g(E)$  für die Gitterkonstante  $a = 7,87176$  at. E.  $g(E)$  [Zahl der Zustände (Spin inbegriffen) pro primitiver Elementarzelle  $\times$  Rydberg]

Mit Hilfe der optimierten Wechselwirkungsintegrale wurden nun die LCAO-Energien für 16384  $k$ -Punkte in der 1. B.Z. berechnet. Unter Verwendung der so berechneten Energiewerte wurde nach einer Histogrammtechnik mit einem Energieintervall von  $\Delta E = 0,002$  Ryd die Zustandsdichte ermittelt. Fig. 2 zeigt die Zustandsdichte für die Gitterkonstante  $a = 7,87176$  at. E. Die Zustandsdichten für die anderen Gitterkonstanten unterscheiden sich, abgesehen von den bei der Besprechung der Bandstrukturen erwähnten Änderungen der Bandbreiten, nur unwesentlich. Durch Integration der Zustandsdichten wurden die Fermi-Energien ermittelt, die in Tab. 8 angegeben sind.

Um den Einfluß des Austauschpotentials auf die Zustandsdichte zu untersuchen, wurde für die Gitterkonstante  $a = 7,90256$  at. E. die Zustandsdichte sowohl aus den Energie-Eigenwerten, die mit dem parametrisierten Austauschpotential ( $\alpha \neq 1$ ), als auch aus den Energie-Eigenwerten, die mit dem vollen Slaterschen Austauschpotential ( $\alpha = 1$ ) erhalten wurden, berechnet. Als Energie-

Tabelle 8. Fermienergien (Angaben in Rydberg)

Gitterparameter [at. E.]	Fermienergie
7,80656	0,7891
7,83869	0,7787
7,87176	0,7708
7,90256	0,7503

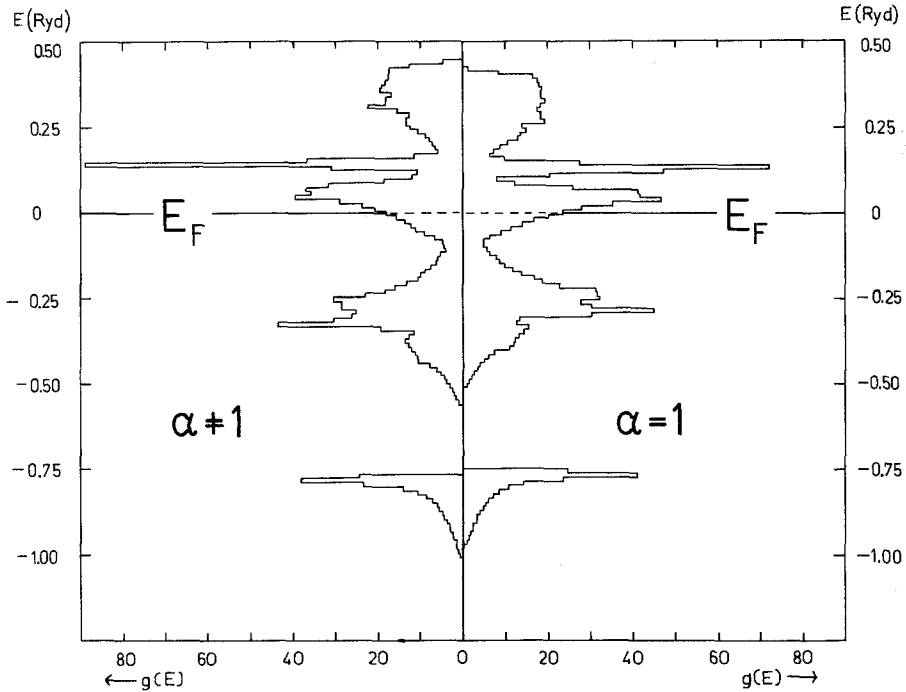


Fig. 3. Einfluß des Austauschpotentials auf die Zustandsdichte  $g(E)$  [Zahl der Zustände (Spin inbegriffen) pro primitiver Elementarzelle  $\times$  Rydberg]. ( $\Delta E = 0,012$  Ryd)

intervall wurde in diesem Falle  $\Delta E = 0,012$  Ryd verwendet. Die beiden Zustandsdichten sind in Fig. 3 so dargestellt, daß sie in der Fermi-Energie übereinstimmen. Wie zu erwarten, führt die Verringerung des Austauschpotentials ( $\alpha \neq 1$ ) zu einer Verbreiterung der Bänder. Man beobachtet eine Vergrößerung des energetischen Abstandes zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsbändern von etwa 0,05 Ryd. Diese Verschiebungen bedingen aber keine wesentlichen Änderungen in der Bandstruktur. Auch der  $l$ -Charakter (s. unten) wird durch das Austauschpotential nur wenig beeinflusst. Die Schlüsse über die Bindungsverhältnisse in VC sind daher von der Art des gewählten Austauschpotentials weitgehend unabhängig. Empfindlich beeinflusst wird jedoch die Fermi-Oberfläche und alle von dieser Größe abhängenden Eigenschaften. Auch die Kohäsionsenergie wird vermutlich sehr stark vom Austauschpotential abhängen.



c) APW-Charakterdichten und partielle LCAO-Zustandsdichten

Die APW-Methode gestattet die Ermittlung einer Charakterdichte  $\chi_l(E)$ , welche die Zahl der Elektronen mit einem bestimmten  $l$ -Charakter innerhalb der Atomsphären im Einheitsintervall der Energie angibt [2]. In analoger Weise kann man aus den nach der LCAO-Tight-Binding Methode erhaltenen Kristallwellenfunktionen eine partielle Zustandsdichte mit bestimmtem  $l$ -Charakter berechnen. Die so gewonnenen partiellen Zustandsdichten werden sich zweifellos von den APW-Charakterdichten unterscheiden, und zwar aus folgenden Gründen:

a) Die APW-Charakterdichten beziehen sich nur auf den Bereich innerhalb der Atomsphären, während die partiellen LCAO-Zustandsdichten die gesamte Elementarzelle berücksichtigen.

b) Entsprechend den für das LCAO-Interpolationsverfahren verwendeten Basisfunktionen treten im vorliegenden Falle nur eine  $2s$ -,  $2p$ - und eine  $3d$ -Zustandsdichte auf, während aus den APW-Funktionen Charakterdichten für die  $l$ -Werte  $l=0$  bis  $l=12$  gebildet werden können. (In der vorliegenden Rechnung wird nämlich zur Entwicklung der APW-Kristallwellenfunktion der Wertesatz  $l=0$  bis  $l=12$  verwendet.)

Ferner ist zu beachten, daß für die APW-Charakterdichten ein relativ großes Energieintervall ( $\Delta E=0,05$  Ryd) verwendet werden muß, da die Charakterdichten auf den Energie-Eigenwerten von nur 256  $k$ -Punkten in der 1. B. Z. beruhen.

Aus den angeführten Gründen kann man daher nur eine begrenzte Übereinstimmung zwischen diesen beiden Größen erwarten [10].

Einen Vergleich der APW-Charakterdichten mit den partiellen LCAO-Zustandsdichten erlauben die Fig. 4, 5 und 6. Man erkennt, daß diese beiden

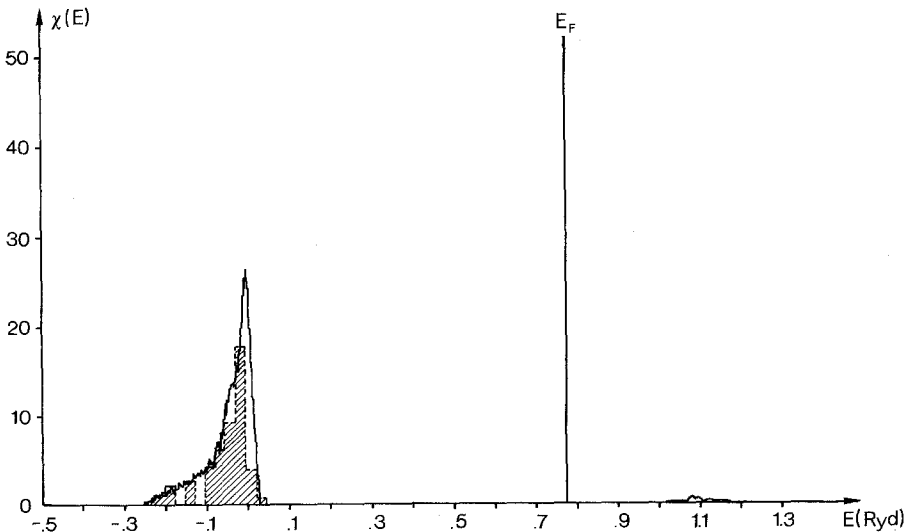


Fig. 4. Vergleich der LCAO  $2s$ -Zustandsdichte [Zahl der  $2s$ -Zustände (Spin inbegriffen) pro primitiver Elementarzelle  $\times$  Rydberg] (ausgezogene Kurve) mit der APW  $2s$ -Charakterdichte [Zahl der  $2s$ -Elektronen (Spin inbegriffen) innerhalb der Atomsphären pro primitiver Elementarzelle  $\times$  Rydberg] (strichlierte Kurve) für die Gitterkonstante  $a = 7,83869$  at. E.

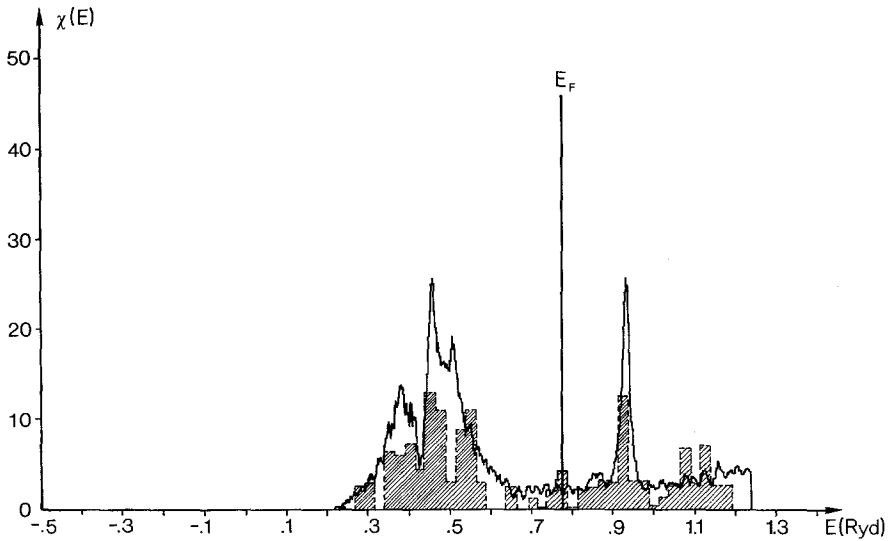


Fig. 5. Vergleich der LCAO  $2p$ -Zustandsdichte [Zahl der  $2p$ -Zustände (Spin inbegriffen) pro primitiver Elementarzelle  $\times$  Rydberg] (ausgezogene Kurve) mit der APW  $2p$ -Charakterdichte [Zahl der  $2p$ -Elektronen (Spin inbegriffen) innerhalb der Atomsphären pro primitiver Elementarzelle  $\times$  Rydberg] (strichlierte Kurve) für die Gitterkonstante  $a = 7,83869$  at. E.

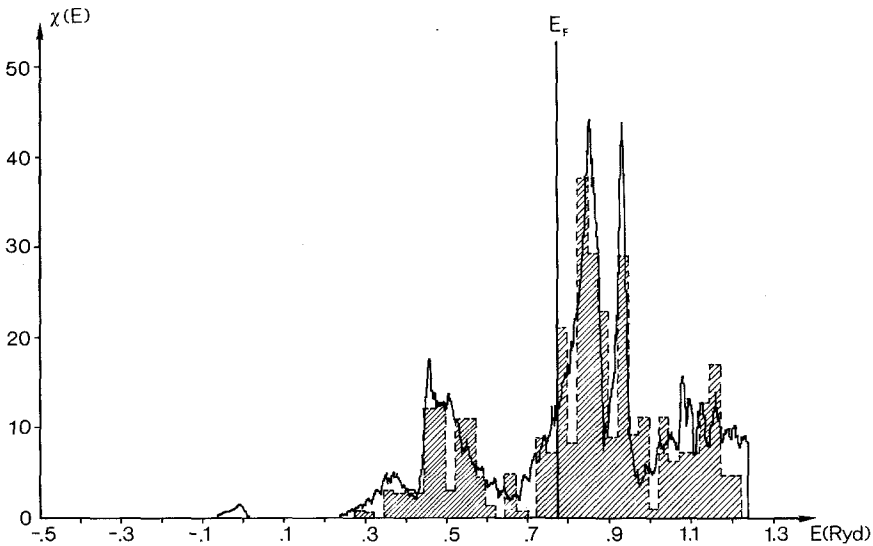


Fig. 6. Vergleich der LCAO  $3d$ -Zustandsdichte [Zahl der  $3d$ -Zustände (Spin inbegriffen) pro primitiver Elementarzelle  $\times$  Rydberg] (ausgezogene Kurve) mit der APW  $3d$ -Charakterdichte [Zahl der  $3d$ -Elektronen (Spin inbegriffen) innerhalb der Atomsphären pro primitiver Elementarzelle  $\times$  Rydberg] (strichlierte Kurve) für die Gitterkonstante  $a = 7,83869$  at. E.

Größen einen weitgehend ähnlichen Verlauf zeigen. Inwieweit jedoch die Feinheiten der partiellen Zustandsdichten physikalisch bedeutungsvoll sind, kann auf Grund dieses Vergleiches nicht beurteilt werden.

Beide Analysen zeigen jedoch übereinstimmend, daß das energetisch tiefstliegende Valenzband fast ausschließlich 2s-Charakter mit einer geringfügigen Zumischung von 3d-Zuständen besitzt (Fig. 4). Die nach einer Energielücke von 0,2 Ryd im Energiebereich von 0,2 bis 0,7 Ryd (vgl. die Fig. 2, 5 und 6) folgenden überlappenden Bänder stellen eine Mischung von 2p- und 3d-Zuständen dar. Eine Abschätzung aufgrund der APW-Charakterdichten führt zu einem Anteil von etwa 45 % 3d-Zuständen. Die nach Durchlaufen des Minimums der Zustandsdichten folgenden Bänder besitzen vornehmlich 3d-Charakter mit einem beträchtlichen Anteil von 2p-Zuständen. Die Zustandsdichte am Fermi-Niveau besitzt etwa 85 % 3d-Charakter. Die hier diskutierten Befunde sind im untersuchten Bereich praktisch unabhängig von der Gitterkonstante.

#### d) Ladungsverteilung

Wie bereits früher beschrieben [2, 5], erlaubt die APW-Methode die Bestimmung der Einzelladungen mit einem bestimmten *l*-Charakter innerhalb einer Atomsphäre. Um die bei der Verbindungsbildung auftretende Ladungsverschiebung abschätzen zu können, wurden die Ladungen berechnet, die in den Atomsphären auftreten würden, wenn das Gitter aus neutralen Atomen aufgebaut wäre. Zu diesem Zwecke wurden die Elektronendichten der neutralen Atome nach der  $\alpha$ -Expansions-Methode von Löwdin [41] überlagert und durch Integration die Ladung innerhalb einer Atomsphäre ermittelt. In Tab. 9 sind für die Gitterkonstante  $a = 7,87176$  at. E. die Einzel- und Gesamtladungen in den Atomsphären im Kristall angegeben und den Gesamtladungen, die sich durch Überlagerung der atomaren Ladungsdichten ergeben, gegenübergestellt.

Tabelle 9. Ladungsaufteilung in VC für  $a = 7,87176$  at. E. (Angaben in Elektronenladungen)

Zustand	Kristall	überlagerte atomare Ladung
<i>Vanadium-Sphäre</i>		
Rumpf	10,0000	10,0000
Semi-Rumpf	3s	1,9805
	3p	5,8433
Valenz	3d	2,6781
	4s	0,1384
	4p	0,2467
	höhere Zustände	0,0309
Gesamt	20,9179	21,2426
<i>Kohlenstoff-Sphäre</i>		
Rumpf	2,0000	2,0000
Valenz	2s	1,2935
	2p	2,2875
	3d	0,0599
	höhere Zustände	0,0147
Gesamt	5,6556	5,1927
Ladung zwischen den Atomsphären im Kristall: 2,4263		

Man erkennt, daß die Wellenfunktionen der Semi-Rumpfstände ( $3s$ - und  $3p$ -Zustand von V) aus der V-Sphäre hinausreichen und daß sich beispielsweise 2,6% der Ladung des  $3p$ -Zustandes außerhalb der V-Sphäre befinden. Dieses Verhalten zeigt, daß die Semi-Rumpfstände durch ein Bändermodell beschrieben werden sollten [3].

Die Gesamtladung in der V-Sphäre hat im Kristall gegenüber den überlagerten Ladungsdichten um etwa 0,32 Elektronen abgenommen, während die Ladung in der C-Sphäre um etwa 0,46 Elektronen zugenommen hat. Dieser Befund weist auf eine gewisse Ionizität der Verbindung VC hin. Die Ladungsverteilung ändert sich im untersuchten Bereich mit der Gitterkonstante um einige Hundertstel Elektronenladungen. Diese Änderungen sind aber vor allem auf Änderungen in der Größe der Atomsphären zurückzuführen. Die charakteristischen Merkmale der Ladungsverteilung bleiben jedoch erhalten.

Eine Berechnung oder Abschätzung physikalischer Eigenschaften aufgrund der ermittelten Bandstruktur wird in dieser Arbeit nicht vorgenommen. Ein derartiger Vergleich soll erst nach Vorliegen der in Vorbereitung befindlichen Bandstruktur-Rechnungen für nichtstöchiometrische Phasen angestellt werden.

Dem Jubiläumsfonds der österreichischen Nationalbank sind wir für die gewährte finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. H. Nowotny danken wir für die Förderung, die er dieser Arbeitsrichtung angedeihen läßt. Die große Hilfe von Herrn Dr. K. Schwarz, University of Florida, Gainesville, wird dankbar anerkannt.

### Literatur

1. Slater, J.C.: *Physic. Rev.* **51**, 846 (1937).
2. Schwarz, K., Weinberger, P., Neckel, A.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **15**, 149 (1969).
3. Weinberger, P., Schwarz, K., Neckel, A.: *Int. J. phys. and chem. Solids* **32**, 2063 (1971).
4. — Rastl, P., Mechtler, R., Neckel, A.: (In Vorbereitung).
5. Ern, V., Switendick, A.C.: *Physic. Rev.* **137 A**, 1927 (1965).
6. Conklin, J.B., Silversmith, D.J.: *Int. J. quant. Chemistry II*, 243 (1968).
7. Schwarz, K., Conklin, J.B.: *Physic. Rev.* (in Vorbereitung).
8. Schoen, J.M., Denker, S.P.: *Physic. Rev.* **184**, 864 (1969).
9. Neckel, A., Rastl, P., Weinberger, P., Mechtler, R.: (In Vorbereitung).
10. Schwarz, K.: *Mh. Chem. Chem.* **102**, 1400 (1971).
11. Storms, R.K.: *The refractory carbides*. New York: Acad. Press 1967.
12. Mattheiss, L.F., Wood, J.H., Switendick, A.C.: *Methods in computational physics*, Vol. 8, p. 63. New York: Acad. Press 1968.
13. Gáspár, R.: *Acta physica hung.* **3**, 263 (1954).
14. Latter, R.: *Physic. Rev.* **99**, 510 (1955).
15. Löwdin, P.O.: *J. molecular Spectroscopy* **3**, 46 (1959).
16. Lindgren, I.: *Physic. Rev. Letters* **19**, 382 (1965).
17. Kohn, W., Sham, L.J.: *Physic. Rev.* **140 A**, 1133 (1965).
18. Sham, L.J., Kohn, W.: *Physic. Rev.* **145**, 561 (1966).
19. Payne, H.: *Physic. Rev.* **157**, 515 (1967).
20. Liberman, D.: *Physic. Rev.* **171**, 1 (1968).
21. Rosén, A., Lindgren, I.: *Physic. Rev.* **176**, 114 (1968).
22. Gáspár, R.: *Int. J. quant. Chemistry III*, 723 (1969).
23. Berrondo, M., Goscinski, O.: *Physic. Rev.* **184**, 10 (1969).
24. Slater, J.C., Wilson, T.M., Wood, J.H.: *Physic. Rev.* **179**, 28 (1969).
25. Herman, F., Dyke, J.P., Ortenburger, I.B.: *Physic. Rev. Letters* **22**, 807 (1969).

26. Kmetko, E. A.: *Physic. Rev.* **1 A**, 37 (1970).
27. Schwarz, K.: *Physic. Rev.* (im Druck).
28. Slater, J. C.: *Physic. Rev.* **81**, 385 (1951).
29. Connolly, J. W. D.: PP 94, Quant. Theory Project, Fla 1968.
30. — *Physic. Rev.* **159**, 415 (1967).
31. Snow, E. C., Waber, J. T.: *Physic. Rev.* **157**, 570 (1967).
32. Rudge, W. E.: *Physic. Rev.* **181**, 1024 (1969).
33. Snow, E. C.: *Physic. Rev.* **171**, 785 (1968).
34. — *Physic. Rev.* **172**, 708 (1968).
35. Rudge, W. E.: *Physic. Rev.* **181**, 1033 (1969).
36. Ross, M., Johnson, K. W.: *Physic. Rev.* **B 2**, 4709 (1970).
37. Storms, E. K., McNeal, R. J.: *J. physic. Chem.* **66**, 1401 (1962).
38. Slater, J. C., Koster, F. G.: *Physic. Rev.* **94**, 1498 (1954).
39. Löwdin, P. O.: *J. chem. Physics* **18**, 365 (1950).
40. Connolly, J. W. D.: 3. I.M.R. Symposium; Electronic density of states, N.B.S. Spec. Publ. 323 (im Druck).
41. Löwdin, P. O.: *Advances in Physics* **5**, 96 (1956).

Dr. A. Neckel  
Institut für Physikalische Chemie  
der Universität  
Wien 9, Währingerstr. 42  
Österreich