

# Geometrie und Elektronenstruktur der Quasikristalle i-AlCuFe und i-AlPdMn

Diplomarbeit  
von  
Wolfram Liebermeister

Universität Hamburg  
I. Institut für theoretische Physik

1998



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1	Einleitung . . . . .	3
1.2	Überblick über die Arbeit . . . . .	4
1.3	Zum Inhalt der Kapitel . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Zur Geometrie von Quasikristallen</b>	<b>7</b>
2.1	Strukturaufklärung . . . . .	7
2.1.1	Probenherstellung . . . . .	7
2.1.2	Deutung von Beugungsbildern . . . . .	7
2.2	Mathematische Grundbegriffe . . . . .	9
2.2.1	Delonemengen und Tilings . . . . .	9
2.2.2	Lokale Isomorphie und lokale Ableitbarkeit . . . . .	10
2.2.3	Verallgemeinerte Symmetrie . . . . .	10
2.2.4	Quasiperiodizität . . . . .	10
2.3	Die Erzeugung quasiperiodischer Strukturen . . . . .	11
2.3.1	Die Fibonaccikette . . . . .	11
2.3.2	Die “cut and project” -Methode . . . . .	11
2.4	Streifenprojektionsmengen . . . . .	12
2.4.1	Streifenprojektionsmengen und Fenster . . . . .	12
2.4.2	Beziehungen zwischen den Koordinatenräumen . . . . .	13
2.4.3	Das Fenster eines verschobenen Quasigitters . . . . .	14
2.4.4	Phasonen und Random Tilings . . . . .	14
2.5	Ikosaedrische Geometrie . . . . .	15
2.5.1	Gitter und Projektoren . . . . .	15
2.5.2	Die kanonischen Abstände ⑤, ③ und ② . . . . .	17
2.5.3	Die Fenster für Punktcluster auf ikosaedrischen Tilings . . . . .	17
2.5.4	Rhomboedertiling und Tetraedertiling . . . . .	17
2.5.5	Strukturaufklärung bei ikosaedrischen Phasen . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Elsers Strukturmodell</b>	<b>21</b>
3.1	Bergmancluster und Mackaycluster... . . . .	21
3.2	...auf einem Tiling . . . . .	22
3.3	Wie sich die Cluster durchdringen . . . . .	23
3.4	Punkttypen und Punktklassen . . . . .	24
3.5	Die atomare Dekoration der Tiles . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Die Erzeugung von Datensätzen</b>	<b>27</b>
4.1	Der Algorithmus . . . . .	27
4.2	Ergebnisse . . . . .	27

<b>5</b>	<b>Die Fenster zum Elsermodell</b>	<b>31</b>
5.1	Das Elsermodell als Quasigitter . . . . .	31
5.1.1	Aufbauen der Quasigitter... . . . .	31
5.1.2	.. und Löschen von Punkten . . . . .	32
5.2	Die Konstruktion der Fenster . . . . .	33
5.2.1	Ein Beispiel: das Fenster der $b_5$ -Punkte . . . . .	33
5.2.2	Die Fenster der einzelnen Punkttypen . . . . .	33
5.2.3	Löschen im Fenster . . . . .	34
5.2.4	Die Sekundärstruktur . . . . .	36
5.3	Die endgültigen Fenster und ihre Deutung . . . . .	37
5.4	Der Vergleich mit anderen Modellen . . . . .	38
5.5	Höhere Clusterschalen . . . . .	40
<b>6</b>	<b>Elektronen in isolierten Metallclustern</b>	<b>43</b>
6.1	Tight-Binding-Modelle und Graphen . . . . .	43
6.2	Graphen und ihr Spektrum . . . . .	44
6.3	Das Momententheorem . . . . .	44
6.4	Spektren ikosaedrischer Graphen . . . . .	45
6.5	Unterschiedliche Hüfelemente . . . . .	46
6.6	Zustände im Kugelpotential mit ikosaedrischer Störung . . . . .	47
<b>7</b>	<b>Elektronen in ikosaedrischen Festkörpern</b>	<b>49</b>
7.1	Ziel der Rechnungen . . . . .	49
7.1.1	Wahl der chemischen Ordnung und Rechenmethoden . . . . .	49
7.2	Cluster . . . . .	50
7.2.1	Aluminiumikosaeder . . . . .	50
7.2.2	Vom Ikosaeder zum Bergmancluster . . . . .	51
7.2.3	Verschiedene Bergmancluster . . . . .	52
7.2.4	Mackaycluster . . . . .	54
7.3	$\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe . . . . .	55
7.4	Kubische 1/1-Approximanten . . . . .	55
7.5	Simpleton-Zelle . . . . .	56
7.6	Bindungsenergien . . . . .	56
7.7	Der Vergleich mit experimentellen Daten . . . . .	59
7.8	Trends in den Zustandsdichten . . . . .	61
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>63</b>
<b>A</b>	<b>Sammelsurium zur ikosaedrischen Geometrie</b>	<b>65</b>
A.1	Der goldene Schnitt $\tau$ . . . . .	65
A.2	Die Ikosaedergruppe $I_h$ . . . . .	65
A.3	“Schnitt und Projektion” für Tilings . . . . .	66
A.4	Koordinaten zum Elsermodell . . . . .	67
A.4.1	Notationen . . . . .	67
A.4.2	Die Projektoren $\pi_{\parallel}$ und $\pi_{\perp}$ . . . . .	67
A.4.3	Die Standardvektoren $\textcircled{5}$ , $\textcircled{3}$ und $\textcircled{2}$ . . . . .	68
A.4.4	Abstände im Bergman- und Mackaycluster . . . . .	68
<b>B</b>	<b>Zur chemischen Ordnung</b>	<b>69</b>
B.0.5	i-AlCuFe . . . . .	69
B.0.6	i-AlPdMn . . . . .	70

<b>C</b>	<b>Etwas Theorie zur Behandlung von Elektronenzuständen</b>	<b>73</b>
C.1	Die Behandlung von Elektronensystemen . . . . .	73
C.1.1	Vielteilchenprobleme . . . . .	73
C.1.2	Die adiabatische Näherung . . . . .	74
C.1.3	Reduktion des Vielteilchenproblems auf ein Einteilchenproblem . . . . .	74
C.1.4	Das Hartree-Fock-Verfahren . . . . .	75
C.2	Dichtefunktionalmethoden . . . . .	75
C.2.1	Reduzierte N-Teilchendichten . . . . .	76
C.2.2	Die Grundzustandsdichte als Lösung eines Variationsproblems . . . . .	76
C.2.3	Die Kohn-Sham-Theorie . . . . .	76
C.3	Behandlung von Einteilchenproblemen . . . . .	77
C.3.1	Die Entwicklung der Wellenfunktionen nach einer Basis . . . . .	77
C.3.2	Periodische Potentiale . . . . .	78
C.3.3	Energieabhängige Methoden . . . . .	79
C.4	Die LMTO-ASA-Methode . . . . .	79
C.4.1	Muffin-Tin-Orbitale . . . . .	79
C.4.2	Die atomic sphere approximation (ASA) . . . . .	80
C.4.3	Der Ablauf einer LMTO-Rechnung . . . . .	80
C.4.4	Bestimmung der DOS und der totalen Energie . . . . .	81
<b>D</b>	<b>Einzelheiten zu den numerischen Rechnungen</b>	<b>83</b>
D.1	Clusterrechnungen mit Gaussian94 . . . . .	83
D.2	Bandrechnungen mit LMTO47 . . . . .	83
D.3	Geometrische Daten zu den Strukturen . . . . .	84
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>87</b>
	<b>Danksagungen</b>	<b>91</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Elektronenbeugungsbild von i-AlPdMn in 5zähliger Richtung . . . . .	8
2.2	Ein kleiner Ausschnitt aus dem Tübinger Dreiecksmuster . . . . .	9
2.3	Streifen- und Schnittkonstruktion der Fibonaccikette . . . . .	11
2.4	Verschiebung des Schnittes und lokale Phasonen . . . . .	15
2.5	Die ikosaedrischen Basisvektoren $\mathfrak{S}_i$ . . . . .	16
2.6	Triakontaeder, Rhomboeder und einbeschriebene Tetraeder . . . . .	17
2.7	Der Simpletonvertex . . . . .	18
3.1	Bergmancluster und Mackaycluster . . . . .	21
3.2	Die Dekoration der Rhomboeder mit Bergmanclustern . . . . .	22
3.3	Die Dekoration der Rhomboeder mit Mackayclustern . . . . .	23
3.4	Durchdringungen der Cluster . . . . .	23
3.5	Repräsentative Atompositionen der Klasse $q$ . . . . .	25
3.6	Repräsentative Atompositionen der Klasse $b$ . . . . .	25
4.1	Der randomisierte 3/2-Approximant . . . . .	28
4.2	Häufigkeiten atomarer Abstände in Angström im idealen kubischen 3/2- Approximanten . . . . .	29
4.3	Interne Koordinaten für den idealen 3/2-Approximanten . . . . .	30
4.4	Punktdichten im internen Raum für den idealen und den randomisierten 5/3- Approximanten . . . . .	30
5.1	Die Fenster für $b_0$ -, $b_5$ - und $b_3$ -Punkte sowie die eingeschlossenen leeren Bereiche	34
5.2	Die Fenster für $m_5$ -, $m_3$ - und $m_2$ -Punkte . . . . .	35
5.3	Die aufgebauten Fenster für $a$ -, $b$ - und $q$ -Punktklassen . . . . .	35
5.4	Die endgültigen Fenster für $a$ -, $b$ - und $q$ -Punktklassen . . . . .	36
5.5	Die "Nebel"-Fenster . . . . .	36
5.6	Das "Innenleben" der Fenster für $q$ - und $b$ -Punkte. . . . .	37
5.7	Feinunterteilung der $M_3$ -Bereiche 5, 6 und 7 . . . . .	38
5.8	Die Fenster von Katz und Gratias für $c$ -, $b$ - und $q$ -Punkte . . . . .	40
5.9	Janots Modell: Zentren der atomaren Mackaycluster nach der zweiten Inflation im internen Raum, Klassen $q$ , $a$ , $b$ und $c$ . . . . .	41
5.10	Der unvollständige Bergmancluster um $c$ -Punkte . . . . .	42
6.1	Multiplizitäten der Eigenwerte von Bergman-Graphen: die Eigenwerte entspre- chen <i>negativen</i> Energien . . . . .	46
6.2	Eigenwerte von Mackay-Graphen . . . . .	47
7.1	Die Einbettung der Cluster in eine kubischen Zelle . . . . .	50
7.2	DOS für die Ikosaedercluster Al <sub>13</sub> und Al <sub>12</sub> Pd . . . . .	51
7.3	LMTO-DOS für Al-Cu-Cluster . . . . .	52

7.4	LMTO-DOS für verschiedene Bergmancluster . . . . .	53
7.5	LMTO-DOS für den Mackaycluster $\text{Al}_{18}\text{Cu}_9\text{Fe}_2$ . . . . .	54
7.6	$\text{Al}_{43}$ -Mackaycluster . . . . .	55
7.7	LMTO-DOS für $\omega$ - $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ . . . . .	56
7.8	LMTO-DOS für den kubischen Approximanten $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$ . . . . .	57
7.9	LMTO-DOS für den kubischen Approximanten $\text{Al}_{88}\text{Pd}_{28}\text{Mn}_{12}$ . . . . .	59
7.10	Die Simpletonzelle . . . . .	60
7.11	LMTO-DOS für die Simpletonzelle $\text{Al}_{39}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_7$ . . . . .	60

# Tabellenverzeichnis

5.1	Die Fenster der verschiedenen Punkttypen . . . . .	34
5.2	Gewichtete Volumina der Unterbereiche . . . . .	39
5.3	Höhere Clusterschalen . . . . .	42
7.1	Die Bindungsenergien freier Cluster in eV/Atom . . . . .	58
7.2	LMTO-Bindungsenergien in eV/Atom . . . . .	58
D.1	Energien freier Atome, berechnet mit Gaussian94 und LMTO . . . . .	84
D.2	Z-Matrix des Bergmanclusters . . . . .	84
D.3	Modellstrukturen der LMTO-Rechnungen . . . . .	85



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Einleitung

In ihrer Geschichte hat die Mathematik der Physik immer wieder mit Konzepten vorgegriffen, die zunächst in der Natur noch auf ihre Entdeckung warteten. Ein schönes Beispiel hierfür sind die geometrischen Strukturen, die heute zur Strukturbeschreibung von Quasikristallen dienen. Johannes Kepler behandelte in seiner “Weltharmonie” die lückenlose Überdeckung eines Raumes durch Flächenstücke, ein Konzept, das heute Tiling (zu deutsch: Parkettierung) genannt wird: als Verallgemeinerungen der periodischen Zellkomplexe, mit denen gewöhnliche Kristalle beschrieben werden, lassen die Tilings nichtkristallographische Punktsymmetriegruppen zu und eignen sich damit zur Beschreibung von Quasikristallen. Im II. Buch der “Weltharmonie” zeigt Kepler bereits ein fünfzähliges Muster, das bei geeigneter Fortsetzung die ganze Ebene füllen soll - leider ohne Beweis. “Structura est laboriosissima et artificiosissima” (“Die Struktur ist höchst mühsam und kunstreich”), bemerkt er dazu.

Bis zur Entdeckung der Quasikristalle war es jedoch noch ein langer Weg: 1974 fand Penrose [Pen74] die erste fünfzählige Überdeckung der Ebene mit zwei Prototiles (Sorten gleichgeformter Tiles), und erst 1984 veröffentlichten Kramer und Neri [Kra84] eine ikosaedrische Raumfüllung mit zwei Prototiles. Wenige Monate später - man sieht oft nur, worauf man vorbereitet ist - entdeckten unabhängig voneinander und beinahe gleichzeitig D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias und J. W. Cahn [She84] sowie T. Ishimasa, H. Nissen und Y. Fukano [Ish85] Metallegierungen, deren Beugungsbilder ikosaedrische, also nichtkristallographische Symmetrie und scharfen Bragg-Reflexe aufwiesen, die ersten bekannten Quasikristalle. Seit 1987 sind “perfekte” ikosaedrische Quasikristalle bekannt, bei denen die Schärfe der Braggreflexe in der Größenordnung der besten erreichbaren Instrumentenauflösung liegt.

Der Begriff “quasikristallin” wird im Moment nicht einheitlich verwendet: als Kriterium gilt allgemein ein Beugungsbild mit dominanten Braggreflexen, zu deren Indizierung mehr als 3 ganzzahlige Indizes nötig sind. Zur Unterscheidung von inkommensurablen Phasen wird häufig zusätzlich eine nichtkristallographische Symmetrie des Beugungsbildes gefordert. Mittlerweile sind viele quasikristalline Phasen bekannt: in der Regel handelt es sich dabei um binäre oder ternäre intermetallische Verbindungen, teilweise mit geringen - unter Umständen noch unbekanntem - nichtmetallischen Beimengungen. Die quasikristalline Ordnung kann sich in einer, zwei oder drei Raumdimensionen zeigen, in den anderen Richtungen liegt periodische Ordnung vor. Nichtkristallographische Symmetrie äußert sich im Beugungsbild, oft auch in der Facettierung von Mikrokristalliten und Löchern. Als lesenswerte Einführung in das Thema ist das Buch “Quasicrystals - a primer” von C. Janot [Janot] sehr zu empfehlen.

## 1.2 Überblick über die Arbeit

Diese Arbeit behandelt die perfekten ikosaedrischen Phasen i-AlCuFe (siehe[Cor91]) und i-AlPdMn (siehe [Bou92]) im Hinblick auf ihre geometrische und chemische Ordnung sowie die elektronische Struktur. Die Arbeit besteht dementsprechend aus zwei beinahe unabhängigen Teilen: einem “geometrischen” Teil über das Strukturmodell von V. Elser [Els96] und einem “physikalischen” Teil über Eigenschaften des Elektronensystems in dieser Struktur.

In den geometrischen Untersuchungen der ersten Kapitel werden drei recht unterschiedliche, aber äquivalente Beschreibungsweisen verwendet und in Beziehung gesetzt: Elser selbst formuliert sein Modell als ein Netzwerk atomarer Cluster. Man kann die gleiche Struktur aber auch durch atomare Dekoration der zwei Sorten von Tiles gewinnen, und schließlich läßt sich die Struktur im Rahmen des “cut-and project”-Formalismus durch Fenster im internen Raum darstellen. Ergebnis des ersten Teils der Arbeit sind Beziehungen zwischen diesen Darstellungsformen, aus denen weitere strukturelle Eigenschaften des Modells und Verbindungen zu Modellen anderer Autoren hergeleitet werden.

Der zweite Teil verwendet das Strukturmodell weiter, um mit numerischen Methoden die Elektronenzustände zu behandeln. Da bei Quasikristallen keine Periodizität vorliegt, muß man sich hierzu auf endliche repräsentative Ausschnitte aus der Struktur beschränken und mit der beschränkten Rechenkapazität haushalten: man kann mit einfachen Tight-binding-Methoden an großen Systemen die Auswirkungen der *quasiperiodischen* Ordnung oder mit genaueren ab-initio-Methoden an kleinen Systemen die Auswirkungen der *lokalen* Ordnung studieren. Ich habe den zweiten Weg beschritten, mich auf Metallatomcluster und periodische Approximanten beschränkt und versucht, für diese Systeme realistische elektronische Zustandsdichten zu berechnen, um Hinweise auf den Einfluß der geometrischen Struktur auf Transporteigenschaften und Stabilität dieser Materialien zu gewinnen.

## 1.3 Zum Inhalt der Kapitel

- Kapitel 2 bietet eine Zusammenfassung mathematischer Konzepte zur Beschreibung quasiperiodischer Strukturen: anstelle der periodisch angeordneten Zellen bei Kristallen betrachtet man hier nichtperiodische Tilings und Streifenprojektionsmengen. Für grundlegende Beweise bietet sich eine kompakte Beschreibung mit Hilfe höherdimensionaler periodischer Strukturen an. Es wird gezeigt, daß dieser Formalismus auch praktische Vorzüge bietet, besonders bei der Deutung von Diffraktionsbildern. Außerdem werden als Vorbereitung auf die folgenden Kapitel Notationen und Objekte der ikosaedrischen Geometrie eingeführt.
- In Kapitel 3 wird V. Elsers Strukturmodell für die ikosaedrischen quasikristallinen Phasen i-AlCuFe und i-AlPdMn vorgestellt. Die Hauptunterschiede zu den Modellen anderer Autoren sind die Verwendung eines Random Tilings und die stochastische Anordnung gewisser Atome. In ihrer lokalen Ordnung sind sich die verschiedenen Vorschläge jedoch sehr ähnlich, wie in Kapitel 5 gezeigt wird.
- In Kapitel 4 wird ein Algorithmus zur atomaren Dekoration vorgegebener Random-Tiling-Approximanten vorgestellt.
- Kapitel 5 ist der zentrale Abschnitt des geometrischen Teiles der Arbeit: die Strukturen aus Elsers Modell werden als Streifenprojektionsmengen aufgefaßt, und es werden die dazugehörigen Fenster konstruiert und zur Dekoration der Tiles in Beziehung gesetzt.

Durch den Vergleich erhalten auch die Konkurrenzmodelle eine genauere Deutung im physikalischen Raum. Außerdem wird gezeigt, daß die Struktur große schalenförmige Untereinheiten enthält.

- In Kapitel 6 beginnt der physikalische Teil mit grundsätzlichen Vorüberlegungen zu den numerischen Rechnungen: in einem stark vereinfachten Tight-Binding-Modell wird der Einfluß ikosaedersymmetrischer Molekültopologien auf das Einteilchen-Energiespektrum untersucht. Der letzte Abschnitt behandelt in einem komplementären Zugang die Aufspaltung der Einteilchenenergien in einem ikosaedersymmetrischen Clusterpotential.
- In Kapitel 7 werden die Ergebnisse von numerischen Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionalnäherung vorgestellt: die Einelektronenspektren freier Metallcluster und elektronische Zustandsdichten periodischer Quasikristall-Approximanten.
- Kapitel 8 faßt die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.
- Der Anhang enthält Einzelheiten, die den “Gang der Handlung” hemmen würden: in Anhang A sind Ergänzungen zur Ikosaedergeometrie und Koordinatendarstellungen verschiedener Objekte aufgeführt. Anhang B bietet einen Überblick über verschiedene Vorschläge zur chemischen Ordnung in AlCuFe und AlPdMn und gibt damit einen Eindruck von den unsicheren Voraussetzungen, die in die Berechnungen elektronischer Zustandsdichten eingehen. In Anhang C wird ein Überblick über die rechnerische Behandlung von Elektronensystemen mit Hilfe von Dichtefunktionalmethoden gegeben und insbesondere in aller Kürze die für diese Arbeit verwendete LMTO-Methode vorgestellt. Anhang D enthält Details zu den numerischen Rechnungen.



## Kapitel 2

# Zur Geometrie von Quasikristallen

Die Beobachtungen an Quasikristallen führen auf Erweiterungen traditioneller kristallographischer Konzepte. Zur mathematischen Beschreibung von Quasikristallen können *quasiperiodische diskrete Strukturen* dienen, insbesondere *Tilings* und *Streifenprojektionsmengen*. Zu ihrer Beschreibung werden weitere *interne* Raumdimensionen zu Hilfe genommen, wie in Abschnitt 2.3 am Beispiel der eindimensionalen *Fibonaccikette* gezeigt wird. Nach der Verallgemeinerung der Konstruktion auf höhere Dimensionen werden in den folgenden Abschnitten Random Tilings sowie dreidimensionale *ikosaedrische* Tilings behandelt. Zum Schluß des Kapitels folgt eine kurze "Gebrauchsanweisung" zur Strukturaufklärung bei ikosaedrischen Quasikristallen.

### 2.1 Strukturaufklärung

#### 2.1.1 Probenherstellung

Die Herstellung von quasikristallinen Proben erfordert einigen Aufwand, denn der Stabilitätsbereich im Phasendiagramm ist allgemein sehr gering (im Bereich weniger Prozent der Konzentration) und häufig von kleinen Bereichen der *Approximantenphasen* umgeben, die lokal der quasikristallinen Struktur ähneln, aber periodisch geordnet sind. Proben werden meist durch schnelles Abkühlen aus der Schmelze und nachfolgendes Tempern hergestellt. Es bildet sich ein Gemisch aus Mikrokristalliten, deren genaue chemische Zusammensetzung oft nicht nachgewiesen werden kann. Wo das Phasendiagramm es zuläßt, beispielsweise bei i-AlPdMn, kann man große Einkristalle aus der Schmelze ziehen.

#### 2.1.2 Deutung von Beugungsbildern

Ein mächtiges experimentelles Instrument zur Strukturaufklärung sind Beugungsversuche mit Röntgen- und Neutronenstrahlen. Die Beugungsbilder lassen sich im Rahmen der 1. Bornschen Näherung als das Betragsquadrat der Fouriertransformierten eines Streupotentials - oder auch als Fouriertransformierte der entsprechenden Autokorrelationsfunktion - auffassen. Die Angabe von Kernpositionen und Streupotential für Röntgen- oder Neutronenstreuung hängen sehr eng miteinander zusammen, vor allem bei Streuung langsamer Neutronen, bei der jeder Atomkern in guter Näherung einen punktförmigen Streuer darstellt.

Amorphe Stoffe, beispielsweise Flüssigkeiten oder Gläser, zeigen kontinuierliche Beugungsbilder ohne scharfe Reflexe. Dies läßt sich dergestalt deuten, daß die Strukturen keine langreichweitige Ordnung aufweisen.

Bei *Kristallen* dagegen sind scharfe Reflexe, sogenannte *Braggreflexe*, zu sehen, die auf einem Gitter angeordnet sind: man kann ihre Positionen also als ganzzahlige Linearkombinationen von

Abbildung 2.1: Elektronenbeugungsbild von i-ALPdMn in 5zähliger Richtung

drei Basisvektoren beschreiben, und jeder Reflex ist auf diese Weise durch drei ganze Zahlen indiziert. Dies führt unmittelbar auf ein periodisches Potential, das wir durch eine periodischen Anordnung von Kernpositionen deuten. Die periodische Wiederholung findet ihren Ausdruck in einem *Kristallgitter*, das die Elemente der Translationsgruppe wiedergibt, und einer *Elementarzelle*, die bei Anwendung dieser Symmetriegruppe den gesamten Raum füllt. Haben wir eine Potentialfunktion oder eine Kernanordnung auf der Elementarzelle gewählt, so entstehen das Potential und die Kernpositionen für die gesamte, unendlich ausgedehnte Struktur durch Anwendung der Translationsgruppe. Unkorrelierte Leerstellen führen zur Verminderung der Reflexintensität und zu einem homogenen Hintergrund. Eine unkorrelierte Verrückung von Atomen kann zusätzlich die Reflexe verbreitern.

Bei Quasikristallen weist das Beugungsbild ebenfalls Braggreflexe auf, die allerdings *nicht* auf einem Gitter liegen. Dies erkennt man häufig direkt an der nichtkristallographischen Symmetrie: es tauchen Drehachsen der Zähligkeiten 5, 8, 10, 12 oder auch die volle Ikosaedergruppe auf. Man kann die Reflexe ebenfalls durch ganze Zahlen indizieren, nur genügen drei Zahlen hier nicht: bei den ikosaedrischen Phasen ist eine Basis aus sechs Vektoren nötig. Diese spannen mit ganzzahligen Koeffizienten einen  $\mathbb{Z}$ -Modul auf, auf dem nach wie vor jeder Punkt eindeutig durch seine sechs Indizes bezeichnet ist. Die Modulpunkte liegen dicht, und die Beugungsbilder zeigen tatsächlich bis an die Grenze des Meßbaren eng beieinanderliegende Braggreflexe. Allerdings liegen jeweils die Reflexe, die eine vorgegebene Intensität übersteigen, diskret. Die Frage ist nun: wie sehen Strukturen aus, die derartige Beugungsbilder zeigen? Es sei gleich angemerkt, daß für die hier betrachteten i-Phasen zwei mögliche Strukturvorschläge ausscheiden: Gläser und Verzwilligung von Kristalliten. Beide Modelle können die beobachteten scharfen Reflexe nicht erklären. Man bemüht vielmehr *quasiperiodische* diskrete Strukturen, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

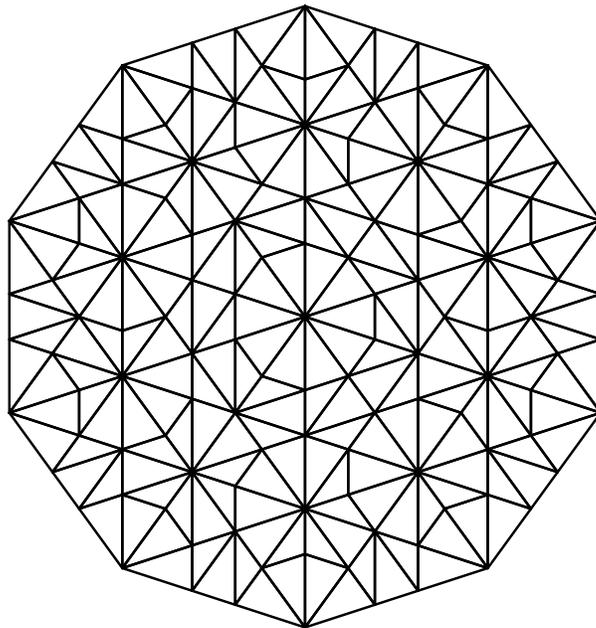


Abbildung 2.2: Ein kleiner Ausschnitt aus dem Tübinger Dreiecksmuster

## 2.2 Mathematische Grundbegriffe

### 2.2.1 Delonemengen und Tilings

Die Struktur von Festkörpern wird idealisiert als eine Menge von Kernpositionen angegeben. Wie das Beispiel der Gläser zeigt, braucht es sich bei Festkörpern weder um stabile Phasen noch um periodische Strukturen zu handeln: Wir wollen nur fordern, daß die Strukturen weder zu kleine Kernabstände (“hardcore condition”) noch zu große Leerräume aufweisen sollen. Diese Voraussetzungen sind in der mathematischen Begriffsbildung der *Delonemenge* wiedergegeben:

**Definition: (Delonemenge)**

Eine Punktmenge  $\Lambda \in \mathbb{R}^n$  ist eine *Delonemenge* genau dann, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1.  $\Lambda$  ist *gleichmäßig diskret*, d.h. es gibt einen Minimalradius  $r$ , sodaß sich in jeder  $r$ -Kugel um einen beliebigen Punkt aus  $\mathbb{R}^n$  höchstens ein Punkt aus  $\Lambda$  befindet.
2.  $\Lambda$  ist *relativ dicht*, d.h. es gibt einen Maximalradius  $R$ , sodaß sich in jeder  $R$ -Kugel um einen beliebigen Punkt aus  $\mathbb{R}^n$  mindestens ein Punkt aus  $\Lambda$  befindet.

Eine Verallgemeinerung der periodischen Anordnung von Elementarzellen stellen Tilings dar:

**Definition(Tiling):**

Ein *Tiling* ist eine Überdeckung eines Raumes durch Mengen, die homöomorph zu Kugeln sind (“Tiles”), ohne Lücken und Überlappungen, abgesehen von den Rändern der Tiles, die eine Menge vom Maße 0 bilden sollen.

Die Tiles können als verallgemeinerte Elementarzellen gelten, von denen es im Allgemeinen mehrere Sorten (“Prototiles”) gibt und die nicht periodisch angeordnet sein müssen. Als Beispiel für ein quasiperiodisches Tiling ist in Abbildung 2.1.2 ein Ausschnitt aus dem zweidimensiona-

len *Tübinger Dreiecksmuster* zu sehen, einem zehnzähligen Tiling aus “goldenen” Dreiecken<sup>1</sup>, das in [Baa90] beschrieben ist.

### 2.2.2 Lokale Isomorphie und lokale Ableitbarkeit

Nun werden zwei Klassifikationskonzepte vorgestellt, die jeweils Beziehungen zwischen Tilings ausdrücken (siehe auch [Baa95]): Zwei Tilings heißen *lokal isomorph*, wenn jeder beliebig große Ausschnitt des einen Tilings irgendwo im anderen zu finden ist und umgekehrt. Die Tilings, die lokal isomorph zu einem gegebenen Tiling sind, bilden dessen *lokale Isomorphieklasse* (LI-Klasse). Für die Beschreibung “wirklicher” Quasikristalle ist es gleichgültig, welchen Vertreter einer LI-Klasse man betrachtet, da bei einer endlichen Ausdehnung der Probe jedes Tiling der LI-Klasse diese Struktur als Ausschnitt enthält.

Eine andere Beziehung zwischen Tilings wird durch die *lokale Ableitbarkeit* beschrieben: Man kann ausgehend von einem Tiling andere Tilings erzeugen, indem man Konfigurationen von Tiles durch andere Tiles oder Konfigurationen ersetzt. Gibt es lokale Regeln, also Ersetzungsvorschriften für gleichmäßig endliche Bereiche, die dies leisten, so heißen diese Tilings *lokal ableitbar* aus dem ersten. Lokale Ableitbarkeit kann dazu verwendet werden, um Beweise von einem Tiling auf ein anderes zu übertragen. Außerdem lassen sich Delonemengen und Tilings lokal auseinander ableiten, was den Wechsel zwischen diesen beiden Konzepten ermöglicht.

### 2.2.3 Verallgemeinerte Symmetrie

Ein wichtige Eigenschaft von Strukturen wie Punktmengen oder Funktionen ist ihre *Punktgruppe*, also die Gruppe der Drehungen und Drehspiegelungen um einen festen Punkt, die die Struktur in sich überführen.

Dieses Konzept wollen wir nun erweitern: Wir sprechen von der *verallgemeinerten Symmetriegruppe* einer Struktur, wenn jeder Ausschnitt aus der Struktur sich nach der Anwendung eines Gruppenelementes und einer geeigneten Verschiebung in der ursprünglichen Struktur wiederfindet, wenn die Struktur also auf eine Struktur derselben LI-Klasse abgebildet wird. Das Tübinger Dreiecksmuster aus Abbildung 2.1.2 besitzt beispielsweise eine zehnzählige verallgemeinerte Drehsymmetrie, ohne eine tatsächliche zehnzählige Drehsymmetrie aufweisen zu müssen.

Ein Quasikristall hat im allgemeinen eine kleinere Punktgruppe als sein Beugungsbild. Die Lauegruppe, die Punktgruppe des Beugungsbildes, gibt vielmehr die Punktgruppe der Paar-korrelationsfunktion der Struktur wieder. Bis auf eventuell die Inversionssymmetrie stimmt diese mit der *verallgemeinerten* Symmetriegruppe der Struktur überein.

### 2.2.4 Quasiperiodizität

Der Begriff der Quasiperiodizität wurde von H. Bohr in [Bohr25] für Funktionen eingeführt. Ich verwende ihn hier folgendermaßen: Eine Struktur in  $n$  Dimensionen heißt *translationsgeordnet* genau dann, wenn ihre Fouriertransformierte eine Summe von  $\delta$ -Spitzen ist, deren Träger ein endlich erzeugter  $\mathbf{Z}$ -Modul ist. Ist der Rang der Modulbasis größer als  $n$ , so heißt die Struktur *quasiperiodisch*.

Dies ist genau der Fall bei den Beugungsbildern von Quasikristallen. Bei der Strukturaufklärung suchen wir also quasiperiodische Delonemengen mit der verallgemeinerten Symmetrie, die der Punktgruppe des Beugungsbildes entspricht.

---

<sup>1</sup>Dies sind gleichschenklige Dreiecke, deren Seitenlängen zueinander im Verhältnis des goldenen Schnittes stehen.

## 2.3 Die Erzeugung quasiperiodischer Strukturen

Nun soll am “Paradebeispiel” der eindimensionalen Fibonaccikette gezeigt werden, wie man quasiperiodische Strukturen aus periodischen Strukturen in höheren Dimensionen gewinnen kann.

### 2.3.1 Die Fibonaccikette

Die Fibonaccikette besteht aus einer bestimmten nichtperiodischen Anordnung zweier verschiedener Objekte, zum Beispiel Buchstaben:

Wir betrachten Wörter  $w$  über dem Alphabet  $\{K, L\}$  (“kurz”, “lang”). Eine Abbildung  $'$  von einem Wort  $w$  auf ein Wort  $w'$  ist definiert durch Anwendung der Ersetzungsregel  $K \rightarrow L, L \rightarrow LK$  auf die einzelnen Buchstaben von  $w$ . Aus dem Anfangswort  $w_1 = L$  entsteht durch wiederholte Anwendung der Regel  $w_{i+1} = w'_i$  (“Inflation”) die Folge

$$L, LK, LKL, LKLLK, LKLLKLLK, LKLLKLLKLLK, \dots$$

Dieselbe Folge läßt sich auch durch Verkettung definieren:  $w_1 = L, w_2 = LK, w_{i+1} = w_i w_{i-1}$ . Die Anzahlen der Buchstaben sind jeweils durch die Fibonaccifolge ( $f_1 = 1, f_2 = 1, f_{i+1} = f_i + f_{i-1}$ ) gegeben. Der Grenzwert der Folge  $w_i$ , die halbseitige *Fibonaccikette*, ist selbstähnlich unter der obigen Ersetzungsregel. Verschiebt man bei jedem Inflationsschritt die Kette in geeigneter Weise nach links, so gelangt man zu einer beidseitigen Fibonaccikette.

### 2.3.2 Die “cut and project” -Methode

Um die Fibonaccikette weiter zu untersuchen, bedient man sich einer weiteren, völlig anderen Konstruktion, des *cut-and-project*-Verfahrens (siehe Abbildung 2.3.2):

Sei  $\mathcal{G} = \mathbb{Z}^2$  das Quadratgitter im  $\mathbb{R}^2$ . Wir betrachten nun eine Zerlegung des  $\mathbb{R}^2$  in zwei or-

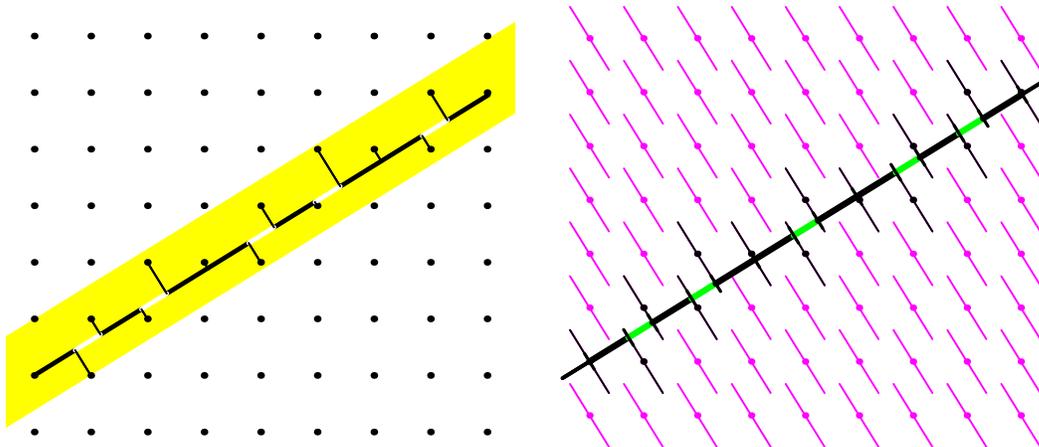


Abbildung 2.3: Streifen- und Schnittkonstruktion der Fibonaccikette

thogonale Unterräume (Geraden)  $\mathbb{E}_{\parallel}$  und  $\mathbb{E}_{\perp}$ :  $\mathbb{E}_{\parallel}$  sei die Gerade durch den Ursprung mit der Steigung  $\frac{1}{\tau}$ . Die Zahl  $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ , der *goldene Schnitt*, ist im Anhang A.1 näher beschrieben. Die Projektoren auf die Unterräume heißen  $\pi_{\parallel}$  und  $\pi_{\perp}$  und bilden das Gitter  $\mathcal{G}$  auf die  $\mathbb{Z}$ -Moduln

$\mathcal{G}_{\parallel}$  und  $\mathcal{G}_{\perp}$  ab. Die Elemente der Moduln sind vom Typ  $1/(\tau\sqrt{3-\tau})\{m+n\tau|m, n \in \mathbb{N}\}$  in  $\mathbb{E}_{\parallel}$  und  $\mathbb{E}_{\perp}$ . Da die Steigung von  $\mathbb{E}_{\parallel}$  eine irrationale Zahl ist, ist die Abbildung  $\pi_{\parallel}$ , *eingeschränkt auf die Gitterpunkte*, eine Bijektion. Dasselbe gilt für  $\pi_{\perp}$ , und damit läßt sich jedem Punkt  $x_{\parallel} \in \mathbb{E}_{\parallel}$ , der zum Modul  $\mathcal{G}_{\parallel}$  gehört - und nur solche werden im folgenden betrachtet - eine "senkrechte" Koordinate  $x_{\perp} = \pi_{\perp}\pi_{\parallel}^{-1}x_{\parallel}$  zuordnen. Diese Abbildung  $\phi = \pi_{\perp}(\pi_{\parallel}|_{\mathcal{G}_{\parallel}})^{-1}$  zwischen  $\mathcal{G}_{\parallel}$  und  $\mathcal{G}_{\perp}$  ist linear, aber überall unstetig.

Wir wollen nun eine Delonemenge erzeugen: Dazu wählen wir einen Streifen der Breite  $\tau/\sqrt{3-\tau}$  und projiziert nur die Punkte, die innerhalb des Streifens liegen.

In der alternativen sogenannten *Schnittkonstruktion* werden *atomare Hyperflächen* an den Punkten des Gitters befestigt, und die Struktur entsteht durch Schnitt des Raumes  $\mathbb{E}_{\parallel}$  mit den Hyperflächen. (Siehe Abbildung 2.3.2). Wenn die atomaren Hyperflächen identisch mit dem gespiegelten Streifendurchmesser sind, sind diese beiden Konstruktionen äquivalent.

Die resultierende Punktmenge, ein einfaches Beispiel und gleichzeitig *das* Paradigma einer *Streifenprojektionsmenge*, hat tatsächlich die Deloneeigenschaft und weist zwei verschieden lange Abstände - im Verhältnis 1 zu  $\tau$  - auf, die nach dem Schema der Fibonaccireihe angeordnet sind.

Festzuhalten ist: die quasiperiodische *Fibonaccireihe* ist durch Projektion eines *periodischen* Gitters höherer Dimension konstruiert worden. Die zusätzliche *interne* Dimension beherbergt das *Fenster* - in diesem Fall einfach die Streifenbreite - das bestimmt, welche Punkte für die Projektion freigegeben sind. Ein äquivalente Konstruktionsmethode derselben Struktur besteht im Schnitt durch eine Menge von gespiegelten Fenstern, die an den hochdimensionalen Gitterpunkten zentriert sind.

## 2.4 Streifenprojektionsmengen

Der Projektionsformalismus soll nun allgemein für Strukturen höherer Dimension formuliert werden. Dazu verwende ich folgende Schreibweise für mathematische Operationen auf Punkt-mengen:

### Definition:

Seien  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  Mengen von Vektoren,  $v$  ein Vektor,  $c$  eine reelle Zahl. Dann seien für den späteren Gebrauch die um  $v$  verschobene Kopie von  $\mathcal{A}$ , die Mengenaddition und die um  $z$  skalierte Menge definiert als

$$\begin{aligned}\mathcal{A} + v &\equiv \{a + v | a \in \mathcal{A}\} \\ \mathcal{A} + \mathcal{B} &\equiv \{a + b | a \in \mathcal{A}, b \in \mathcal{B}\} \\ c\mathcal{A} &\equiv \{ca | a \in \mathcal{A}\}\end{aligned}$$

### 2.4.1 Streifenprojektionsmengen und Fenster

Wir wollen nun das cut-and-project-Verfahren auf höhere Dimensionen verallgemeinern: Seien  $\mathcal{G}$  ein kubisches Gitter im  $\mathbb{R}^n$ ,  $\mathbb{E}_{\parallel}$  und  $\mathbb{E}_{\perp}$  orthogonale Unterräume, die zusammen den  $\mathbb{R}^n$  aufspannen, und  $\pi_{\parallel}$  und  $\pi_{\perp}$  die Projektoren in diese Unterräume:

$$\mathbb{E}_{\parallel} \xleftarrow{\pi_{\parallel}} \mathbb{R}^n \xrightarrow{\pi_{\perp}} \mathbb{E}_{\perp}$$

Die Unterräume seien derart gewählt, daß die Projektoren  $\pi_{\parallel}$  und  $\pi_{\perp}$ , eingeschränkt auf das Gitter  $\mathcal{G}$ , bijektiv und die Bilder von  $\mathcal{G}$  unter den Projektionen,  $\mathcal{G}_{\parallel}$  und  $\mathcal{G}_{\perp}$ , dichte  $\mathbb{Z}$ -Moduln sind.

$$\mathcal{G}_{\parallel} \xleftrightarrow{\pi_{\parallel}} \mathcal{G} \xleftrightarrow{\pi_{\perp}} \mathcal{G}_{\perp}$$

Im Falle eines primitiven Gitters  $\mathcal{G}$  umfassen diese Moduln genau die ganzzahligen Linearkombinationen der jeweiligen Basisvektoren. Die Moduln sind abzählbare Mengen und damit nicht vollständig. Sie sind jedoch dichte Mengen in dem Sinne, daß jede  $\epsilon$ -Kugel um einen Modulpunkt weitere Modulpunkte enthält. Da  $\pi_{\parallel}$  und  $\pi_{\perp}$  bei Einschränkung auf  $\mathcal{G}$  bijektiv sind, läßt sich die Abbildung  $\phi \equiv \pi_{\perp} \circ (\pi_{\parallel}|_{\mathcal{G}_{\parallel}})^{-1}$  von  $\mathcal{G}_{\parallel}$  nach  $\mathcal{G}_{\perp}$  definieren. Die Projektionen eines Gitterpunktes  $x \in \mathcal{G}$  werden jeweils mit  $x_{\parallel}$  und  $x_{\perp}$  bezeichnet. Ich bezeichne die Komponenten von  $x$  als die hochdimensionalen Koordinaten von  $x$ , die Komponenten von  $x_{\parallel}$  als die “parallelen” bzw. “physikalischen” und die Komponenten von  $x_{\perp}$  als die “senkrechten” bzw. “internen” Koordinaten.

Zur Beschreibung von Quasigittern bzw. atomaren Strukturen soll nun der Unterraum  $\mathbb{E}_{\parallel}$  dienen. Die Punkte aus  $\mathcal{G}_{\parallel}$  beschreiben mögliche Vertex- oder Atompositionen. Wir lassen also keine allgemeinen Vektoren aus  $\mathbb{R}^3$  mehr als Atomkoordinaten zu, allerdings läßt sich jeder reelle Vektor beliebig gut durch Modulpunkte approximieren.

Um Delonemengen zu erzeugen, müssen nun aus dem Modul  $\mathcal{G}_{\parallel}$  gewisse Punkte ausgewählt werden. Zu diesem Zwecke verwendet man Mengen im senkrechten Raum  $\mathbb{E}_{\perp}$ , sogenannte *Fenster*.

**Definition (Fenster):**

Eine Menge  $\Omega \subset \mathbb{E}_{\perp}$  heißt *Fenster* genau dann, wenn gilt:

1.  $\Omega$  ist kompakt und nicht leer.
2.  $\Omega = \overline{\Omega^{\circ}}$
3. Das Lebesguemaß des Randes  $\partial\Omega$  ist 0.

**Definition (Streifenprojektionsmenge):**

Sei  $\Omega \subset \mathbb{E}_{\perp}$  ein Fenster. Dann ist die mit  $\Omega$  aus  $\mathcal{G}$  erzeugte *Streifenprojektionsmenge (SPM)* definiert als

$$\mathcal{Q}(\mathcal{G}, \Omega) \equiv \{\pi_{\parallel}(x) | x \in \mathcal{G}, \pi_{\perp}(x) \in \Omega\} \quad (2.1)$$

Diejenigen Modulpunkte, deren senkrechte Koordinaten im Fenster liegen, bilden die SPM. Umgekehrt werden die in  $\mathbb{E}_{\parallel}$  verstreuten Punkte der SPM durch die Abbildung  $\phi$  in eine kompakte Menge in  $\mathbb{E}_{\perp}$  abgebildet. Gleichbedeutend mit “SPM” verwende ich auch die Bezeichnung *Quasigitter*.

Die Punkte mit  $x_{\perp} \in \partial\Omega$  heißen singular, bilden eine Menge vom Maße 0 und werden im folgenden vernachlässigt.

Die Dualisierungsmethode, ein analoges Verfahren zur Erzeugung quasiperiodischer *Tilings* ist in Anhang A.3 geschildert. Die Vertizes eines derart erzeugten Tilings bilden wiederum ein Quasigitter.

## 2.4.2 Beziehungen zwischen den Koordinatenräumen

Die Abbildung  $\phi$  besitzt folgende wichtige Eigenschaften:

- $\phi$  und ebenso  $\phi^{-1}$  sind überall unstetig: Punkte, die im Fenster sehr nahe beisammen liegen, können im physikalischen Raum beliebig weit voneinander entfernt sein.
- Punkte, die im Fenster nahe beisammen liegen, haben im physikalischen Raum im allgemeinen gleiche lokale Umgebungen. Je näher im Fenster, desto größer die übereinstimmende lokale Umgebung.
- Linearität:  $\phi(a_{\parallel} + b_{\parallel}) = \phi(a_{\parallel}) + \phi(b_{\parallel})$

- Mengenoperationen wie Vereinigung, Schnitt oder Komplementbildung kommutieren mit  $\phi$ .
- Relative Volumina von Fenstern sind identisch mit den relativen Häufigkeiten der durch sie erzeugten Punkte. Punktdichten im physikalischen Raum sind für ein primitiv-kubisches Gitter mit hochdimensionaler Gitterkonstante  $A$  gegeben durch  $V_\Omega/A^n$  und lassen sich so elementargeometrisch berechnen. (Beweis siehe [Schlott93])
- Das Quadrat der Fouriertransformierten einer SPM ist ein dichtliegendes Punktspektrum, dessen Intensitäten durch die Fouriertransformierte der charakteristischen Funktion des Fensters gegeben ist. Dies ist in [Hof97] beschrieben.

Ein praktischer Vorteil dieser Beschreibung: Von dreidimensionalen Quasigittern sind nur endliche Ausschnitte darstellbar, und auch diese sind in Abbildungen schlecht zu erkennen. Das Fenster dagegen läßt sich als kompakte Menge gut grafisch darstellen.

### 2.4.3 Das Fenster eines verschobenen Quasigitters

Da die Abbildung  $\phi$  zwischen den aus  $\mathcal{G}$  erzeugten Moduln  $\mathcal{G}_\parallel$  und  $\mathcal{G}_\perp$  linear und bijektiv ist, gilt für eine SPM  $\mathcal{Q}(\mathcal{G}, \Omega)$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(\mathcal{G}, \Omega) + a_\parallel &= \mathcal{Q}(\mathcal{G}', \Omega') & (2.2) \\ \text{mit } \mathcal{G}' &= \mathcal{G} + a \\ \text{und } \Omega' &= \Omega - a_\perp \end{aligned}$$

Die Verschiebung einer SPM äußert sich also in einer Verschiebung des Fensters und, falls  $a$  kein Element von  $\mathcal{G}$  ist, in einer Verschiebung des Gitters.

### 2.4.4 Phasonen und Random Tilings

Eine globale Translation eines Kristallgitters wirkt sich im Beugungsbild lediglich durch globale und in gewöhnlichen Beugungsmethoden “unsichtbare” *Phasenfaktoren* aus, genauer gesagt, durch drei unabhängige Phasen für die drei Raumrichtungen.

In Analogie dazu können wir bei den ikosaedrischen Quasikristallen *sechs* Phasenfaktoren frei wählen. Diese sechs Freiheitsgrade entsprechen im Bilde der Schnittmethode der Wahl eines sechsdimensionalen Aufpunktes für den Schnitt, also drei physikalischen und drei internen, sogenannten phasonischen Freiheitsgraden. Verschiebt man den Schnitt um einen reellen Vektor  $b_\perp \in \mathbb{E}_\perp$ , so werden in  $\mathbb{E}_\parallel$  an manchen Stellen Punkte verschwinden, an anderen neue Punkte auftauchen. Die *closeness condition* ist die Forderung an die Wahl der Fenster, daß das Verschwinden und Auftauchen von Punkten immer gleichzeitig an benachbarten Stellen geschehen soll, sodaß beim Verschieben des Schnittes lediglich *Sprünge* im physikalischen Raum, sogenannte Flips, auftreten. Die Flips sind über weite Strecken miteinander korreliert (siehe Abbildung 2.4.4), und das durch die Verschiebung entstehende Tiling ist lokal isomorph zum ursprünglichen.

In Analogie zu den Phononen, *ortsabhängigen* Translationen eines Gitters, kann man eine ortsabhängige Verbiegung des Schnitttraumes einführen, die zu lokalen, unkorrelierten Flips, sogenannten Phasonenstörungen führt. (siehe Abbildung 2.3.2).

Durch die Durchführung von Phasonenflips lassen sich aus einem idealen Tiling *Random Tilings* gewinnen. Diese sind nicht mehr lokal isomorph zu idealen Tilings. Im Beugungsbild machen sich *beschränkte* Fluktuationen des Schnittes durch einen Debye-Waller-Faktor für die Reflexe und durch diffuse Streuung bemerkbar.

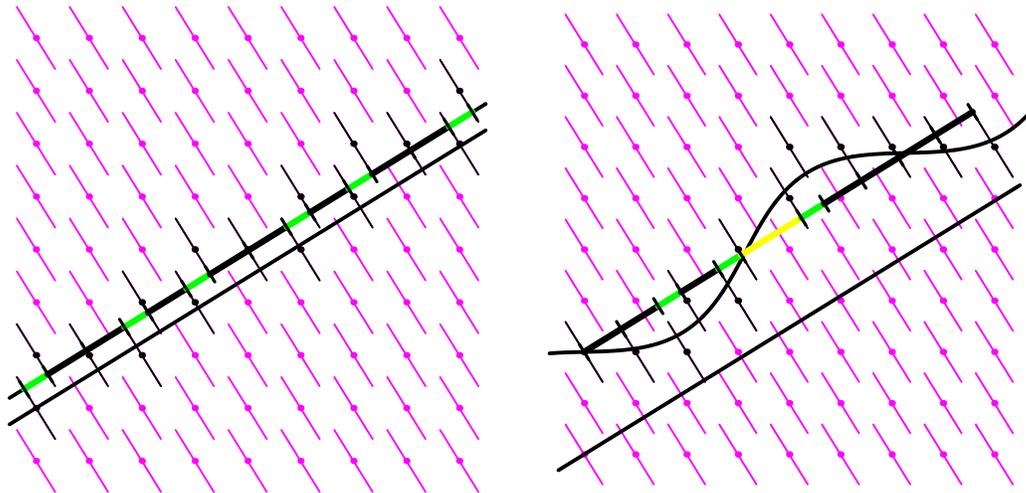


Abbildung 2.4: Verschiebung des Schnittes und lokale Phasonen

Entfernt sich dagegen der Schnitt mit zunehmendem  $x_{\parallel}$  im Mittel linear vom ursprünglichen Schnitt, so verschieben sich die Braggreflexe, und die Symmetrie des Beugungsbildes ändert sich. Im Falle eines geraden Schnittes mit *rationaler* Steigung erhält man als Resultat der phasonischen Störungen einen *periodischen Approximanten*, dessen Beugungsbild ein gewöhnliches Gitter ist. Wird der Schnitt derart gewählt, daß  $\tau$  durch einen genäherten Wert  $f_{n+1}/f_n$  mit aufeinanderfolgenden Fibonaccizahlen  $f_n$  und  $f_{n+1}$  ersetzt wird, spricht man von einem  $f_{n+1}/f_n$ -Approximanten. Mit besserer Annäherung von  $\tau$  durch höhere Fibonaccizahlen wächst die Größe des Approximanten und bildet eine immer bessere Annäherung an die ideale Struktur. Durch die Einführung der Phasonen kommt man zur Betrachtung eines *statistischen Ensembles* von Random Tilings. Die vielen Realisierungsmöglichkeiten führen zu einem Entropiebeitrag. In den Random Tiling Modellen wird angenommen, daß dies der entscheidende Beitrag zur freien Energie  $F = U - TS$  ist, der zu einer Stabilisierung der quasikristallinen Phase führt. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß alle bisher bekannten Quasikristalle *Hochtemperaturphasen* sind.

## 2.5 Ikosaedrische Geometrie

Die quasikristallinen Materialien i-AlCuFe und i-AlPdMn weisen *ikosaedrische* verallgemeinerte Symmetrie auf. Die Ikosaedergruppe  $I_h$ , die Punktgruppe des platonischen Ikosaeders, ist im Anhang A.2 genauer beschrieben. Hier werden, als Werkzeug für die spätere Darstellung von Elser's Strukturmodell, nach allgemeinen Definitionen das Rhomboedertiling und das Tetraedertiling eingeführt.

### 2.5.1 Gitter und Projektoren

Für die Einbettung der Ikosaedergruppe in die hyperoktaedrische Gruppe des  $\mathbb{R}^6$  wählen wir als Basisvektoren sechs unabhängige Ecken des Ikosaeders, wie in Abbildung 2.5 gezeigt. Bezüglich dieser Einbettung der Ikosaedergruppe zerfällt der  $\mathbb{R}^6$  in zwei dreidimensionale invariante Unterräume  $\mathbb{E}_{\parallel}$  und  $\mathbb{E}_{\perp}$ , von denen  $\mathbb{E}_{\parallel}$  als physikalischer Raum gedeutet wird.

Aus der Wahl der Basisvektoren folgen die Projektoren in die Unterräume  $\mathbb{E}_{\parallel}$  und  $\mathbb{E}_{\perp}$ . Bei Einschränkung auf ein kubisches Gitter  $\mathcal{G} \subset \mathbb{R}^6$  sind diese Abbildungen bijektiv, ebenso die

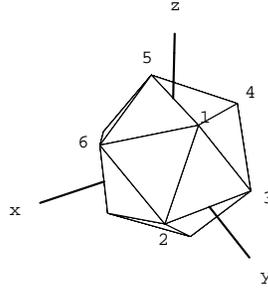
Abbildung 2.5: Die ikosaedrischen Basisvektoren  $\mathfrak{E}_i$ 

Abbildung  $\phi \equiv \pi_{\perp} \circ \pi_{\parallel}^{-1}$  von  $\mathcal{G}_{\parallel}$  nach  $\mathcal{G}_{\perp}$ .

Wir betrachten im folgenden das sechsdimensionale hyperkubisch-raumzentrierte Gitter. Es zerfällt in das Untergitter

$$\mathcal{G}_q \equiv \{(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6) | n_i \in \mathbf{Z}, \sum n_i \text{ gerade}\}$$

und die drei Nebenklassen bezüglich  $\mathcal{G}_q$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_a &\equiv \mathcal{G}_q + \frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, 1) \\ \mathcal{G}_b &\equiv \mathcal{G}_q + (0, 0, 0, 0, 0, 1) \\ \mathcal{G}_c &\equiv \mathcal{G}_q + \frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, -1) \end{aligned}$$

$\mathcal{G}_q$  kann als ‐flächenzentriert‐ mit Kantenlänge 2 gedeutet werden und trägt in anderen Arbeiten die Namen  $D_6$  oder  $2F$ -Gitter. Die Vereinigung von  $\mathcal{G}_q$  und  $\mathcal{G}_b$  ergibt das primitive Gitter mit Kantenlänge 1. Die vier Gitter  $\mathcal{G}_{\alpha}$  werden durch  $\pi_{\parallel}$  ( $\pi_{\perp}$ ) jeweils bijektiv auf einen 2F-Modul  $\mathcal{G}_{\alpha\parallel}$  ( $\mathcal{G}_{\alpha\perp}$ ) abgebildet. Alle vier Moduln besitzen die volle Ikosaedersymmetrie (Punktgruppe  $I_h$ ). Sie haben paarweise verschwindende Schnittmengen. Der Modul  $\mathcal{G}_{q\parallel}$  ist invariant gegenüber Skalierung um  $\tau$ , die anderen drei werden durch  $\tau$ -Skalierung (siehe Anhang A.4) folgendermaßen aufeinander abgebildet:

$$a \rightarrow c, \quad b \rightarrow a, \quad c \rightarrow b$$

$\tau$ -Skalierung im physikalischen Raum wirkt sich im internen Raum als  $-\frac{1}{\tau}$ -Skalierung aus. Die Klassenzugehörigkeit der Summe oder Differenz von Punkten ergibt sich aus der Klassenaddition +:

+	q	a	b	c
q	q	a	b	c
a	a	q	c	b
b	b	c	q	a
c	c	b	a	q

Um die ikosaedrischen F-Phasen-Quasikristalle zu modellieren, werden wir, von einem Untergitter ausgehend, Fenster für drei der Untergitter konstruieren. Die Struktur ergibt sich dann als Vereinigung der drei mit diesen Fenstern erzeugten Unterquasigitter

### 2.5.2 Die kanonischen Abstände ⑤, ③ und ②

Im folgenden werden häufig die Bezeichnungen ⑤, ③ und ② für bestimmte “kanonische” Vektoren in den Hauptsymmetrierichtungen der ikosaedriscen Geometrie verwendet. Die ⑤<sub>i</sub> sind die Bilder der hochdimensionalen Basisvektoren, die unter den Projektionen auf die Ecken des kanonischen Ikosaeders abgebildet werden. Dies sind in den betrachteten Strukturen fünfzählige verallgemeinerte Symmetrieachsen. Die ③<sub>i</sub> und ②<sub>i</sub> sind Linearkombinationen der ⑤<sub>i</sub>, die in dreizählige beziehungsweise zweizählige Richtungen zeigen und ungefähr die gleiche Länge wie ⑤ haben. Diese Vektoren treten (auch um  $\tau$  oder  $\tau^{-1}$  skaliert) als Kanten bzw. Abstände in den kanonischen Tilings  $\mathcal{T}^{*(2F)}$  und  $\mathcal{T}^{(2F)}$  auf. Genaue Daten für Repräsentanten finden sich in Anhang A.4. Die Orbits der ⑤<sub>i</sub>, ③<sub>i</sub> und ②<sub>i</sub> unter der Ikosaedergruppe, werden hier mit  $\mathcal{A}_5$ ,  $\mathcal{A}_3$  und  $\mathcal{A}_2$  bezeichnet.

### 2.5.3 Die Fenster für Punktcluster auf ikosaedriscen Tilings

In einfachen Modellen für Quasikristalle nimmt man an, daß die Atome sich auf den Vertices eines Tilings befinden. In den folgenden Kapiteln wird ein Modell behandelt, in dem *Cluster von Atomen* ein  $D_6$ -Gitter, also die Vertices eines  $T^{*(2F)}$ -Tilings besetzen. Ausgehend vom Fenster für die Vertices und der Gestalt des Clusters soll das Fenster für die Atompositionen bestimmt werden. Dazu dient folgender Satz:

Falls  $\mathcal{G}_\alpha$  eines der  $D_6$ -Gitter  $\mathcal{G}_a$ ,  $\mathcal{G}_b$ ,  $\mathcal{G}_c$  oder  $\mathcal{G}_q$  ist und  $\mathcal{A}_\parallel = (a_1, \dots, a_n)$  eine Menge von Parallelraumvektoren, die der Klasse  $\beta$  angehören, so gilt:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(\mathcal{G}_\alpha, \Omega) + \mathcal{A}_\parallel &= \mathcal{Q}(\mathcal{G}', \Omega') & (2.3) \\ \text{mit } \mathcal{G}' &= \mathcal{G}_{\alpha+\beta} \\ \text{und } \Omega' &= \Omega - \mathcal{A}_\perp \end{aligned}$$

Wird also jeder Punkt eines Quasigitters durch eine Menge von Punkten ersetzt, so ergibt sich das Fenster des neuen Quasigitters als Vereinigung verschobener Kopien des ursprünglichen Fensters. In Kapitel 5 werden wir ikosaedersymmetrische Clusterschalen betrachten. Die Angabe eines einzigen repräsentativen Verschiebungsvektors (Zentralatom-Clusteratom) genügt dabei, um das Fenster des entstehenden Quasigitters zu charakterisieren.

### 2.5.4 Rhomboedertiling und Tetraedertiling

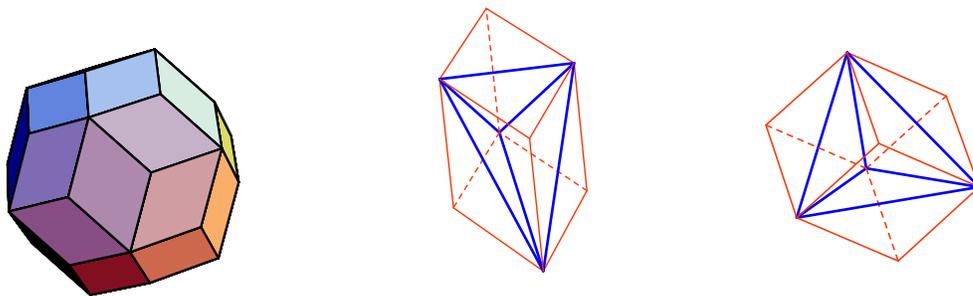


Abbildung 2.6: Triakontaeder, Rhomboeder und einbeschriebene Tetraeder

Mit der im Anhang A.3 beschriebene cut-and-project-Methode und den obigen Projektoren lassen sich aus den obigen Gitter verschiedene “kanonische” ikosaedriscen Tilings gewinnen:

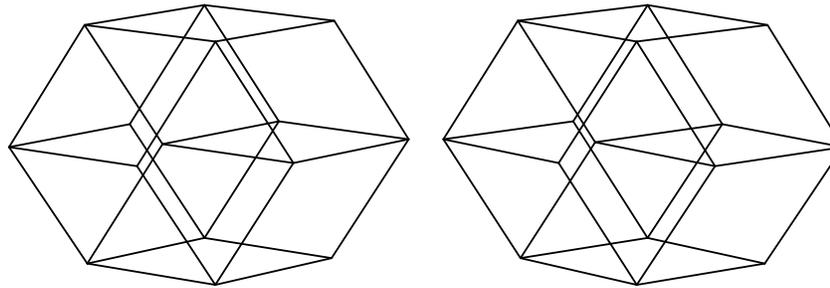


Abbildung 2.7: Der Simpletonvertex

Bei Verwendung des primitiven Gitters  $\mathcal{G}_q \cup \mathcal{G}_b$  ergibt sich das *Rhomboedertiling* [Kra84]. Das Fenster für die Vertizes ist der schon von Kepler beschriebene rhombische Triakontaeder (siehe Abbildung 2.6, links), die Projektion der sechsdimensionalen Einheitszelle nach  $\mathbb{E}_\perp$ .

Er besitzt zweizählige Flächen sowie drei- und fünfzählige Ecken mit Zentralabständen  $\frac{\tau^2}{2}\textcircled{2}$ ,  $\tau\textcircled{3}$ ,  $\tau\textcircled{5}$ . Die Kantenlänge beträgt  $\textcircled{5}$ , das Volumen  $30\tau^3 K$ . Das Rhomboedertiling besteht aus zwei Prototiles, einem spitzen (prolaten) und einem flachen (oblaten) Rhomboeder, abgekürzt PR und OR, die in Abbildung 2.6, Mitte und rechts, zu sehen sind. Ihre Flächen sind Rauten mit Kantenlänge  $\textcircled{5}$  und dem spitzen Winkel  $\arccos(\tau/(2 + \tau)) \approx 63.4349$ , die Volumina betragen  $3\tau^2 K$  (PR) und  $3\tau K$  (OR) mit  $K = \textcircled{2}^3/12$ . Die Vertexkonfigurationen des idealen Tilings und ihre Häufigkeiten sind in [Baa89] beschrieben. Das Tiling ist in einem gewissen Sinn besonders unperiodisch, es kommt nämlich nie vor, daß zwei gleiche Rhomboeder parallel aneinandergrenzen. Eine besonders häufige Vertexkonfiguration, der sogenannte Simpletonvertex aus zwei PR und zwei OR, ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Durch Spiegelung läßt sich ein Flip erzeugen, der zur Randomisierung eines idealen Tilings dienen kann. Die Random Tilings können parallel angrenzende Rhomboeder enthalten, besitzen aber (bis auf einige Tilings, die im Ensemble eine Menge vom Maße 0 umfassen) immer noch scharfe Bragg-Reflexe im Beugungsbild.

Verwendet man dagegen das Gitter  $\mathcal{G}_q$ , so erhält man durch Projektion der Voronoibegrenzungen  $P$  das Tiling  $\mathcal{T}^{(2F)}$ , welches für diese Arbeit keine Rolle spielt, und durch Projektion der dazu dualen Delonebegrenzungen  $P^*$  das *Tetraedertiling*  $\mathcal{T}^{*(2F)}$  (siehe [Kra91] sowie Anhang A). Das Tetraedertiling  $\mathcal{T}^{*(2F)}$  wird, wie das Rhomboedertiling, durch den Triakontaeder codiert. Seine Prototiles sind sechs verschiedene Tetraeder mit Kanten in zweizähligen Richtungen, kurzen der Länge  $\textcircled{2}$  und langen der Länge  $\tau\textcircled{2}$ . Als Seitenflächen ergeben sich gleichseitige und “goldene” Dreiecke. Die Vertizes des Tetraedertilings sind genau die geraden Vertizes des Rhomboedertilings, das heißt, die Vertizes mit gerader Summe der sechsdimensionalen Koordinaten. Die Kanten der Tetraeder sind damit jeweils kurze oder lange Flächendiagonalen von Rhomboedern. Das Rhomboedertiling ist aus dem Tetraedertiling *lokal ableitbar*, zur lokalen Ableitbarkeit in umgekehrter Richtung fehlt lokal die Information, welche Vertizes gerade und welche ungerade sind.

Eine besondere Eigenschaft des  $\mathcal{T}^{*(2F)}$ -Tilings ist die *Zerschneidbarkeit* (siehe [Kra91]): es gibt Ebenen besonders hoher Vertexdichte senkrecht zu fünfzähligen Richtungen, die vollständig von Tetraederflächen ausgefüllt sind. Diese bilden in diesen Ebenen ein Tübinger Dreiecksmuster (siehe Abschnitt 2.1.2). die Ebenen treten wiederum in der Abfolge einer Fibonaccifolge auf (siehe [Kra92]). Der größte Teil aller Vertizes liegt in solchen Ebenen.

### 2.5.5 Strukturaufklärung bei ikosaedriscen Phasen

Nun wird die genaue Vorgehensweise bei der Strukturaufklärung ikosaedriscer Phasen geschildert. Bei der Interpretation der Streudaten macht man starken Gebrauch vom Projektionsformalismus. Man geht davon aus, daß die mittlere Struktur sich als Streifenprojektionsmenge auffassen läßt. Aus den Intensitäten der gemessenen Reflexe läßt sich auf das hochdimensionale Gitter und auf die grobe Gestalt der Fenster im internen Raum schließen. Man muß sich vergegenwärtigen, daß man es nun mit vier Räumen zu tun hat, jeweils einem direkten ( $\vec{x}$ ) und einem reziproken ( $\vec{q}$ ) sowie einem physikalischen ( $\parallel$ ) und einem internen ( $\perp$ ).

$$\begin{array}{ccc}
 & \text{Fouriertransformation} & \\
 \text{Atome } \vec{x}_{\parallel} & \longleftrightarrow & \text{Reflexe } \vec{q}_{\parallel} \\
 \phi \updownarrow \phi^{-1} & & \phi \updownarrow \phi^{-1} \\
 \text{Fenster } \vec{x}_{\perp} & \longleftrightarrow & \text{umindizierte Reflexe } \vec{q}_{\perp}
 \end{array}$$

Das Verfahren ist für ikosaedrische Quasikristalle in [Cor91] und [Bou92] ausführlich beschrieben. Ich skizziere kurz den Weg:

Die Reflexe werden zunächst, wie auch bei Kristallen üblich, durch ganze Zahlen indiziert, jedoch in der Form  $\vec{q}_{\parallel} = \sqrt{2}s/A(h + h'\tau, k + k'\tau, l + l'\tau)$  mit 6 Indizes. Der Vorfaktor ergibt die sechsdimensionale Gitterkonstante A, das Fehlen von Reflexen (Auswahlregeln für die Indizes) zeigt die Art des sechsdimensionalen Gitters: bis jetzt ist man im Experiment auf primitive und flächenzentrierte Gitter gestoßen.

Durch die Abbildung  $\phi$  erhält man zu jedem Reflex  $\vec{q}_{\parallel}$  die entsprechenden Koordinaten  $\vec{q}_{\perp}$  im internen Raum. Die Reflexintensität ist eine einfache Funktion  $I(\vec{q}_{\perp})$  des internen Wellenzahlvektors, und zwar das Quadrat der Fouriertransformierten der charakteristischen Funktion des Fensters. Da nur die Intensität, nicht aber die Phase der Reflexamplituden bekannt ist, hat man das gleiche Problem wie bei Kristallen: die Fourierrücktransformierte der Intensität ergibt nicht die Struktur im Ortsraum, (z.B. die Atompositionen), sondern die Autokorrelationsfunktion, die die Häufigkeitsverteilung von Atomabständen in der Struktur beschreibt. Entsprechend muß man hier durch eine Pattersonanalyse die Form der Fenster aus ihrer Autokorrelationsfunktion bestimmen.

Im Experiment kann man von den theoretisch unendlich vielen Reflexen nur endlich viele auswerten: die restlichen verschwinden wegen kleiner Intensität im stochastischen Untergrund oder liegen zu dicht beieinander und können nicht aufgelöst werden. Da aber zur Beschreibung eines Fensters unendlich viele Parameter nötig sind, liegt ein *schlecht gestelltes* Problem vor: die möglichen Fensterformen müssen durch zusätzliche Annahmen eingeschränkt werden. Die Reflexe niedriger Ordnungen (also kleiner  $\vec{q}_{\perp}$ , also meist hoher Intensität) liefern allerdings gute Angaben über die Fenstervolumina. Wenn die Fenster keine Löcher im Inneren besitzen, sind damit im Falle von i-AlCuFe und i-AlPdMn ca. 90% der Atompositionen sicher bestimmt, der Rest hängt von den Außenbereichen des Fensters ab.

Stochastische lokale Störungen der quasikristallinen Ordnung machen sich nicht durch eine Verbreiterung der Reflexe, sondern durch einen diffusen Streuhintergrund und durch verminderte Reflexintensitäten (Beschreibung durch phononische bzw. phasonische Debye-Waller-Faktoren) bemerkbar.

Die "perfekten" Phasen i-AlCuFe und i-AlPdMn zeichnen sich durch eine Schärfe der Reflexe in der Größenordnung des bestmöglichen experimentellen Auflösungsvermögens aus und sind daher besonders geeignet für Experimente, aber auch theoretisch interessant wegen der hohen Reichweite der quasikristallinen Ordnung.

Experimentell findet man in diesen Fällen ein flächenzentriertes sechsdimensionales Gitter, was zur Bezeichnung "F-Phasen" geführt hat, und außerdem verschiedene  $I(\vec{q}_{\perp})$ -Abhängigkeiten

für verschiedene Untergitter (Auswahlregeln für Indizes), also eine Überstruktur. Man hat es bei den verschiedenen Punktklassen mit drei verschiedenen Fenstern sowie einem leeren Fenster zu tun.

# Kapitel 3

## Elsers Strukturmodell

In diesem Kapitel wird V. Elser's Strukturmodell (siehe [Els96]) für die perfekten ikosaedrischen F-Phasen-Quasikristalle i-AlCuFe und i-AlPdMn vorgestellt. Die atomare Struktur beruht auf der "Dekoration" der Vertices eines Random-Rhomboedertilings mit atomaren *Bergmanclustern*. Durch das zugrundeliegende Random Tiling und durch Freiheiten beim Setzen zusätzlicher Atome ergibt sich eine Vielzahl möglicher Strukturen, die zusammen als statistisches Ensemble zu betrachten sind. Ich behandle in diesem Kapitel nur die *geometrische* Anordnung der Atome. Elser's Vorschläge zur chemischen Ordnung werden im Zusammenhang mit Modellen anderer Autoren im Anhang B vorgestellt. Auch die Cluster sind an diesem Punkt als rein geometrische Gebilde zu verstehen. Die stärkere Deutung als energetisch stabile Einheiten wird erst in den späteren Kapiteln geprüft. Im letzten Abschnitt wird Elser's Modell zu einem Dekorationsmodell umformuliert.

### 3.1 Bergmancluster und Mackaycluster...

Zwei Sorten von atomaren Clustern werden in Elser's Modell betrachtet, der Bergmancluster und der Pseudomackaycluster, hier kurz Mackaycluster genannt. Sie sind in Abbildung 3.1 zu sehen. Der Bergmancluster besteht aus einem Zentralatom (dieser "Typ" von Position wird hier

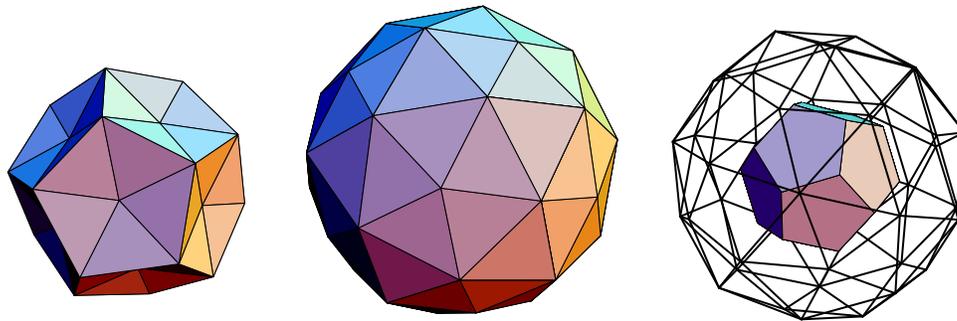


Abbildung 3.1: Bergmancluster und Mackaycluster

kurz  $b_0$  genannt), einer inneren Schale aus 12 Atomen auf den Ecken eines Ikosaeders ( $b_5$ ), also vom Zentralatom aus in den 5-zähligen Richtungen, und einer äußeren Schale aus 20 Atomen auf den Ecken eines Dodekaeders ( $b_3$ ), also in den 3-zähligen Richtungen. Er besitzt somit die volle Ikosaedersymmetrie.

Der Mackaycluster besteht aus einem Zentralatom ( $m_0$ ), einer inneren Schale aus 20 Positionen in den 3-zähligen Richtungen ( $m_3$ ) (siehe Abbildung 3.1, rechts) und einer äußeren Schale aus

30 Atomen in 2-zähligen Richtungen ( $m_2$ ) sowie 12 Atomen in 5-zähligen Richtungen ( $m_5$ ). Die atomaren Abstände  $\frac{1}{\tau} \textcircled{5}$ ,  $\frac{1}{\tau} \textcircled{3}$ ,  $\frac{1}{\tau} \textcircled{2}$  werden von Elser als Bindungen zwischen Atomen interpretiert. Alle kürzeren Abstände gelten als unphysikalisch und sind "verboten": diese Bedingung wird häufig als *hard core condition* bezeichnet.

Von den 12  $m_3$ -Positionen lassen sich bei Einhaltung dieser Mindestabstände höchstens 8 tatsächlich besetzen. Elser schreibt das Setzen von genau 7  $m_3$  Atomen pro Mackaycluster vor: dafür gibt 320 Möglichkeiten. Die Auswahl der  $m_3$ -Positionen bricht die Ikosaedersymmetrie des Clusters.

### 3.2 ...auf einem Tiling

Das Gerüst der Strukturen von i-AlCuFe und i-AlPdMn ist in Elsers Modell ein Netzwerk aus Bergmanclustern, die mit ihren Nachbarn durch gemeinsame Kanten verbunden sind. Das Netzwerk muß ein Beugungsbild mit ikosaedrischer Symmetrie und scharfen Braggreflexen besitzen. Es liegt daher nahe, die Cluster auf Vertizes eines ikosaedrischen Tilings zu setzen. Hier und im folgenden wird davon ausgegangen, daß die Cluster mit ihren Symmetrierichtungen entsprechend den globalen Symmetrierichtungen des Tilings ausgerichtet sind. Tatsächlich werden die ungeraden Vertizes eines  $\tau$ -skalierten Rhomboedertilings - oder anders ausgedrückt: alle Vertizes eines  $\tau$ -skalierten Tetraedertilings - mit Bergmanclustern besetzt. Die Anordnung der Cluster auf einzelnen Rhomboedern ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Man beachte, wie benachbarte Bergmancluster durch je zwei gemeinsame  $b_3$ -Atome (" $b_{3K}$ ") verbunden sind. Die

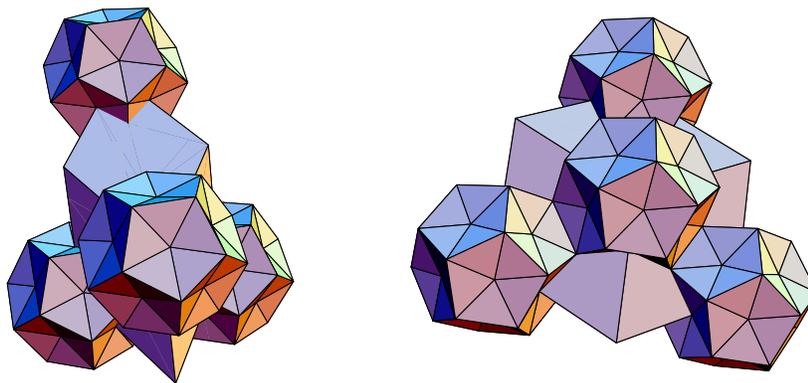


Abbildung 3.2: Die Dekoration der Rhomboeder mit Bergmanclustern

Anordnung der Bergmancluster nennt Elser die *Primärstruktur*. Wenn man die Cluster auf einem Random Tiling verteilt, ist bereits in ihr Unordnung enthalten.

Die *Sekundärstruktur* ergibt sich beim Einfügen weiterer Atome. Durch das Setzen der Bergmancluster sind von alleine an allen geraden Vertizes unvollständige Mackaycluster entstanden, die in Abbildung 3.2 als rundliche Leerräume erscheinen. Es fehlen jedoch noch einige  $m_2$ - und  $m_5$ -Punkte sowie alle  $m_0$ - und  $m_3$ -Punkte der Mackaycluster. Elser ergänzt das Netzwerk der Bergmancluster genau um diese fehlenden Atome.

Hier gibt es Freiheit bei der Wahl der  $m_3$ -Positionen in jedem Cluster und bei der Wahl der  $m_2$ - "Splitpositionen" zwischen benachbarten Clustern. Die Auswahl dieser Atompositionen heißt Sekundärstruktur. Es entsteht weiterhin eine zweite Sorte von Mackayclustern, die an den sogenannten P-Punkten im Inneren des PR zentriert sind. Die Lagen der verschiedenen Cluster in Bezug auf die Tiles ist in Abbildung 3.3 zu erkennen.

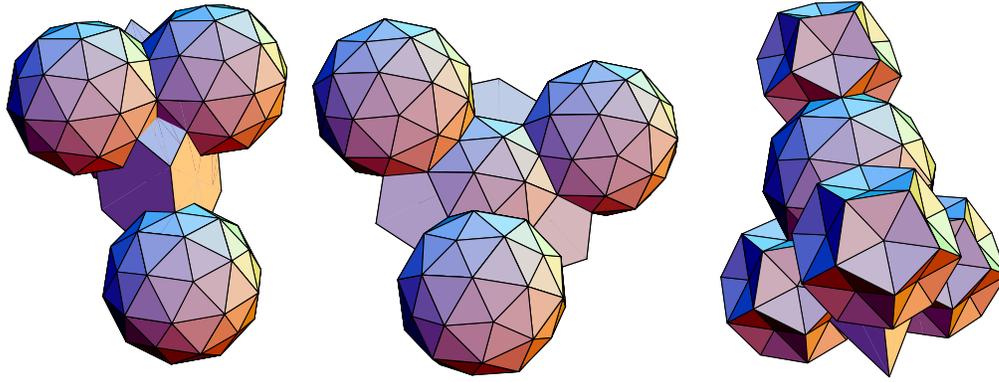


Abbildung 3.3: Die Dekoration der Rhomboeder mit Mackayclustern

### 3.3 Wie sich die Cluster durchdringen

In Abbildung 3.4 sind Beispiele für Konfigurationen gezeigt, die sich zwischen benachbarten Clustern auf dem Tiling ergeben können:

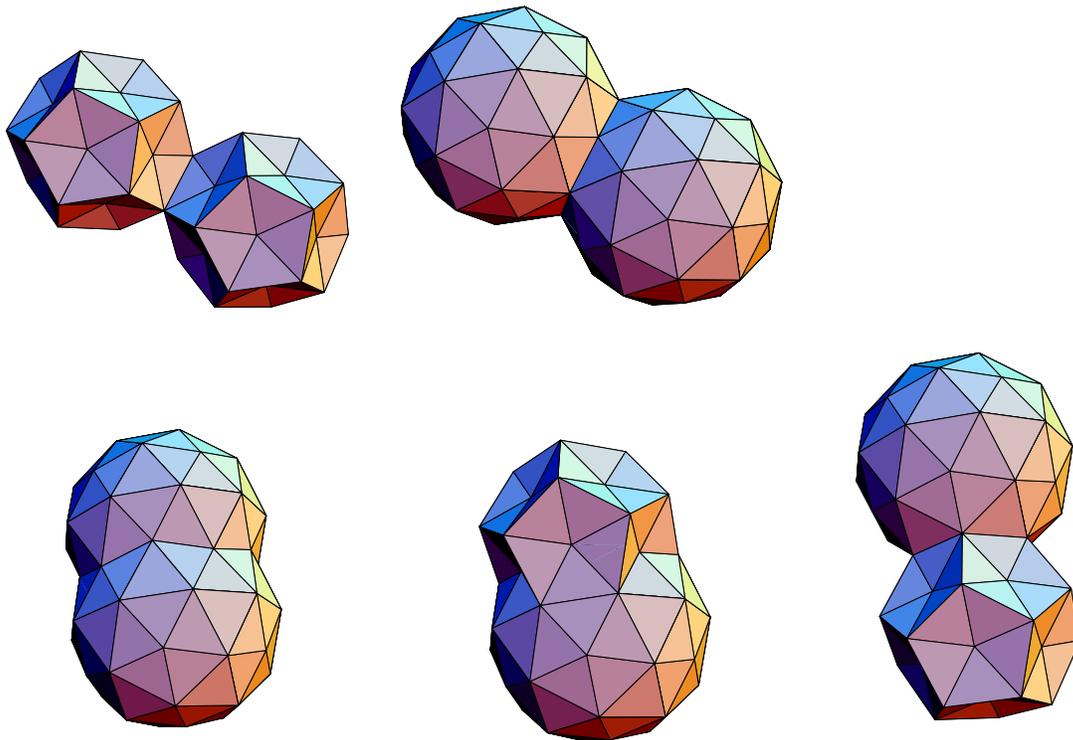


Abbildung 3.4: Durchdringungen der Cluster

- Zwei Bergmancluster, deren Zentren sich im Abstand  $\tau \textcircled{2}$  befinden, hängen an einer gemeinsamen Kante zusammen, haben also zwei Atome gemeinsam. Dies ist der Fall zwischen Clustern, die durch eine kurze Rhomboederdiagonale verbunden sind (wie zum Beispiel in Abbildung 3.2).
- Zwei Mackaycluster im gleichen Abstand  $\tau \textcircled{2}$  überschneiden sich leicht. Zwischen den  $m_2$ -Atomen auf der Verbindungsachse entsteht ein verbotener Abstand. In diesem Fall muß

eines der beiden Atome weichen: die beiden möglichen Plätze heißen “Splitpositionen”. Einer der Cluster erhält eine Delle, bei der das  $m_2$ -Atom nicht den Zentralabstand  $\textcircled{2}$ , sondern  $\frac{1}{\tau}\textcircled{2}$ , also eine 2-Bindung zum Zentralatom besitzt. Gleichzeitig reduziert die Delle die Auswahlmöglichkeiten für  $m_3$ -Atome im Inneren des eingedellten Clusters. (In Abbildung 3.3, links und Mitte zu sehen)

- Zwei Mackaycluster im Abstand  $a_5$  überschneiden sich stark. Das zentrale  $m_0$ -Atom des einen ist jeweils ein  $m_5$ -Atom an der Außenseite des anderen Clusters. Je 5  $m_3$ -Atome des einen Clusters sind  $m_5$ -Atome des anderen Clusters. Dieser Abstand tritt im PR zwischen den beiden Sorten von Mackayclustern auf.
- Ein Bergman- und ein Mackaycluster im Abstand  $a_3$  durchdringen sich stark: drei der  $m_3$ -Positionen sind durch den Bergmancluster festgelegt, das  $m_0$ -Atom ist gleichzeitig ein  $b_3$ -Atom.
- Ein Bergman- und ein Mackaycluster im Abstand  $\tau a_5$  berühren sich und haben 6 Atome gemeinsam.

### 3.4 Punkttypen und Punktklassen

Wir betrachten im weiteren Verlauf nur diejenigen Mackaycluster, die auf den *Vertizes* zentriert sind. Mit der Wahl, daß die Bergmancluster an den ungeraden Vertizes eines  $\tau$ -skalierten Tilings sitzen sollen, fallen die Punkttypen  $b_0$ ,  $b_3$ ,  $b_5$ ,  $m_0$ ,  $m_3$ ,  $m_2$  und  $m_5$  bezüglich der hochdimensionalen Untergitter in folgende Klassen:

Typ	$b_0$	$b_3$	$b_5$	$m_0$	$m_3$	$m_2$	$m_5$
Klasse	a	b	q	q	b	q	b

Punkte der Klasse  $c$  kommen nicht vor. In meiner Notation kann ein Punkt verschiedenen Punkttypen angehören, wenn er Bestandteil eines Bergman- und gleichzeitig eines Mackayclusters ist. Elser vermeidet in seiner Notation die Zugehörigkeit eines Punktes zu zwei Typen, indem er auch für die Bezeichnung der Punkte *Dominanz der Bergmancluster vorschreibt*. Ein  $m_2$ -Punkt, der gleichzeitig  $b_3$  ist, heißt bei ihm  $B_3$ . Ich verwende zur Unterscheidung für Elser's Notation Großbuchstaben und für meine Notation Kleinbuchstaben. Im einzelnen gilt für die Quasigitter der Punkttypen:

$$\begin{aligned}
 Q_{B_0} &= Q_{b_0} \\
 Q_{B_5} &= Q_{b_5} \\
 Q_{B_3} &= Q_{b_3} \\
 Q_{M_0} &= Q_{m_0} \setminus Q_{b_3} \\
 Q_{M_3} &= Q_{m_3} \setminus Q_{b_5} \\
 Q_{M_2} &= Q_{m_2} \setminus Q_{b_3} \\
 Q_P &= Q_{m_5} \setminus Q_{b_5}
 \end{aligned}$$

### 3.5 Die atomare Dekoration der Tiles

Elsers Vorschrift läßt sich umformulieren als Dekoration der beiden kanonischen Rhomboeder mit Atomen. Die Cluster, die ja auf den Zellecken liegen, sind dabei schwer wiederzuerkennen. Eine quasiperiodische Anordnung der beiden Zellen ergibt den Quasikristall. Durch die Auszeichnung der geraden Vertizes und die Einbeschreibung von Tetraedertiles fallen auch die

Rhomboiderflächen in zwei Klassen: Flächen mit Tetraederkante als langer Diagonaler bzw. als kurzer Diagonaler. Die Dekoration erhält die dreizähligen Drehachsen von PR (lange Raumdiagonale) und OR (kurze Raumdiagonale). Erst durch die Sekundärstruktur, die Auswahl der  $M_2$ - und  $M_3$ -Positionen in den einzelnen Zellen des Quasikristalls wird die Symmetrie gebrochen, wobei die Auswahl von Punkten in einer Zelle unter Umständen Entscheidungen für die benachbarten Zellen erzwingt bzw. verbietet.

Die Lagen repräsentativer Punkte in den Zellen sind in den Abbildungen 3.5 (Punkte der

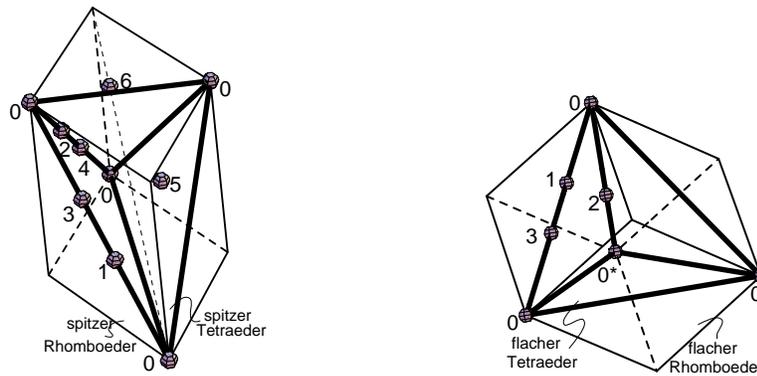


Abbildung 3.5: Repräsentative Atompositionen der Klasse  $q$

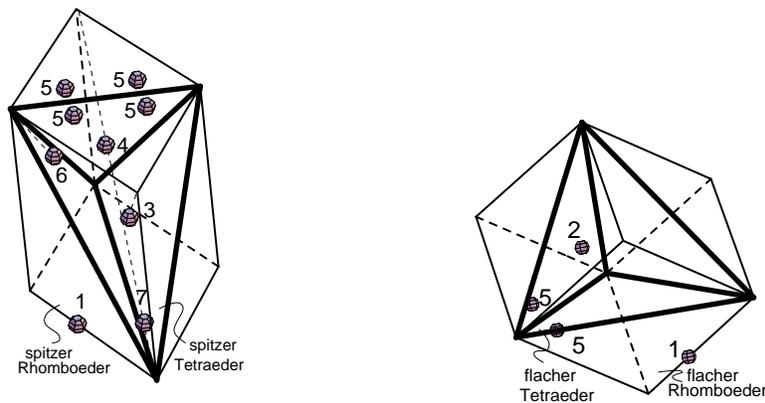


Abbildung 3.6: Repräsentative Atompositionen der Klasse  $b$

Klasse  $q$ ) und 3.6 (Punkte der Klasse  $b$ ) gezeigt. Geordnet nach den Punkttypen findet man folgende Fälle:

- $B_0$ : die Zentren der Bergmanatome besetzen die 'ungeraden' Vertices, also vier Ecken jedes Rhomboeders.
- $B_5$ : auf jeder Rhomboederkante sitzt ein  $B_5$ -Atom (1 in Abb. 3.6) im Abstand  $\frac{1}{7}a_5$  zum  $B_0$ -Atom am Kantenende. Außerdem gibt es sowohl im PR (3) als auch im OR (2) je drei  $B_5$ , die symmetrisch bezüglich der Drehachse liegen.
- $B_3$ : Auf jeder langen Tetraederkante, also jeder langen Flächendiagonalen von geradem zu geradem Rhomboedervertex, liegen zwei  $B_3$  (1, 3 in Abb. 3.5). Im PR gibt es ein

$B_3$  auf der Drehachse (6) sowie drei  $B_3$  symmetrisch zur Drehachse (5). Auf kurzen Tetraederkanten, die in OR-Flächen liegen, liegt ein weiteres  $B_3$ -Atom (2). Der flache gerade Vertex des OR ( $0^*$ ) ist ebenfalls ein  $B_3$ -Punkt.

- $P$ : Das einzige  $m_5$ -Atom, das nicht gleichzeitig  $b_5$  ist, liegt im Inneren des PR auf der Drehachse.
- $M_0$ : Die geraden Rhomboederecken (0) mit Ausnahme des oben genannten  $B_3$  auf der flachen Ecke des OR ( $0^*$ ).
- $M_2$ : Auf jeder kurzen Flächendiagonalen des PR liegen zwei mögliche  $M_2$ -Plätze, die "Splitpositionen" (2,4, Abb. 3.5 links). Jeweils einer der beiden ist zu besetzen. Bei den kurzen Flächendiagonalen des OR ist bereits ein  $B_3$ -Atom (2, Abb. 3.5 rechts) festgelegt. Treffen ein PR und ein OR mit solchen Flächen aufeinander, so fällt das  $B_3$  auf einen der möglichen  $M_2$ -Plätze und erzwingt so eine Auswahl.
- $M_3$ : Im PR liegt ein  $M_3$  auf der Drehachse (7 in Abbildung 3.6), drei sind symmetrisch darum angeordnet (6). Außerdem enthält jede Fläche mit kurzer Diagonaler 4 mögliche  $M_3$ -Plätze (5). Die Wahl eines der beiden  $M_2$  auf diese Fläche schließt 2 der 4 Plätze bereits aus, was automatisch auf OR-Flächen der Fall ist. Die Auswahl in einer Zelle hat starken Einfluß auf die benachbarten.

Die relativen Häufigkeiten der einzelnen Punktarten ergeben sich im folgenden Kapitel aus der Betrachtung der Fenster und sind in Tabelle 5.2 zu finden.

# Kapitel 4

## Die Erzeugung von Datensätzen

Will man ausgehend von einem Strukturmodell experimentelle Ergebnisse wie Beugungsbilder, HREM-Bilder oder Channeling-Bilder simulieren, so ist man auf Datensätze von Atompositionen in einem großen Ausschnitt der Struktur angewiesen. Für die Modelle von der Gruppen Katz et al. und Boudard et al. lassen sich solche Daten leicht durch Projektion aus den Fenstern gewinnen. Das Besondere an Elser's Modell ist der stochastische Aspekt, der sich in den Fenstern in einer verminderten Wahrscheinlichkeitsdichte ausdrückt. Da jedoch die Korrelationen in der Sekundärstruktur nicht in einer einfachen Funktion auf dem Fenster dargestellt werden können, ist der Projektionsformalismus gerade für diese stochastischen Atompositionen nicht geeignet. Außerdem liefert der Projektionsformalismus ideale und keine Random-Strukturen. Ich habe nach Elser's Beschreibung der Struktur einen Algorithmus entwickelt, der einen vorgegebenen Random-Tiling-Approximanten mit Atomen dekoriert.

### 4.1 Der Algorithmus

Der Approximant wird als Liste der Vertices in sechsdimensionalen Koordinaten dargestellt. Die Nachbarschaftsverhältnisse von Vertices über den Rand der Approximantenzelle hinaus müssen bekannt sein.

Der Algorithmus untersucht zunächst die Topologie des Approximanten, das heißt, er ermittelt für jeden Vertex die Vertices im Abstand  $\tau\textcircled{5}$ ,  $\tau\textcircled{2}$  und  $\textcircled{3}$  sowie die entsprechenden Abstandsvektoren. Dann werden die Atompositionen bestimmt: Sie sind jeweils einem Vertex zugeordnet und durch eine Richtung charakterisiert. Die  $B_3$ -Atome, die zwei Clustern gemeinsam sind, werden jeweils dem mit der niedrigeren Nummer zugesprochen. Die  $P$ -Atome sind als  $m_5$  je einem Mackayzentrum - wiederum dem mit der niedrigsten möglichen Nummer - zugeordnet. Die Auswahl der  $B_5$ -Übergangsmetallplätze, der  $M_2$ - und  $M_3$ -Positionen erfolgt für jeden Cluster stochastisch unter Berücksichtigung aller einschränkenden Bedingungen. Bei der zunächst getroffenen Wahl der  $M_2$ -Plätze können in manchen Mackayclustern nicht alle  $M_3$ -Atome untergebracht werden. An diesen Stellen werden die  $M_2$ -Positionen modifiziert, um iterativ möglichst alle Atome der Sekundärstruktur unterzubringen. Zum Schluß werden die Atomlisten in sechsdimensionale Koordinaten übersetzt.

### 4.2 Ergebnisse

Es stehen Datensätze für ideale und randomisierte kubische 3/2- und 5/3-Approximanten zur Verfügung. Die Anzahlen der Vertices betragen 576 bzw. 2440, die Kantenlängen der Zellen betragen  $\tau^5\textcircled{2}$  ( $\approx 5.207$  nm für AlCuFe) beziehungsweise  $\tau^6\textcircled{2}$  ( $\approx 8.425$  nm für AlCuFe). Die

Anzahl der Atome beträgt für die verschiedenen Approximanten:

3/2	ideal	9702
3/2	random	9755
5/3	ideal	41314
5/3	random	41316

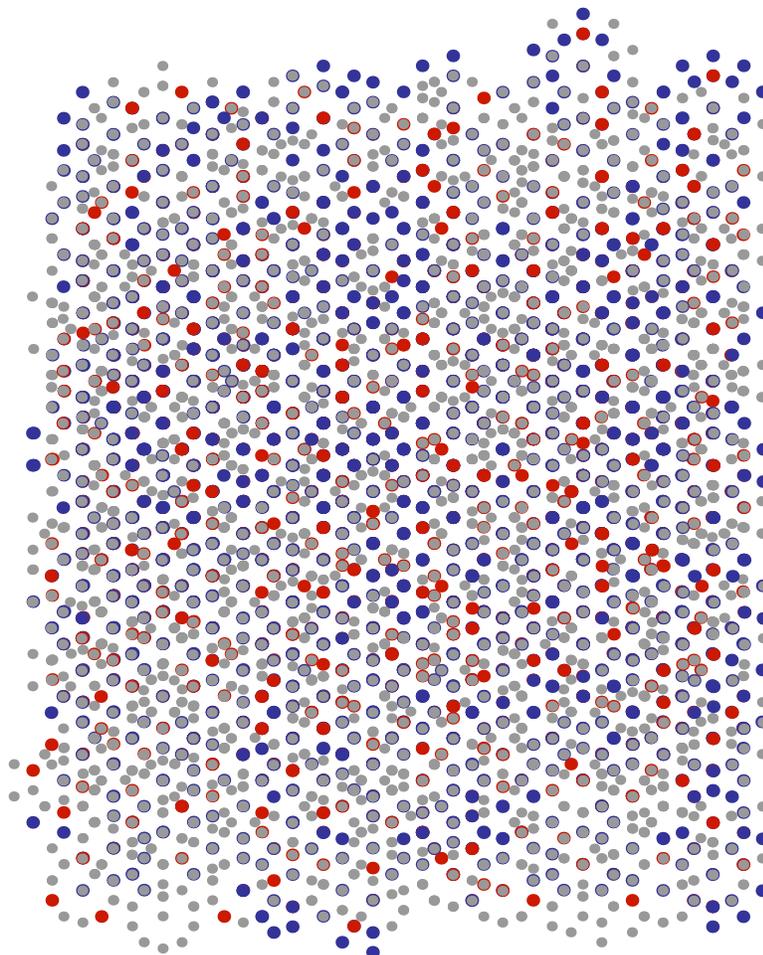


Abbildung 4.1: Der randomisierte 3/2-Approximant

Abbildung 4.1 zeigt die Einheitszelle des randomisierten 3/2-Approximanten, aus einer fünfzähligen Richtung gesehen. Viele Atome sind durch andere verdeckt. Die durchlaufenden Ebenen hoher Atomdichte sind als Linien sichtbar. Ein Bergmancluster ist am rechten oberen Rand des Clusters gut zu erkennen: das  $B_0$ -Atom ist von zwei konzentrischen Zehneckern, den  $B_5$ - und  $B_3$ -Atomen umgeben.

Verschiedene Größen lassen sich mit den bekannten Werten der unendlich ausgedehnten Quasiperiodischen Struktur vergleichen:

1. Abbildung 4.2 zeigt eine Statistik der atomaren Abstände in Ausschnitten des idealen 3/2-Approximanten für AlCuFe. Die kleinsten auftretenden Abstände entsprechen den "Bindungen"  $\tau^{-1}\textcircled{3} \approx 0.2512$  nm,  $\tau^{-1}\textcircled{5} \approx 0.2760$  nm und  $\tau^{-1}\textcircled{2} \approx 0.2902$  nm.

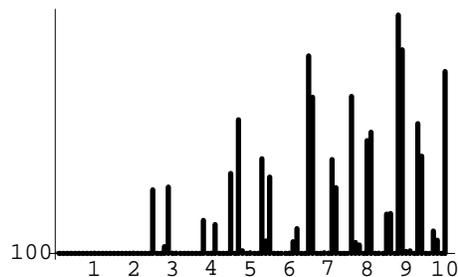


Abbildung 4.2: Häufigkeiten atomarer Abstände in Angström im idealen kubischen 3/2-Approximanten

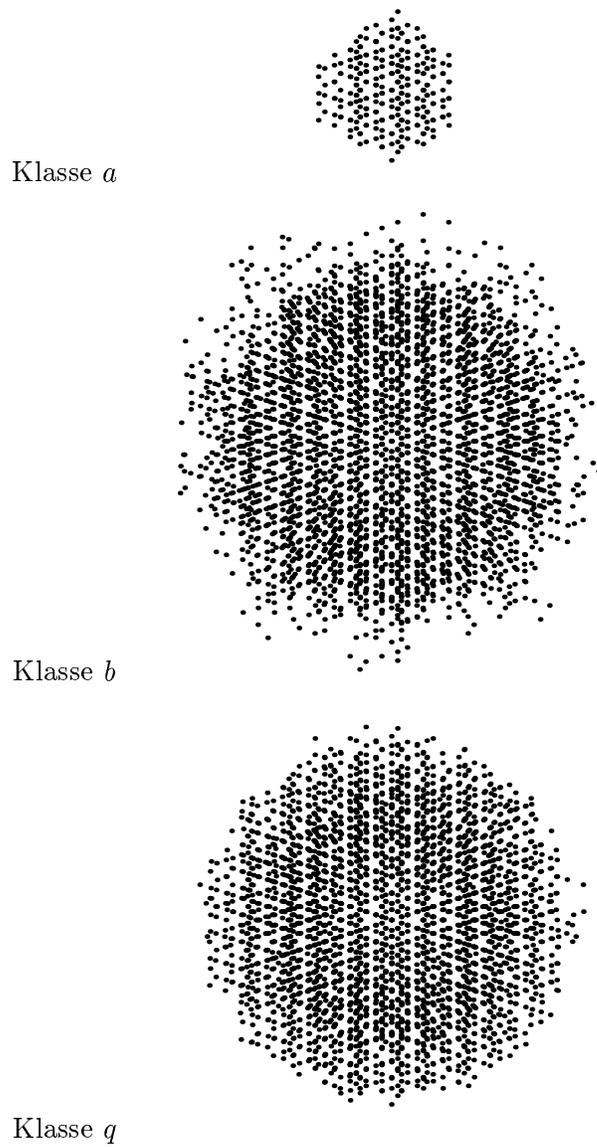
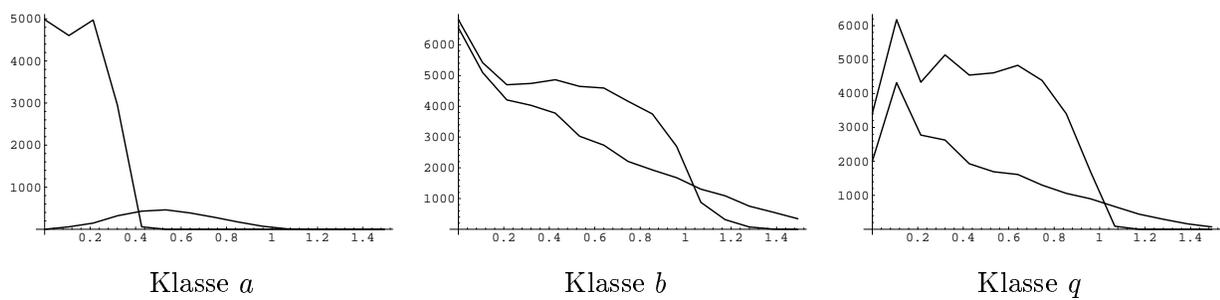
- Die Häufigkeiten der verschiedenen Atomsorten approximieren die exakten Häufigkeiten für die unendlich ausgedehnte ideale Struktur<sup>1</sup> recht gut, wie das Beispiel des idealen 5/3 Approximanten in der folgenden Tabelle zeigt: die Häufigkeiten der Atomsorten sind hier auf die Häufigkeit der  $a$ -Vertizes normiert.

Typ	$b_0$	$b_{3k}$	$b_{3sonst}$	$b_5$	p	$m_0$	$m_2$	$m_3$
Approximant	1	6.448	7.105	12	1.236	0.460	0.932	4.684
exakt ca.	1	6.472	7.056	12	1.236	0.472	0.944	4.708

- Abbildung 4.3 zeigt die internen Koordinaten des idealen 3/2-Approximanten, geordnet nach Klassen. Die Punktwolken sind Annäherungen an die im folgenden Kapitel konstruierten Fenster. In Abbildung 4.4 sind für die 5/3-Approximanten die spärlich gemittelten Punktdichten im internen Raum in Abhängigkeit vom Betrag der internen Koordinate (in nm) gezeigt. Wie zu erwarten, verlagern sich durch die Randomisierung die Punkte nach außen.

---

<sup>1</sup>siehe folgendes Kapitel

Abbildung 4.3: Interne Koordinaten für den idealen  $3/2$ -ApproximantenAbbildung 4.4: Punktdichten im internen Raum für den idealen und den randomisierten  $5/3$ -Approximanten

# Kapitel 5

## Die Fenster zum Elsermodell

Um Elsers Modell genauer zu untersuchen, kann man die Struktur als Streifenprojektionsmenge auffassen und auf die entsprechenden Fenster zurückschließen. Dies ist das Ziel dieses Kapitels. Zu einem *idealen* Rhomboedertiling werden die Fenster für alle *möglichen* Atompositionen konstruiert, also für die Atome der Primärstruktur und für die möglichen Atompositionen der Sekundärstruktur. In Abschnitt 5.3 findet sich das Hauptergebnis, eine genaue Beziehung zwischen Unterbereichen der Fenster und den Atompositionen auf den Tiles.

Man muß sich allerdings im klaren darüber sein, daß man den stochastischen Aspekten des Modells mit diesem Zugang nicht gerecht wird: zum einen wird die Unordnung des Random Tilings völlig außer Acht gelassen. Zum anderen wird die Sekundärstruktur in den Fenstern nur in Form von Wahrscheinlichkeitsdichten berücksichtigt. Damit ist die Information über die Korrelationen zwischen den Wahlmöglichkeiten verschiedener Atome verloren, und die Struktur läßt sich nicht eindeutig durch Projektion aus den Fenstern zurückgewinnen. Die Fenster ermöglichen jedoch exakte Aussagen über atomare Dichten, die Untersuchung von Schalen- und Ebenenstrukturen und den Vergleich mit Diffraktionsdaten und mit Konkurrenzmodellen. Ein Teil davon wird in den Abschnitten 5.4 und 5.5 gezeigt.

### 5.1 Das Elsermodell als Quasigitter

Der Leitgedanke bei der Konstruktion der Fenster ist es, schrittweise durch Vereinigung von Quasigittern die Elserstruktur im physikalischen Raum zu erzeugen, um dann das Verfahren aus Abschnitt 2.5.3 anzuwenden und die Konstruktion Schritt für Schritt in den internen Raum zu übertragen. Ich betrachte daher folgende Konstruktion des Elsermodells: zunächst sollen sowohl die Bergmancluster als auch die vollständigen Mackaycluster, sogar mit allen 20  $m_3$ -Atomen, an die ungeraden bzw. geraden Vertizes des  $\tau$ -skalierten Rhomboedertilings gesetzt werden. Im nächsten Schritt wird geprüft, wo Atompaare mit verbotenem Abstand zustande gekommen sind, um gegebenenfalls eines der Atome wieder zu entfernen. Dabei sollen Punkte, die zu Bergmanclustern gehören, entsprechend Elsers Vorschrift dominant sein, also nicht gelöscht werden.

#### 5.1.1 Aufbauen der Quasigitter...

Die Vertizes eines  $\tau$ -skalierten Rhomboedertilings zerfallen in Untergitter  $\mathcal{Q}_{m_0}$  (gerade Vertizes) und  $\mathcal{Q}_{b_0}$  (ungerade Vertizes). Werden auf alle ungeraden Vertizes Bergmancluster und auf alle geraden Vertizes vollständige Mackaycluster gesetzt, so gilt für die vollständigen Quasigitter

der Punkttypen

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Q}_{b_5} &= \mathcal{Q}_{b_0} + \tau^{-1} \mathcal{A}_{5||} \\
 \mathcal{Q}_{b_3} &= \mathcal{Q}_{b_0} + \mathcal{A}_{3||} \\
 \mathcal{Q}_{m_2} &= \mathcal{Q}_{m_0} + \mathcal{A}_{2||} \\
 \mathcal{Q}_{m_3} &= \mathcal{Q}_{m_0} + \tau^{-1} \mathcal{A}_{3||} \\
 \mathcal{Q}_{m_5} &= \mathcal{Q}_{m_0} + \mathcal{A}_{3||}
 \end{aligned}$$

Insgesamt ergibt sich durch Ordnung nach den Punktklassen für das Gitter aller Punkte (einschließlich der verbotenen) der Ausdruck

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Q}_{alle} &= \mathcal{Q}_a \cup \mathcal{Q}_b \cup \mathcal{Q}_q \\
 \text{mit } \mathcal{Q}_a &\equiv \mathcal{Q}_{b_0} \\
 \mathcal{Q}_b &\equiv \mathcal{Q}_{b_5} \cup \mathcal{Q}_{m_3} \\
 \mathcal{Q}_q &\equiv \mathcal{Q}_{b_3} \cup \mathcal{Q}_{m_0} \cup \mathcal{Q}_{m_2}
 \end{aligned}$$

### 5.1.2 .. und Löschen von Punkten

In der Punktmenge  $\mathcal{Q}_{alle}$  treten - einzusehen durch Betrachtung der Tiles oder später durch Betrachtung von Fenstern - folgende verbotene Abstände auf:

Punkte	Abstand $v_{  }$	
$B_0 - M_2$	$\tau^{-2} \textcircled{5}$	in OR
$B_3 - M_2$	$\tau^{-2} \textcircled{2}$	OR-Fläche
$B_3 - M_3$	$\tau^{-3} \textcircled{5}$	in OR
$B_5 - M_3$	$\tau^{-2} \textcircled{2}$	in OR
$M_2 - M_2$	$\tau^{-2} \textcircled{2}$	zwischen Mackays
$M_3 - M_3$	$\tau^{-2} \textcircled{2}$	in Mackay
$M_2 - M_3$	$\tau^{-3} \textcircled{5}$	in Mackay

Die endgültigen Quasigitter  $\mathcal{Q}_{M_2}$  und  $\mathcal{Q}_{M_3}$  ohne verbotene Abstände entstehen aus den Quasigittern  $\mathcal{Q}_{M_2}$  und  $\mathcal{Q}_{M_3}$  durch das Entfernen überzähliger Punkte.

Die ersten vier Fälle sind einfach zu behandeln: Alle  $M_2$ - und  $M_3$ -Punkte, die mit  $B$ -Punkten in Konflikt geraten, verschwinden.

Bei den letzten drei Fällen geht es um die Auswahl der Sekundärstruktur: Die übriggebliebenen  $M_2$ -Punkte treten jeweils in Paaren auf: ein Punkt in jedem Paar muß weichen. Es ist nicht festgelegt, welcher. Global steht jedoch fest: Die Zahl der  $M_2$  reduziert sich auf um den Faktor  $1/2$ .

Die übriggebliebenen  $M_3$ -Punkte sind jeweils einem Mackayzentrum  $m_0$  zugeordnet. Im allgemeinen besteht hier die Auswahl von 7 aus 20 Punkten. Liegt jedoch an einem geraden Vertex ein flacher Rhomboeder mit seiner flachen Seite an, so sind 3 der  $m_3$ -Punkte schon durch das Setzen der Bergmancluster als  $B_5$ -Punkte festgelegt und dadurch gewisse Nachbarpositionen verboten, und die Auswahl reduziert sich auf 4 aus 10. Bei zwei flachen Rhomboedern bleibt nur noch eine Position aus zweien zu wählen. Die Zahl der besetzbaren  $M_3$ -Positionen reduziert sich also je nach Zugehörigkeit zu einem bestimmten Vertex um den Faktor  $7/20$ ,  $4/10$  oder  $1/2$ . Ob die  $M_2$ - und  $M_3$ -Punkte tatsächlich einzeln so ausgewählt werden können, daß sich gegenseitig keine  $M_2$ - und  $M_3$ -Positionen mehr ausschließen, ist bisher nicht geklärt. Elser verweist auf den glücklichen "Versuch" an einem endlichen, aber großen Ausschnitt.

## 5.2 Die Konstruktion der Fenster

Die Konstruktion im physikalischen Raum ging in drei Schritten vor sich: Zunächst wurden alle Positionen konstruiert, die sich bei der Besetzung des Tilings mit vollständigen Clustern ergeben. Dann wurden Punkte, die auf jeden Fall zu löschen sind, entfernt, und zum Schluß kam die Sekundärstruktur, die Auswahl der tatsächlichen  $M'_2$ - und  $M'_3$ -Positionen aus möglichen Positionen. Diese Verfahren wird nun Schritt für Schritt in den internen Raum übersetzt, nach dem Verfahren aus Abschnitt 2.5.3.

### 5.2.1 Ein Beispiel: das Fenster der $b_5$ -Punkte

Das  $b_0$ -Quasigitter läßt sich als Streifenprojektionsmenge durch das Fenster definieren:

$$\mathcal{Q}_{b_0} = \mathcal{Q}(\mathcal{G}_a, T) \quad (5.1)$$

Dabei ist  $T = \Omega_{b_0}$  der um  $\tau^{-1}$  skalierte kanonische Triakontaeder in  $E_\perp$ . Für das  $b_5$ -Quasigitter soll jeder  $b_0$ -Punkt durch eine ikosaedersymmetrische Schale von Punkten im Abstand  $\tau^{-1} \textcircled{5}$  zum zentralen  $b_0$ -Punkt ersetzt werden.

Das  $b_5$ -Quasigitter läßt sich also schreiben als

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{b_5} &= \mathcal{Q}_{b_0} + \tau^{-1} \mathcal{A}_{5\parallel} \\ &= \mathcal{Q}(\mathcal{G}_a, T) + \tau^{-1} \mathcal{A}_{\parallel} \\ &= \mathcal{Q}(\mathcal{G}_b, \Omega') \\ \text{mit } \Omega' &= T + \tau \mathcal{A}_\perp \end{aligned}$$

Das  $b_5$ -Fenster ist die Vereinigung von verschobenen Kopien des  $b_0$ -Fensters. Die Verschiebungsvektoren sind die Senkrechttraumvektoren, die zu den Verbindungsvektoren zwischen einem Bergmanzentrum und den darum angeordneten  $b_5$ -Punkten gehören.

### 5.2.2 Die Fenster der einzelnen Punkttypen

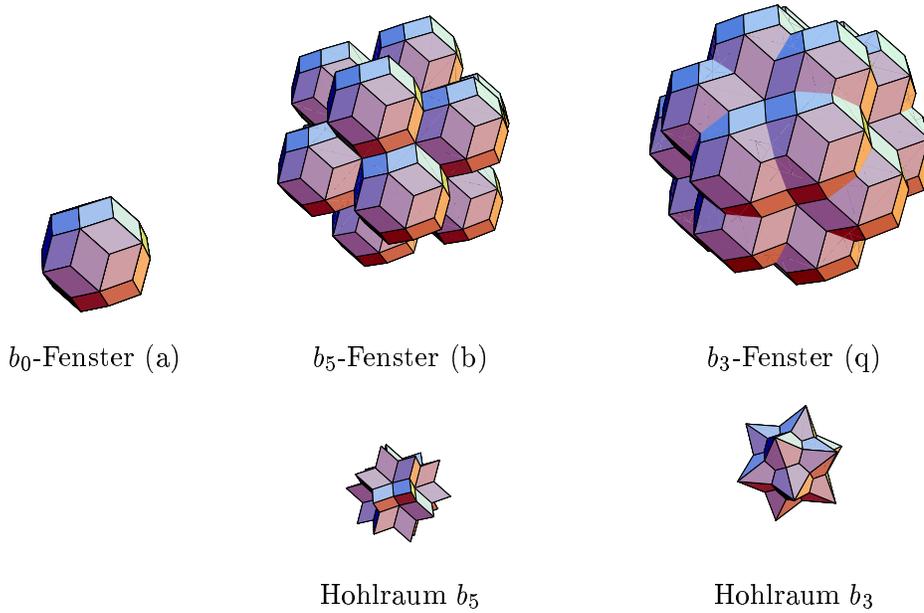
Genauso verfährt man bei der Konstruktion für die restlichen Punkttypen: Die Fenster der Zentralatome  $b_0$  bzw.  $m_0$  sind um  $\tau^{-1}$  skalierte kanonische Triakontaeder. Bekannt sein müssen jeweils die Klasse des jeweiligen Zentralatoms ( $a$  für Bergman,  $q$  für Mackay), und der Abstandsvektor  $v_\parallel$  von Zentrum zu den Schalenpunkten.

1. Die Summe der Klassen von Zentralatom und Abstandsvektor ergibt die Klasse der Schalenatome
2. Aus  $v_\parallel$  folgt  $v_\perp$  mit Punktklasse, Länge und Symmetrierichtung.
3. Die Verschiebung des Triakontaeders ( $m_0$ - oder  $b_0$ -Fensters) um ein repräsentatives  $v_\perp$  mit nachfolgender Anwendung der Ikosaedergruppe liefert das gesuchte Fenster.

Die Fenster sind in den Abbildungen 5.1 und 5.2 dargestellt. Ihre Volumina wurden elementargeometrisch berechnet <sup>1</sup> und sind in Tabelle 5.1 in Einheiten von  $30K$  mit  $K = \textcircled{2}^3/12$  ausgedrückt.

---

<sup>1</sup>Ohne Modellbaukasten wäre das ziemlich schwierig.

Abbildung 5.1: Die Fenster für  $b_0$ -,  $b_5$ - und  $b_3$ -Punkte sowie die eingeschlossenen leeren Bereiche

Punkttyp	Klasse	$v_{\parallel}$	$v_{\perp}$	Fenster	Volumen/ $30K$
$b_0$	a	0	0	$\Omega_{b_0} = T$	1
$b_5$	b	$\tau^{-1}\textcircled{5}$	$\tau\textcircled{5}$	$\Omega_{b_5} = T - \tau\mathcal{A}_{5\perp}$	12
$b_3$	q	$\textcircled{3}$	$\tau\textcircled{3}$	$\Omega_{b_3} = T - \tau\mathcal{A}_{3\perp}$	$20 - 4\tau$
$m_0$	q	0	0	$\Omega_{b_0} = T$	1
$m_2$	q	$\textcircled{2}$	$\tau\textcircled{2}$	$\Omega_{m_2} = T - \tau\mathcal{A}_{2\perp}$	$2\tau + 16$
$m_3$	b	$\tau^{-1}\textcircled{3}$	$\tau^2\textcircled{3}$	$\Omega_{m_3} = T - \tau^2\mathcal{A}_{3\perp}$	20
$m_5$	b	$\textcircled{5}$	$\textcircled{5}$	$\Omega_{m_5} = T - \mathcal{A}_{5\perp}$	$2\tau + 4$

Tabelle 5.1: Die Fenster der verschiedenen Punkttypen

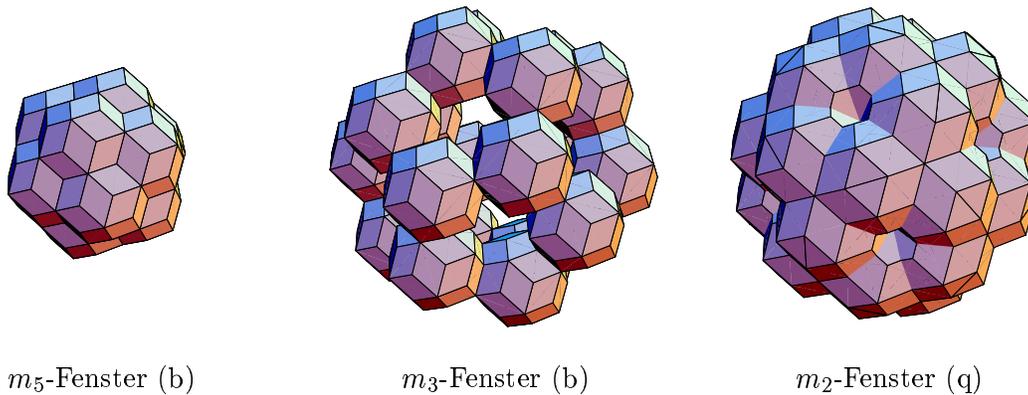
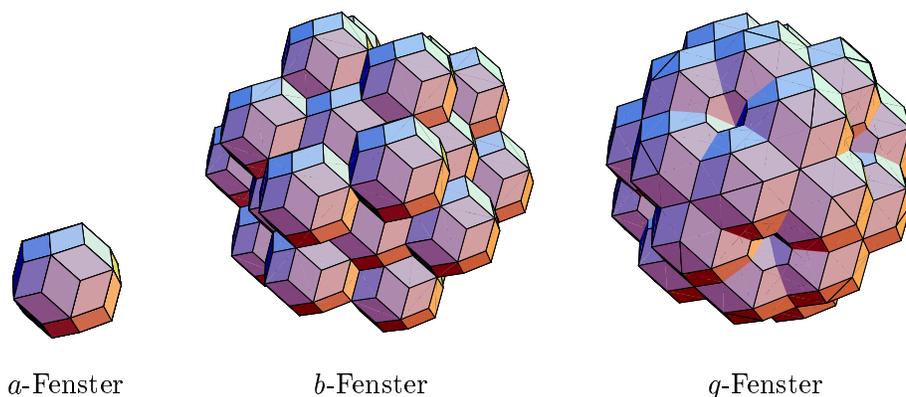
Das gesamte Quasigitter  $\mathcal{Q}_{alle}$  lässt sich als Vereinigung der Gitter für die Punktclassen  $a$ ,  $b$  und  $q$  durch deren Fenster ausdrücken:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{alle} &= \mathcal{Q}(\mathcal{G}_a, \Omega_a) \cup \mathcal{Q}(\mathcal{G}_b, \Omega_b) \cup \mathcal{Q}(\mathcal{G}_q, \Omega_q) \\ \text{mit } \Omega_a &= \Omega_{b_0} \\ \Omega_b &= \Omega_{b_5} \cup \Omega_{m_3} \cup \Omega_{m_5} \\ \Omega_q &= \Omega_{m_0} \cup \Omega_{b_3} \cup \Omega_{m_2} \end{aligned}$$

Die Fenster  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  und  $\Omega_q$  sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

### 5.2.3 Löschen im Fenster

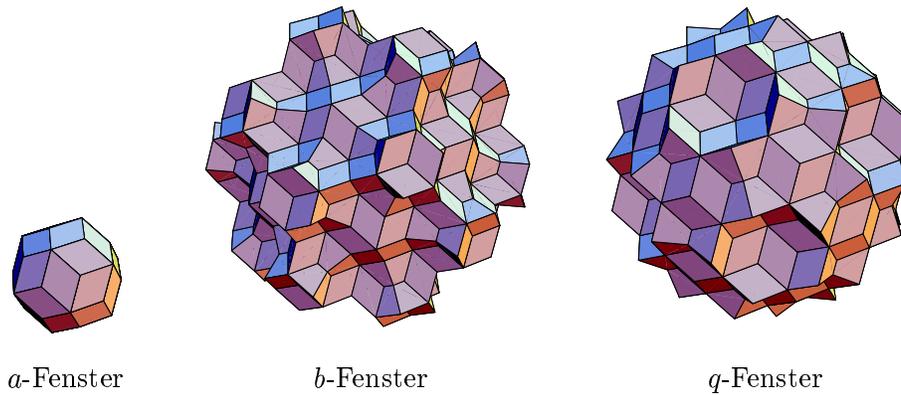
Nun soll das Auslösen von Punkten auf die Fenster übertragen werden. Die Atome, die mit dominanten (also Bergman-) Atomen in Konflikt geraten, sind aus dem Quasigitter zu entfernen. Den verbotenen Bereichen um gewisse Atome (zur Vermeidung unphysikalisch kurzer Abstände) entsprechen Fenster, die wie zuvor Kränze aus verschobenen Triakontaedern

Abbildung 5.2: Die Fenster für  $m_5$ -,  $m_3$ - und  $m_2$ -PunkteAbbildung 5.3: Die aufgebauten Fenster für  $a$ -,  $b$ - und  $q$ -Punktclassen

sind. Um verbotene Abstände zu entdecken, wird das Fenster des dominanten Atoms um den senkrechten verbotenen Abstand verschoben. Dieses “Testfenster” darf nicht mit anderen Fenstern überlappen. Tut es dies doch, wirkt es als “Radiergummi”: der Überlappungsbereich wird aus dem Fenster entfernt. Wie bereits in den Überlegungen für den physikalischen Raum festgestellt, treten vier Fälle auf:

“Radierfenster”	“Opfer”	$v_{\parallel}$	$v_{\perp}$
$b_0$	$m_2$	$\tau^{-2}$ ⑤	$\tau^2$ ⑤
$b_3$	$m_2$	$\tau^{-2}$ ②	$\tau^3$ ②
$b_5$	$m_3$	$\tau^{-2}$ ②	$\tau^3$ ②
$b_3$	$m_3$	$\tau^{-3}$ ⑤	$\tau^3$ ⑤

Die ersten beiden Fälle betreffen das  $q$ -Fenster: es entstehen im ersten Falle Einbuchtungen in Richtung der fünfzähligen Achsen, im zweiten Falle leichte Dellen jeweils neben den zweizähligen Achsen. In den letzten beiden Fällen ist das  $b$ -Fenster betroffen: Der Schnitt mit  $B_5$  ergibt eine leichte Delle in dreizähligen Richtungen, durch den Schnitt mit  $B_3$  wird rings um die fünfzähligen Richtungen einiges Volumen entfernt. Das Ergebnis dieser Prozedur, die endgültigen Fensteraußenformen, sind in Abbildung 5.4 zu bewundern.

Abbildung 5.4: Die endgültigen Fenster für  $a$ -,  $b$ - und  $q$ -Punktklassen

### 5.2.4 Die Sekundärstruktur

Aus dem resultierenden Quasigitter müssen nun noch so viele Punkte entfernt werden, daß es nicht zur Verletzung der Mindestabstände kommt. Im Fenster betrifft dies die in Abbildung 5.5 gezeigten Bereiche. Eine Auswahl der Sekundärstruktur führt im Fenster zu einer Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Ensemble von möglichen Sekundärstrukturen zu einer über das Ensemble gemittelten Wahrscheinlichkeitsdichte.

Die Auswahl der Punkte kann durch willkürliche Aufteilung des Fensters in volle und

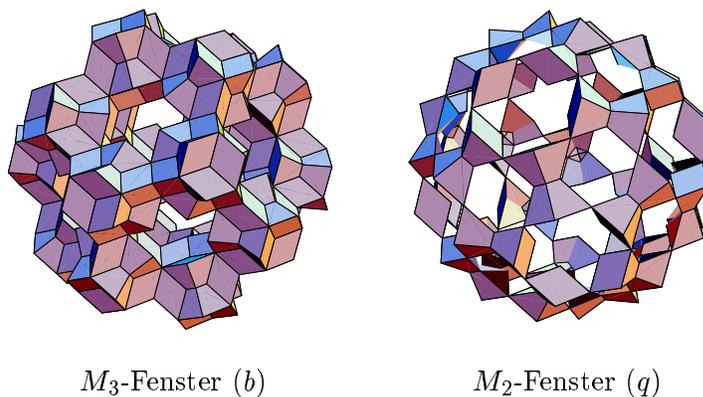


Abbildung 5.5: Die “Nebel”-Fenster

leere Bereiche geschehen: auf diese Weise lassen sich  $M_2$ - $M_2$ -Paare und  $M_3$ - $M_3$ -Paare leicht berücksichtigen: Die Fenster werden jeweils in der Mitte flach abgeschnitten und die äußere Hälfte leergelassen. Die resultierenden  $M_3$ -Bereiche werden für dominant über  $M_2$ -Bereiche erklärt, und man erhält vollständig gefüllte Fenster, die die Mindestabstände (hard core condition) einhalten. Dies sind genau die von Katz und Gratias vorgeschlagenen Fenster (siehe Abschnitt 5.4 und Abbildung 5.8). Allerdings ist hier eine willkürliche Auswahl getroffen, die zu langreichweitigen Korrelationen der Sekundärstruktur führt und damit Elser's Vorstellung von einem statistischen Ensemble zuwiderläuft. Außerdem sind so in jedem Mackaycluster nur *im Mittel* 7  $M_3$ -Atome vorhanden, und bei gewissen  $M_2$ -Alternativen ist keine der beiden Positionen besetzt, da sie durch benachbarte  $M_3$  verboten sind. Die  $M_2$ -Häufigkeit ist bei Katz und Gratias, wie schon Elser bemerkte, in der Tat niedriger als in seinem Modell.

Für eine wenig korrelierte Sekundärstruktur sollte man die Form der Wahrscheinlichkeitsvertei-

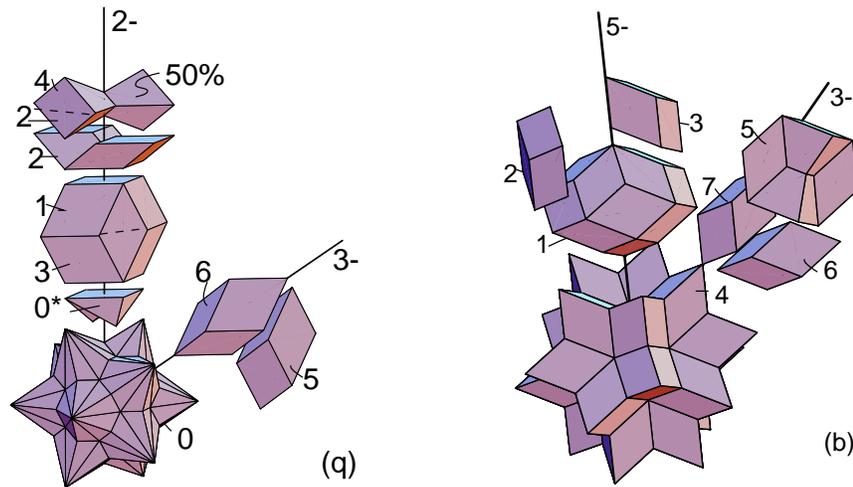


Abbildung 5.6: Das "Innenleben" der Fenster für  $q$ - und  $b$ -Punkte.

lung offen lassen. Sichere Aussagen können allenfalls über die Gesamthäufigkeiten der Punkttypen gemacht werden: Elser zufolge soll von zwei sich ausschließenden möglichen  $M_2$ -Positionen genau eine besetzt werden. Wenn man die Punkte aus einer Wahrscheinlichkeitsverteilung im Fenster gewinnen will, so muß das Integral der Wahrscheinlichkeitsverteilung über das  $M_2$ -Fenster die Hälfte des Fenstervolumens betragen. Dies ist eine notwendige, nicht hinreichende Bedingung, da für Korrelationen noch unabhängig zu sorgen ist. Bei den  $M_3$ -Positionen gibt es drei Fälle: gewöhnlich können um einen geraden Vertex 7 von 20  $M_3$ -Positionen frei besetzt werden. Bei bestimmten Vertices, nämlich solchen, an die ein bzw. zwei flache Rhomboeder mit einer flachen Ecke anliegen, sind 3 bzw. 6  $m_3$ -Positionen schon als  $B_3$  festgelegt. Die Auswahl beschränkt sich aufgrund der Verbote auf 4 aus 10 bzw. 1 aus 2. Im ersten Fall muß das Integral der Wahrscheinlichkeitsdichte  $7/20$  des Fenstervolumens betragen, in den anderen beiden Fällen analog. Die Fenster dieser Sorten von Vertices sind bekannt: Sie stellen eine Unterteilung des kanonischen Triakontaeders (des  $m_0$ -Fensters) dar. Bei der Konstruktion des  $m_3$ -Fensters durch Verschiebungen des  $m_0$ -Fensters überträgt sich die Zugehörigkeit zu einer Vertexsorte (siehe Abbildung 5.7): Die fertigen, abgeschnittene  $M_3$ -Fensterstücke müssen nur in derselben Weise unterteilt werden.

### 5.3 Die endgültigen Fenster und ihre Deutung

Die Fenster für das Elsermodell sind in Abbildung 5.4 zu sehen: Zu ihrer Konstruktion wurden, wie oben beschrieben, die Fenster für die unterschiedlichen Punkttypen konstruiert, nach Klassen geordnet und vereinigt. Anschließend wurden "verbotene" Bereiche wieder entfernt oder mit einer geringeren Punktdichte gewichtet.

Nun wollen wir das "Innenleben" der Fenster untersuchen. Bis jetzt wurde in der Konstruktion nur die Vereinigung verschiedener Typenfenster betrachtet. Die Schnittmengen liefern die zusätzliche Information, welche Punkte mehreren Clustern gleichzeitig angehören. Durch Vergleich mit der Dekoration der Tiles lassen sich deshalb Unterbereiche der Fenster als Fenster für bestimmte Sorten von Atompositionen deuten.

In den Abbildungen 5.6 ist das "Innenleben" der Fenster  $\Omega_b$  und  $\Omega_q$  zu sehen, und zwar in Form repräsentativer Unterbereiche, aus denen die vollen Fenster durch Anwendung der Icosaedergruppe entstehen.

- $a$ -Fenster:  $B_0$ -Punkte
- $q$ -Fenster (Abbildung 5.6 a): Ein Triakontaeder in der Mitte codiert die  $m_0$ -Punkte. Der leere Stern in der Mitte des  $b_3$ -Fensters ist in dieses Triakontaeder einbeschrieben. Folglich codiert der Stern (0)  $M_0$ -Punkte, der Zwischenbereich (0\*) die  $B_3$ -Punkte, die gleichzeitig  $m_0$  sind (nämlich an den flachen Ecken des OR). Über jeder Triakontaederseite erhebt sich ein Bereich, in dem sich zwei  $B_3$ -Triakontaeder überschneiden (1,3). Hier werden die  $B_3$ -Atome codiert, die auf der gemeinsamen Außenkante zweier Bergmancluster liegen. Darüber ein weiterer  $B_3$ -Bereich (2) in der Form oblater Rhomboeder, und im Inneren weitere Bereiche (5,6), die ebenfalls  $B_3$ -Punkte codieren. An der Außenseite liegt der  $M_2$ -Bereich (4) mit Punktdichte  $1/2$ .
- $b$ -Fenster (Abbildung 5.6 b): im Zentrum liegt ein sternförmiger Bereich (4)  $\Omega_{m_5} \setminus \Omega_{b_5}$ . Er codiert die  $P$ -Punkte. Dann die Schale der  $b_5$ -Punkte (1,2,3). Der Überlapp (2) von  $b_5$  und  $m_3$ , ein Kranz von 3 OR um jede dreizählige Achse, codiert die drei  $B_5$  im Inneren des OR. Das  $M_3$ -Fenster wiederum zerfällt in Teile (5,6,7) mit den Punktdichten  $7/20$ ,  $4/10$  bzw.  $1/2$ , die zu verschiedenen Vertexkonfigurationen gehören. Die genauere Unterteilung ist in Abbildung 5.7 gezeigt.

Anhand der Numerierung lassen sich die Bereiche den Atompositionen in den Abbildungen 3.5 und 3.6 zuordnen. Die Unterscheidung zwischen (1) und (3) sowie zwischen (5) und (6) bei den  $q$ -Punkten und zwischen (1) und (3) sowie zwischen (6) und (7) bei den  $b$ -Punkten ist im Rahmen dieser Konstruktion nicht möglich. Eine alternative Methode der Fensterkonstruktion mit Hilfe des Tetraedertilings liefert auch diese Unterteilung und ist in [Kra97] und [Pap97] beschrieben. In Tabelle 5.2 finden sich die Volumina der Fenster in Einheiten von  $30K$  -

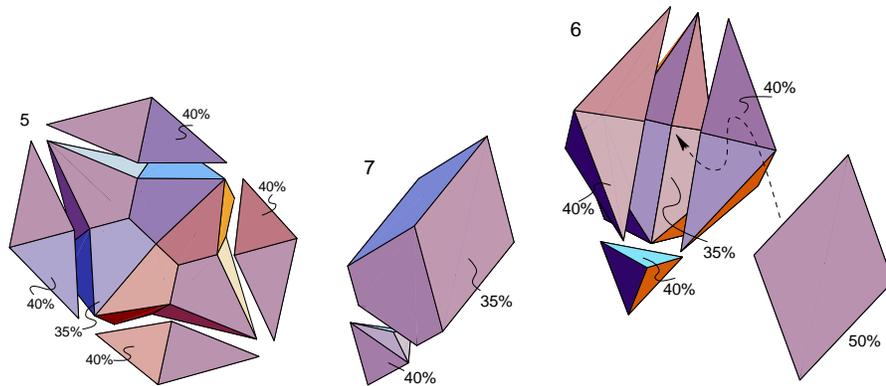


Abbildung 5.7: Feinunterteilung der  $M_3$ -Bereiche 5, 6 und 7

des Volumens des  $\tau^{-1}$ -skalierten Triakontaeders - sowie in Prozent des Gesamtvolumens aller Fenster. Der Gewichtung der  $M_2$ - und  $M_3$ - Bereiche mit den Faktoren  $1/2$ ,  $4/10$  und  $7/20$  ist hier bereits Rechnung getragen. Die relativen Volumina der Fenster gleichen, wie bereits erwähnt, den relativen Häufigkeiten der entsprechenden Atomsorten im physikalischen Raum.

## 5.4 Der Vergleich mit anderen Modellen

Die Fenster aus 5.3 lassen sich gut mit experimentell bestimmten Fenstern der französischen Gruppen Katz, Gratias et al. und Boudard, die Boissieu et al. vergleichen. Dies ist natürlich äquivalent zu einem Vergleich der Modelle im physikalischen Raum. Eine Schwierigkeit ist beim Vergleich zu beachten: die Zuordnung der Fenster zu den Punktklassen hängt von der Wahl

Punkttyp	V/30K	in %
$B_0$	1	2.951
$B_5$	12	35.412
	(1) 6	17.707
	(2) $6/\tau^2$	6.763
	(3) $6/\tau$	10.942
$B_3$	$20 - 4\tau$	39.921
	(0*) $7 - 4\tau$	1.558
	(1) 3	8.853
	(3) 3	8.853
	(2) $15 - 8\tau$	6.066
	(5) $6/\tau$	10.942
	(6) $2/\tau$	3.647
$M_0$	$2/\tau^3$	1.393
$P$	$2/\tau$	3.647
$M_2$	$4/\tau^3$	2.786
$M_3$	$6\tau - 5$	13.893

Tabelle 5.2: Gewichtete Volumina der Unterbereiche

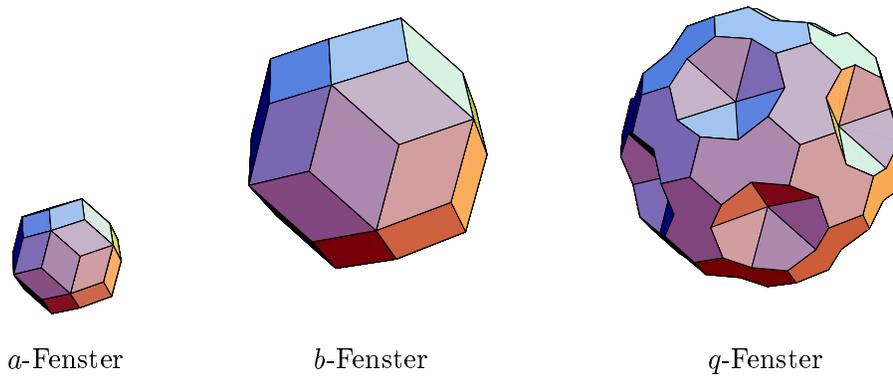
der Basis ab, die ein bestimmtes Skalierungsverhalten nach sich zieht, und außerdem von der Wahl des Gitternullpunktes. Ich ordne die Fenster der anderen Gruppen den Klassen so zu, wie es der *hier verwendeten Konvention* entspricht. In diesem Abschnitt ist wiederum nur von den *geometrischen* Strukturen die Rede, die chemische Ordnung in den Modellen ist in Anhang B besprochen.

Katz und Gratias machen für ihr Modell folgende Annahmen: Die Fenster sind ikosaedersymmetrische Polytope mit homogener Punktdichte, und sie sollen die *hardcore* und die *closeness condition* erfüllen. Damit müssen sie von zweizähligen Flächen begrenzt sein. In [Katz92] werden für i-AlCuFe folgende Fenster vorgeschlagen (siehe Abbildung 5.8):

- *a*-Fenster: ein  $\tau^{-1}$ -skaliertes Triakontaeder
- *b*-Fenster: ein  $\tau$ -skaliertes Triakontaeder
- *q*-Fenster: ein  $\tau$ -skaliertes Triakontaeder mit Einbuchtungen, die durch ein  $\tau^3$ Ⓢ entferntes *q*-Fenster entstehen.

Katz und Gratias berichten für dieses Modell eine gute Wiedergabe ihrer Beugungsdaten. Die Fenster für Elsers Modell, wie in Abschnitt 5.3 dargestellt, weisen eine große Ähnlichkeit mit denen von Katz und Gratias auf. Aus den Unterschieden der Fenster folgen die Unterschiede der Modelle im physikalischen Raum: bei Katz und Gratias ist die Auswahl der  $M_2$ - und  $M_3$ -Punkte durch die Fenster festgelegt, sie sind also über große Entfernungen streng korreliert. Außerdem kommt es vor, daß die Wahl der  $M_3$ -Positionen beide möglichen Positionen für ein  $M_2$ -Atom ausschließt. Dies führt zu einer etwas verminderten Dichte.

Boudard und de Boissieu [Bou92], [Boi94] haben an ihre Beugungsdaten für i-AlPdMn, kugelförmige Fenster angepaßt, die in erster Linie das Volumen der tatsächlichen Fenster wiedergeben sollen, dabei aber die *hardcore condition* verletzen. Ebenso wie im Modell von Katz und Gratias ist hier nicht an Unordnung im Sinne eines Random Tilings gedacht. Ein Vergleich der Volumina in Einheiten von  $30K$  ergibt eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den drei Modellen:

Abbildung 5.8: Die Fenster von Katz und Gratias für  $c$ -,  $b$ - und  $q$ -Punkte

Modell	$V(\Omega_a)$	$V(\Omega_a)$	$V(\Omega_a)$
Elser	1	$\tau^6 \approx 17.944$	$2 + 8\tau \approx 14.944$
Katz	1	$\tau^6 \approx 17.944$	$6 + 5\tau \approx 14.708$
Boudard	$\approx 1.459$	$\approx 17.982$	$\approx 15.181$

Elsers Modell ergibt eine Dichte von ca. 69.12 Atomen/nm<sup>3</sup> für AlCuFe und 64.85 Atomen/nm<sup>3</sup> für AlPdMn. Zum Vergleich: Aluminium in fcc-Struktur mit Gitterkonstante 0.404 nm enthält ca. 60.66 Atome/nm<sup>3</sup>.

Das Modell von C. Janot [Jan97] für i-AlPdMn beruht auf der einer Anordnung atomarer Mackaycluster auf einer selbstähnlichen hierarchischen Punktmenge: Die Cluster sind - als "vergrößerte Atome" - wiederum zu Mackayclustern angeordnet, die ihrerseits wieder größere Mackaycluster bilden und so fort. Beginnt man bei der iterativen Erzeugung der Mackayzentren mit einem Mackayzentrum der Klasse  $q$ , so sind nach zwei Iterationsstufen alle vier Klassen  $q$ ,  $a$ ,  $b$  und  $c$  bevölkert, und zwar mit den Anzahlen 3357, 276, 1304 und 1284. Abbildung 5.9 zeigt die Punktwolken im internen Raum. Nach Elsers Modell - das in diesem Punkt im Einklang mit den Beugungsdaten steht - dürften hier ausschließlich die Punktklassen  $q$  und  $b$  bevölkert sein. Hält der Trend zur gleichmäßigen Verteilung der Atome über die Punktklassen für höhere Inflationsstufen an, so unterscheidet sich Janots Modell damit erheblich von den bisher genannten.

## 5.5 Höhere Clusterschalen

Mit Hilfe der Fenster lassen sich in Elsers Modell Schalenstrukturen um Bergmancluster und Mackaycluster finden, das heißt, ikosaedersymmetrische Punktmenge, die ganz oder teilweise mit Atomen besetzt sind. Die Schalen können große Zwischenräume aufweisen, in denen viele weitere Atome unsymmetrisch angeordnet sind.

Sie lassen sich folgendermaßen nachweisen: eine Schale, charakterisiert durch die Klasse des Zentralatoms sowie einen Verschiebungsvektor  $v_{||}$ , wird gesucht. Als Verschiebungsvektoren kommen die Standardvektoren ⑤, ③ und ② mit  $\tau$ -Potenzen als Vorfaktoren in Frage. Wenn das Fenster der Schalenatome eine Untermenge des Elserfensters zur entsprechenden Punktklasse ist, so ist die Schale um jedes entsprechende Zentralatom vollständig vorhanden. Neben der  $b_0$ -Punkten (Klasse  $a$ ) und den  $m_0$ -Punkten (Klasse  $q$ ) kann man auch diejenigen Punkte der anderen Klassen  $b$  und  $c$  betrachten, die durch das Triakontaeder codiert werden. Wir suchen Schalen um all diese Punktsorten. Ein verschobenes Testtriaikontaeder muß also in das in Frage kommende

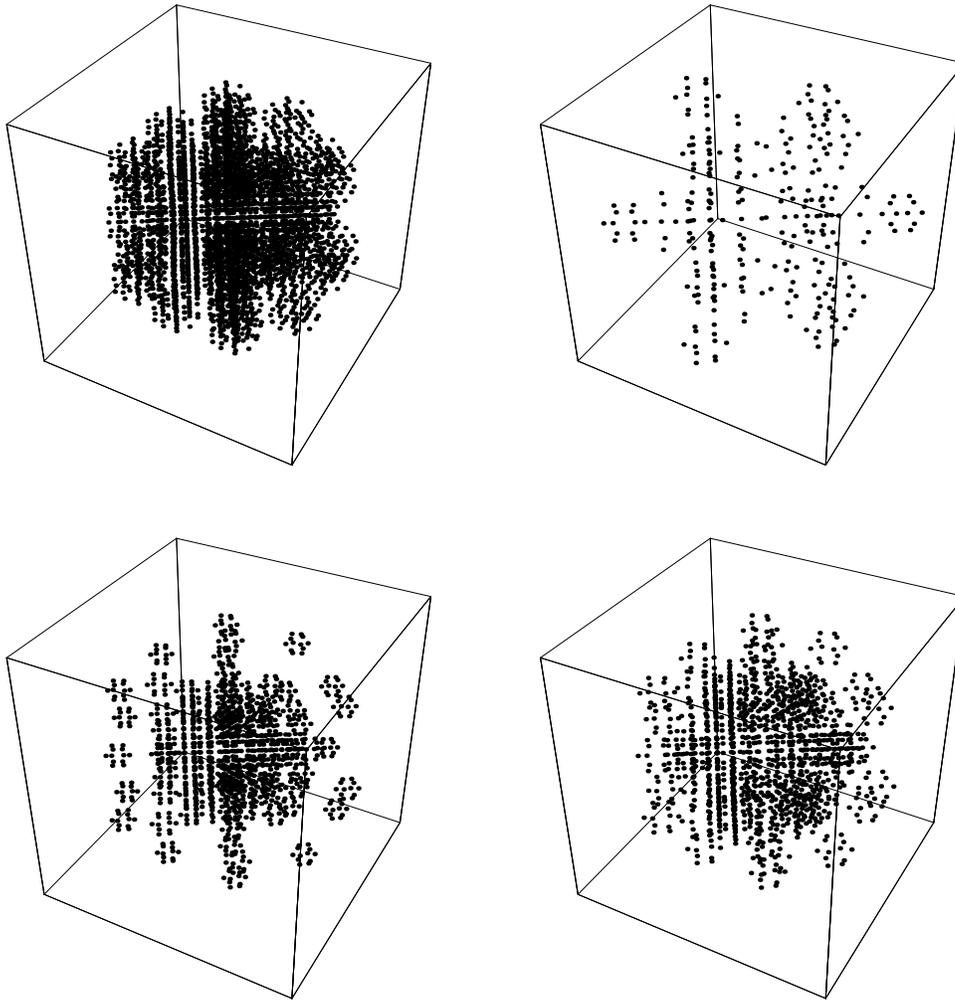


Abbildung 5.9: Janots Modell: Zentren der atomaren Mackaycluster nach der zweiten Inflation im internen Raum, Klassen  $q$ ,  $a$ ,  $b$  und  $c$ .

Fenster hineinpassen. Mögliche  $v_{\parallel}$  sind in der Tabelle 5.3 aufgeführt, zusammen mit Angaben über das Auftreten von Schalen dieser Größe um Mittelpunkte der verschiedenen Klassen. Geordnet nach Klassen der Schalenatome ergeben sich folgende Fälle:

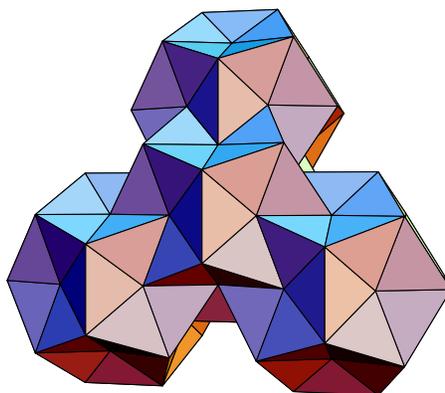
- Klasse a: Mit wachsendem  $v_{\parallel}$  geht  $v_{\perp}$  gegen 0, bleibt aber endlich. Da das  $a$ -Fenster selber nur ein Triakontaeder ist, liegt das Testtriakontaeder nie vollständig im Fenster. Die Schalen werden umso vollständiger, je größer sie gewählt sind, bleiben aber immer unvollständig.
- Klasse b: In fünfzähliger Richtung liegt das Triakontaeder bei einer Verschiebung um  $\tau \textcircled{5}$  oder kleiner vollständig im Fenster, in dreizähliger bei  $\tau^{-1} \textcircled{3}$  oder kleiner, bei zweizähliger in  $\tau^{-1} \textcircled{2}$  oder kleiner. Das entspricht im Parallelraum Zentralabständen von  $\tau^{-1} \textcircled{5}$ ,  $\tau^2 \textcircled{3}$ ,  $\tau^2 \textcircled{2}$  oder jeweils größeren.
- Klasse c: Keine Punkte vorhanden
- Klasse q: In fünfzähliger Richtung liegt das Triakontaeder bei einer Verschiebung um  $\tau^{-1} \textcircled{5}$  oder kleiner vollständig im Fenster, in dreizähliger bei  $\tau \textcircled{3}$  oder kleiner, bei

$v_{\parallel}$	$v_{\perp}$	Klasse	$+a$	$+q$	$+b$	$+c$
$\tau^{-1}\textcircled{5}$	$\tau\textcircled{5}$	c	b v ( $B_5$ )	c -	a t	q t
$\textcircled{5}$	$\textcircled{5}$	b	c -	b v ( $m_5$ )	q t	a t
$\tau\textcircled{5}$	$\tau^{-1}\textcircled{5}$	a	q v	a t	c -	b v
$\tau^2\textcircled{5}$	$\tau^{-2}\textcircled{5}$	c	b v	c -	a v	q t
$\tau^{-1}\textcircled{3}$	$\tau^2\textcircled{3}$	b	c -	b t ( $m_3$ )	q t	a -
$\textcircled{3}$	$\tau\textcircled{3}$	a	q v ( $B_3$ )	a t	c -	b t
$\tau\textcircled{3}$	$\textcircled{3}$	c	b t	c -	a t	q v
$\tau^2\textcircled{3}$	$\tau^{-1}\textcircled{3}$	b	c -	b v	q t	a t
$\tau^{-1}\textcircled{2}$	$\tau^2\textcircled{2}$	q	a t	q t	b t	c -
$\textcircled{2}$	$\tau\textcircled{2}$	q	a t	q t ( $m_2$ )	b t	c -
$\tau\textcircled{2}$	$\textcircled{2}$	q	a t	q t	b t	c -
$\tau^2\textcircled{2}$	$\tau^{-1}\textcircled{2}$	q	a t	q v	b t	c -

Tabelle 5.3: Höhere Clusterschalen

zweizähliger in  $\tau^{-1}\textcircled{2}$  oder kleiner. Das entspricht im Parallelraum Zentralabständen von  $\tau\textcircled{5}$ ,  $\tau\textcircled{3}$ ,  $\tau^2\textcircled{2}$  oder jeweils größeren.

Die folgende Tabelle zeigt in den letzten vier Spalten noch einmal die Schalen geordnet nach den Klassen der Mittelpunkte. Neben der Klasse der Schalenatome ist jeweils der Grad der Vollständigkeit aufgeführt: “v” bedeutet, daß um all diese Zentren vollständige Schalen zum Verschiebungsvektor  $v_{\parallel}$  vorliegen, “t” bedeutet, daß teilweise gefüllte Schalen vorliegen. Wir finden natürlich die bekannten Schalen der Bergman- und Mackaycluster um  $a$ - und  $q$ -Punkte. Man beachte nun die ungefähre Symmetrie zwischen den Klassen  $b$  und  $q$  beziehungsweise  $a$  und  $c$  im Hinblick auf die Größe der Fenster: es bilden sich eine zweite Sorte von “ $b$ ”-Mackayclustern um  $b$ -Punkte und eine zweite Sorte von “ $c$ ”-Bergmanclustern um  $c$ -Punkte. Beide Sorten von Clustern sind unvollständig. Die  $b$ -Mackaycluster wurden in Abschnitt 3.2 bereits erwähnt, die  $c$ -Bergmancluster finden sich im PR zwischen den drei benachbarten  $a$ -Bergmanclustern in der in Abbildung 5.10 gezeigten Konfiguration. Die vorletzte und letzte Spalte der Tabelle enthalten die entsprechenden Clusterschalen.

Abbildung 5.10: Der unvollständige Bergmancluster um  $c$ -Punkte

## Kapitel 6

# Elektronen in isolierten Metallclustern

Bis zu diesem Punkt ging es um die reine *Beschreibung* quasikristalliner Strukturen. Eine weitergehende Frage betrifft die Stabilität: *weshalb* kommt es in der Natur zur Bildung einer Struktur? Bei endlicher Temperatur  $T$  entscheidet sich das Material für die Struktur (eigentlich: das Ensemble) mit der kleinsten freien Energie  $F = U - TS$ . In diesem und dem folgenden Kapitel untersuche ich als wesentlichen Anteil der freien Energie die *Bindungsenergien* verschiedener Strukturen, die wiederum stark durch die elektronische Zustandsdichte (DOS, für “density of states”) bestimmt ist. Ausgehend von Elzers Strukturmodell werden mit verschiedenen Methoden Einelektronenzustände in ikosaedrischen Clustern und periodischen Approximanten von Quasikristallen berechnet. Um elektronische Zustandsdichten besser deuten zu können, betrachte ich in diesem Kapitel zunächst einfachere Modelle (siehe [Pettifor]): eine Tight-Binding-Näherung, in der die Cluster durch Graphen dargestellt werden, liefert idealisierte Zusammenhänge zwischen der Topologie des Clusters und seinem Einteilchenspektrum. Ein dazu komplementärer Ansatz, die ikosaedrische Störung von Zuständen im kugelsymmetrischen Clusterpotential wird im letzten Abschnitt behandelt. Im folgenden Kapitel werden genauere Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionalnäherung vorgestellt, die realistische Spektren und Bindungsenergien liefern.

### 6.1 Tight-Binding-Modelle und Graphen

Die Molekülorbitale eines Clusters sollen näherungsweise in einer Basis atomarer  $s$ -Orbitale entwickelt werden. Aus Forderung minimaler Energie für den Grundzustand folgt eine Eigenwertgleichung für die Entwicklungskoeffizienten  $b_j$ :

$$(\mathcal{H} - \epsilon_j \mathcal{O})b_j = 0$$

mit Hamiltonmatrix  $\mathcal{H}$  und Überlappmatrix  $\mathcal{O}$ .

Die Überlappmatrix wird als Identitätsmatrix angenommen oder durch eine Löwdin-Orthogonalisierung dazu gemacht, und an die Hamiltonmatrix stellen wir drei weitere Forderungen:

- Die Diagonalelemente (“on-site-Energien”) haben einen festen Wert  $E$
- Die Matrixelemente zwischen Nachbaratomen (“Hüpfelemente”) haben einen festen Wert  $h$
- Alle übrigen Matrixelemente verschwinden

Durch einfache Umskalierung lassen sich stets die on-site-Energie  $E=0$  und  $h=1$  setzen, und man erhält die Inzidenzmatrix eines Graphen, deren Eigenwerte jetzt betrachtet werden. Die starke Vereinfachung des physikalischen Bildes zahlt sich aus in Form von Theoremen, die ohne Rücksicht auf die chemischen Elemente oder die genauen Bindungsabstände die reine *Topologie* des Moleküls mit dem Einelektronenspektrum in Verbindung bringen. Die Methode läßt sich auf Matrizen mit unterschiedlichen Arten von Hüpfelementen  $h_i$  erweitern. Um allerdings unter Berücksichtigung der jeweiligen chemischen Elemente realistische Spektren oder Energiebeiträge zu berechnen, müßte man p- und d- Zustände mit in die Basis aufnehmen. Danach steht und fällt die Qualität der Ergebnisse im wesentlichen mit einer guten Bestimmung der Matrixelemente.

## 6.2 Graphen und ihr Spektrum

### Definition (Graph):

Sei  $V$  eine Menge (Vertizes) und  $K$  (Kanten) eine Menge von Paaren von Elementen aus  $V$ . Dann heißt  $G = (V, K)$  ein *Graph*.

Geometrisch werden die Vertizes eines Graphen oft als Punkte und die Kanten als deren Verbindungsstrecken gedeutet.

Sei  $G$  ein Graph der Ordnung  $n$  mit numerierten Vertizes  $v_i$ , wobei  $i \in \{1 \dots n\}$ . Die *Inzidenzmatrix*  $A(G) = (a_{ij})$  von  $G$  ist definiert durch:

$$a_{ij} = \begin{cases} 1 & (v_i, v_j) \in K \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Der *Vektorraum* von  $G$  ist die Menge aller Abbildungen  $g : V \rightarrow \mathbb{C}^n$ . Er wird aufgespannt durch die Basisvektoren

$$\begin{aligned} g_i : v_i &\rightarrow 1 \\ v_j &\rightarrow 0, \quad \text{für alle } j \neq i \end{aligned}$$

Die Inzidenzmatrix  $A(G)$  operiert auf Vektorraum von  $G$ . Gesucht ist nun das *Spektrum von  $G$* , also die Eigenwerte  $\lambda_i$  von  $A(G)$  und ihre Multiplizitäten  $m_i$ .

Eine gute Einführung in die Graphentheorie und einige nützliche Theoreme hierzu finden sich in [Boll], insbesondere zur Verwendung *kollabierter Inzidenzmatrizen*: weist ein Graph bestimmte Symmetrien auf, so läßt sich eine Matrix kleinerer Dimension finden, die die gleichen Eigenwerte wie die Inzidenzmatrix besitzt.

## 6.3 Das Momententheorem

Das Momententheorem für Tight-Binding-Modelle geht auf Friedel sowie Cyrot-Lackmann zurück. Ich folge der Darstellung in [Pettifor]. Die Verteilung der Eigenwerte  $\lambda_i$  eines Graphen  $G$  (bei Entartung werden Eigenwerte hier mehrfach gezählt) läßt sich charakterisieren durch ihre Momente  $\mu_n = \sum_i \lambda_i^n, n \in \mathbb{N}$ . In diesem Fall sind dies gleichzeitig die zentralen Momente.

$B = S^{-1}AS$  sei diagonal,  $j$  indiziere die kanonischen Basiszustände des Vektorraums von  $G$ ,  $i$  indiziere eine Menge linear unabhängiger Eigenzustände von  $A$ . Dann läßt sich das  $n$ -te Moment

folgendermaßen umschreiben:

$$\begin{aligned}
 \mu_n &= \sum_i \lambda_i^n = \sum_i (B_{ii})^n \\
 &= \sum_i (B^n)_{ii} = \text{Tr} B^n \\
 &= \text{Tr} A^n = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_p} A_{j_1 j_2} A_{j_2 j_3} \dots A_{j_p j_1}
 \end{aligned}$$

Es ist also in erster Linie die Spur über die n-te Potenz der Inzidenzmatrix, die sich für diese Matrizen durch geschlossene Pfade ausdrücken läßt: Das n-te Moment  $\mu_n$  ist also bestimmt durch die Anzahl geschlossener Pfade  $x_{j_1} x_{j_2} \dots x_{j_p}$  der Länge n auf  $G$ . Durch Abzählen solcher Pfade lassen sich Eigenschaften des Spektrums bestimmen. Das nullte Moment  $\mu_0$  ergibt die Anzahl der Vertizes, also auch der Eigenwerte (bei Entartung wieder mehrfach gezählt). Weiter betrachtet man am besten die normierten Momente  $\hat{\mu}_n = \mu_n / \mu_0$ . Das erste normierte Moment ist die mittlere on-site-Energie, in diesem Fall 0.  $\hat{\mu}_2$ , die *Varianz* des Spektrums, ist gegeben durch die mittlere Zahl der 2-Pfade, also den mittleren Grad von  $G$  (die Koordinationszahl).  $\hat{\mu}_3$ , die *Schiefe* des Spektrums, ergibt sich aus den geschlossenen 3-Pfaden, und  $\hat{\mu}_4$ , die *Bimodalität*, aus den geschlossenen 4-Pfaden.

Leider ist eine Funktion erst durch die Angabe aller Momente eindeutig bestimmt. Um von wenigen bekannten Momenten auf die DOS zu schließen, kann man an die DOS die Forderung maximaler Entropie stellen und die bekannten Momente als Nebenbedingungen betrachten. Dies führt bei Vorgabe von  $N$  Momenten auf die Form  $e^p[x]$  mit einem Polynom  $N$ ter Ordnung  $p[x]$ , ein Problem, das nur numerisch gelöst werden kann.

## 6.4 Spektren ikosaedrischer Graphen

Mit der bereitgestellten Methode sollen nun Spektren für die Cluster der Elsermodells bestimmt werden: in den Graphen entsprechen die Vertizes Atomen, die Kanten den Bindungen, also kurzen Abständen  $\frac{1}{7}\textcircled{2}$ ,  $\frac{1}{7}\textcircled{3}$  oder  $\frac{1}{7}\textcircled{5}$ . Spektren derartiger Graphen sind in den Abbildungen 6.1 und 6.2 zu sehen. Die Eigenwerte von Ikosaeder und Dodekaeder wurden exakt durch Diagonalisierung der kollabierten Inzidenzmatrix bestimmt, die Multiplizitäten folgten unter Zuhilfenahme des Momententheorems. Als Eigenwerte findet man  $-\sqrt{5}$  [3fach],  $-1$ [5],  $\sqrt{5}$  [3fach],  $5$  [1fach] für den Ikosaeder sowie  $-\sqrt{5}$  [3fach],  $-2$ [4fach],  $0$  [4fach],  $1$  [5fach],  $\sqrt{5}$ [3fach]  $3$  [1fach] für den Dodekaeder. Die übrigen Spektren wurden durch numerische Diagonalisierung der Inzidenzmatrizen berechnet.

An den Spektren fällt Verschiedenes auf: Die Multiplizitäten der ikosaedersymmetrischen Graphen, 1, 3, 4 und 5, entsprechen den Dimensionen der Darstellungen der Ikosaedergruppe (siehe Anhang A.2). Da alle Graphen ungeradzahlige geschlossene Pfade enthalten, ist keines der Spektren spiegelsymmetrisch. Die Spektren von Ikosaeder und Dodekaeder lassen sich gut vergleichen: wegen der höheren Koordinationszahl ist das Spektrum des Ikosaeders stärker aufgeweitet als das des Dodekaeders. Dieser hat, wegen der verschwindenden 3-Pfade ein relativ symmetrisches Spektrum. Erst die 5-Pfade sorgen für die Asymmetrie (in Form einer größeren Lücke). Das Spektrum des Ikosaeders dagegen fällt von links nach rechts ab. Beim Kombinieren zweier Graphen überlagern sich deren Spektren, und die zusätzlichen Kanten wirken als kleine Störung, die Zustände *gleichen Drehimpulscharakters* (erkennbar an der Multiplizität) koppelt. Dies ist an den Spektren Ikosaeder+Dodekaeder und Bergmancluster schön zu sehen. Hier treten außerdem noch zufällige Entartungen auf.

Beim Vergleich mit realistischen Molekülspektren muß man sich vergegenwärtigen, daß die Hüpfelemente in der Hamiltonmatrix vom Überlapp der Wellenfunktionen mit einem negativen

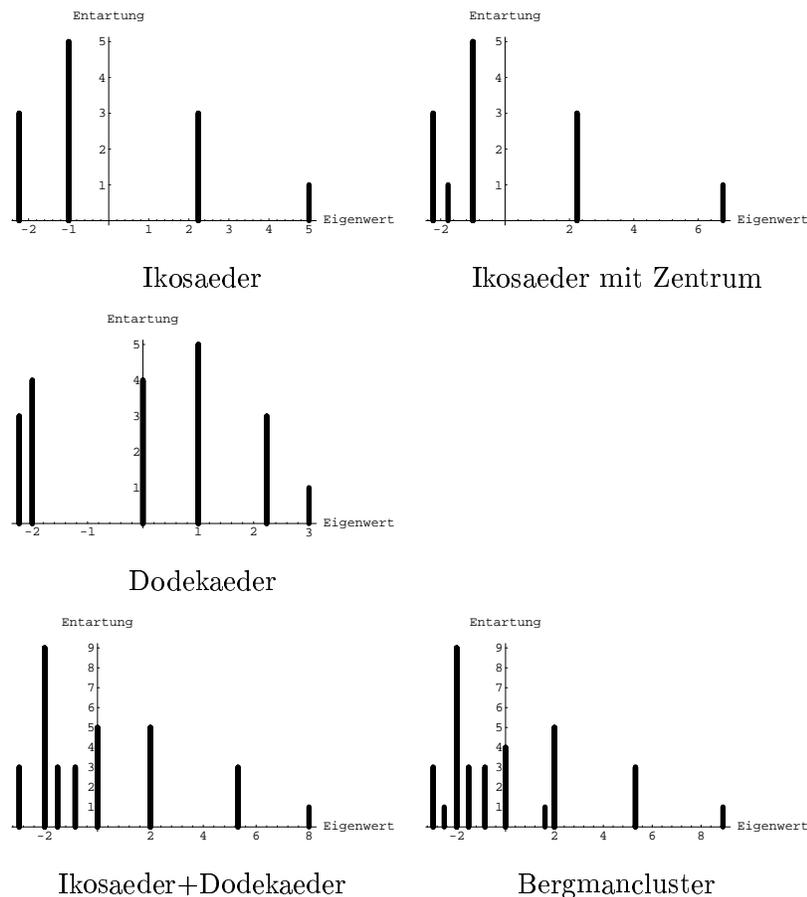


Abbildung 6.1: Multiplizitäten der Eigenwerte von Bergman-Graphen: die Eigenwerte entsprechen *negativen* Energien

effektiven Potential herrühren, also negative Werte haben, im Gegensatz zu den Elementen der Inzidenzmatrix, die nach Definition  $h=1$  betragen. In den Schaubildern ist sozusagen die *negative* Energie aufgetragen.

Um aus den Spektren einfachste Schätzwerte für “bond”-Energien (siehe [Pettifor], Kapitel 4) zu gewinnen, ist eine Annahme über die Besetzungszahl nötig. Wenn jedes Atom ein Elektron beiträgt, zwei Elektronen in ein MO passen und das Hüfelement  $h=-1$  eins beiträgt, ergeben sich für die Beispiele bei Besetzung der untersten Zustände die folgenden Energien pro Atom:

Struktur	Energie
Ikosaeder	$-\tau = -1.618$
Ikosaeder mit Zentralatom	-1.665
Dodekaeder	-1.471
Ikosaeder und Dodekaeder	-2.016
Bergmancluster	-3.334
Außenschale eines Mackayclusters	-1.912
Mackay mit $m_3$ -Atomen auf Würfel	-2.054

## 6.5 Unterschiedliche Hüfelemente

Anstelle der Inzidenzmatrizen von Graphen kann man auch solche Matrizen betrachten, die für verschiedene Sorten von Kanten (Bindungen) verschiedene Matrixelemente enthalten. Als

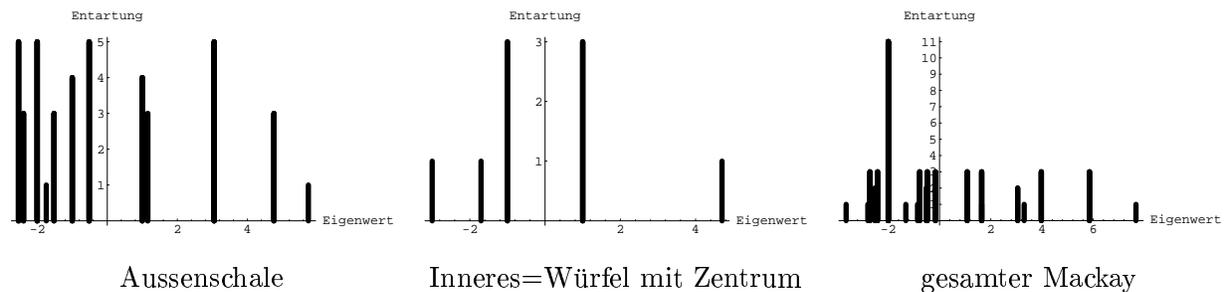


Abbildung 6.2: Eigenwerte von Mackay-Graphen

Beispiel soll die Berechnung der Momente für den Bergmancluster dienen: Seien die on-site-Energien 0 und die Matrixelemente bezeichnet durch  $\alpha$  für  $B_0$ - $B_5$ -Bindungen,  $\beta$  für  $B_5$ - $B_5$ -Bindungen,  $\gamma$  für  $B_5$ - $B_3$ -Bindungen und  $\delta$  für  $B_3$ - $B_3$ -Bindungen, so betragen die ersten 5 (nichtnormierten) Momente

$$\begin{aligned}
 \mu_0 &= 33 \\
 \mu_1 &= 0 \\
 \mu_2 &= 24\alpha^2 + 60\beta^2 + 120\gamma^2 + 60\delta^2 \\
 \mu_3 &= 180\alpha^2\beta + 120\beta^3 + 360\gamma^2\beta + 360\gamma^2\delta \\
 \mu_4 &= 288\alpha^4 + 1200\alpha^2\beta^2 + 720\alpha^2\gamma^2 + 780\beta^4 + 2160\beta^2\gamma^2 \\
 &\quad + 1440\beta\gamma^2\delta + 1080\gamma^4 + 1200\gamma^2\delta^2 + 300\delta^4
 \end{aligned}$$

Dies ergibt sich durch Abzählen der geschlossenen Wege. Durch Nullsetzen mancher Hüpfelemente erhält man die Momente für Ikosaeder, Ikosaeder mit Zentralatom und Dodekaeder.

## 6.6 Zustände im Kugelpotential mit ikosaedrischer Störung

Wir haben bis hierher die Annahme verfolgt, daß die Elektronen in erster Linie um die Atomkerne lokalisiert sind und die Molekülorbitale durch eine schwache Kopplung der Atomorbitale entstehen. Nun wollen wir einen komplementären Lösungsansatz betrachten, mit der entgegengesetzten Annahme, daß die Elektronen sich in erster Linie frei im Cluster bewegen können und die atomaren Potentiale eine leichte Störung darstellen. Mit diesem Weg, die Reihenfolge der Orbitalenergien in ikosaedersymmetrischen Clustern abzuschätzen, folge ich der Darstellung in [Schu75].

Wir betrachten die Einelektronenzustände der Valenzelektronen in einem Pseudopotential. Das Pseudopotential enthält Terme, die die Orthogonalisierung auf die Core-Zustände simulieren, was einer starken Abschirmung der Kernladungen entspricht. Deshalb kann man das Clusterpotential in erster Näherung als kugelsymmetrisch betrachten:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Z_{eff}}{r_{>}} \quad \text{mit } r_{>} = \begin{cases} R_c & r < R_c \\ r & r \geq R_c \end{cases}$$

wobei  $R_c$  der Radius einer Kugelschale ist, auf der die Summe der effektiven Kernladungen gleichmäßig verteilt sein soll.

Beim Bruch der Kugelsymmetrie durch einen kleinen ikosaedersymmetrischen Störterm müssen als Orbitale Eigenzustände zu irreduziblen Darstellungen der Ikosaedergruppe gewählt werden. Dies geschieht, indem die irreduziblen Darstellungen der sphärischen Drehgruppe als reduzible

Darstellungen der Ikosaedergruppe aufgefaßt und bezüglich dieser in irreduzible Darstellungen<sup>1</sup> zerlegt werden. Für die Darstellungen und ihre Dimensionen ergibt sich:

$$\begin{array}{lll}
 s & \rightarrow & a_g & 1 \\
 p & \rightarrow & t_{1u} & 3 \\
 d & \rightarrow & h_g & 5 \\
 f & \rightarrow & t_{2u}, g_u & 7 = 3 + 4 \\
 g & \rightarrow & g_g, h_g & 9 = 4 + 5 \\
 h & \rightarrow & t_{1u}, t_{2u}, h_u & 11 = 3 + 3 + 5 \\
 i & \rightarrow & a_g, t_{1g}, g_g, h_g & 13 = 1 + 3 + 4 + 5
 \end{array}$$

Die Termordnung für den obigen ungestörten Hamiltonoperator ist in der linken Spalte der folgenden Tabelle zu sehen:

$$\begin{array}{ll}
 1s & 1a_g \\
 2p & 2t_{1u} \\
 2s=3d & 2a_g \approx 3h_g \\
 3p=4f & 3t_{1u} \approx 4t_{2u} \approx 4g_u \\
 3s=4d=5g & 3a_g \approx 4h_g \approx 5g_g \approx 5h_g \\
 4p=5f=6h & 4t_{1u} \approx 5t_{2u} \approx 5g_u \approx 6t_{1u} \approx 6t_{2u} \approx 6h_u \\
 5d=6g=7i & 5h_g \approx 6g_g \approx 6h_g \approx 7a_g \approx 7t_{1g} \approx 7g_g \approx 7h_g
 \end{array}$$

Falls der Störterm die Orbitalenergien verglichen mit der  $l$ -Aufspaltung nur geringfügig verschiebt, ergibt sich mit der ikosaedrischen Störung die in der rechten Spalte gezeigte Termordnung.

Für die Zustände *niedriger* Energie führt diese Methode auf die gleiche Termordnung wie die Tight-Binding-Methode aus Abschnitt 6.4. Die energetisch niedrigsten Zustände des Bergmanclusters in Abbildung 6.1 lassen sich beispielsweise ihren Multiplizitäten nach indizieren als  $1a_g, 2t_{1u}, 3h_g, 2a_g, 4g_u, 3t_{1u}, 4t_{2u}$ , was im Einklang mit der hier abgeschätzten Reichenfolge ist.

---

<sup>1</sup>siehe Anhang A.2

# Kapitel 7

## Elektronen in ikosaedrischen Festkörpern

Nach den einfachen Zugängen des vorangegangenen Kapitels werden nun genauere ab-initio-Methoden verwendet, um realistische Zustandsdichten zu bestimmen. Es werden Ergebnisse von numerischen Cluster- und Bandrechnungen an Unterstrukturen der Quasikristalle i-AlCuFe und i-AlPdMn vorgestellt, nämlich kleinen atomaren Clustern und periodischen Approximanten. Als Ergebnisse liegen totale und projizierte Zustandsdichten sowie Bindungsenergien vor. Die berechneten Zustandsdichten für  $\omega$ -AlCuFe und die Quasikristall-Approximanten werden in Abschnitt 7.7 mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

### 7.1 Ziel der Rechnungen

Es sollen nun, ausgehend von Elsers Strukturmodell, mit ab-initio-Methoden die Zustandsdichten für i-AlCuFe und i-AlPdMn näherungsweise berechnet werden. Dabei stehen unterschiedliche Fragestellungen im Hintergrund: Welche Zustände finden sich in freien ikosaedrischen Clustern? Wie verändern sich deren Spektren beim Einbau der Cluster in ein Gitter? Wie verändern sie sich weiter beim Einbau in eine Struktur, die lokal der eines Quasikristalls ähnelt? Wie gut ist das Strukturmodell, insbesondere hinsichtlich der chemischen Ordnung? Ist einer der beiden Clustertypen “Bergman” und “Mackay” energetisch bevorzugt? Die Größe der untersuchten Systeme ist durch den Rechenaufwand der verwendeten Methoden beschränkt. Was beim Übergang vom periodischen Approximanten zu wirklichen quasiperiodischen Strukturen geschieht, bleibt ungewiß. Der Vergleich der Transporteigenschaften von Quasikristallen und realen Approximantenphasen legt jedoch nahe, daß die Haupteigenschaften der DOS lokal bestimmt sind.

#### 7.1.1 Wahl der chemischen Ordnung und Rechenmethoden

Da für die i-Phasen noch kein “verbindliches” Modell existiert, habe ich zur Anordnung der chemischen Elemente verschiedene Vorschläge aus der Literatur zu Rate gezogen, die im Anhang B diskutiert werden. Der Einfachheit halber habe ich unterstellt, daß die Bergmancluster jeweils chemisch gleich aufgebaut sind. Es wäre ein schönes Projekt, systematisch mit der LMTO-Methode solche Strukturvorschläge energetisch zu optimieren, sei es durch chemische Umbesetzung, sei es durch strukturelle Relaxation. Dies wird hier nicht geleistet. Es werden aber am Beispiel der Bergmancluster einige Alternativen untersucht, um zumindest Hinweise auf eine energetisch günstige chemische Ordnung zu erhalten.

Für die Behandlung freier Atomcluster habe ich das Programmpaket *Gaussian94* [gaussian94] verwendet. Leider konnten des hohen Rechenaufwandes wegen nur wenige Systeme untersucht werden. Die Bandrechnungen wurden nach der in Anhang C beschriebenen LMTO-ASA-Methode unter Verwendung des Programms *LMTO-47* (siehe [LMTO47]) durchgeführt. Bei beiden Methoden werden im Rahmen der Dichtefunktionalnäherung die Einelektronenzustandsdichte sowie die totale Energie bestimmt. Daten zu den betrachteten Strukturen und Einzelheiten zur Durchführung den Rechnungen finden sich in Anhang D. Die Dichtefunktionalmethode wird in Anhang C erläutert.

## 7.2 Cluster

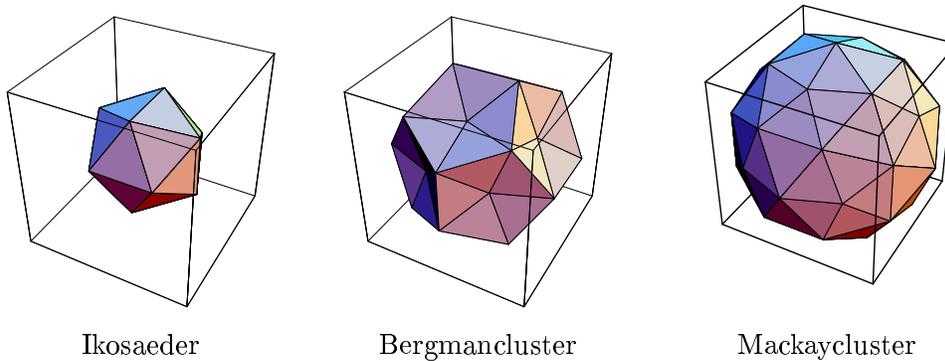


Abbildung 7.1: Die Einbettung der Cluster in eine kubischen Zelle

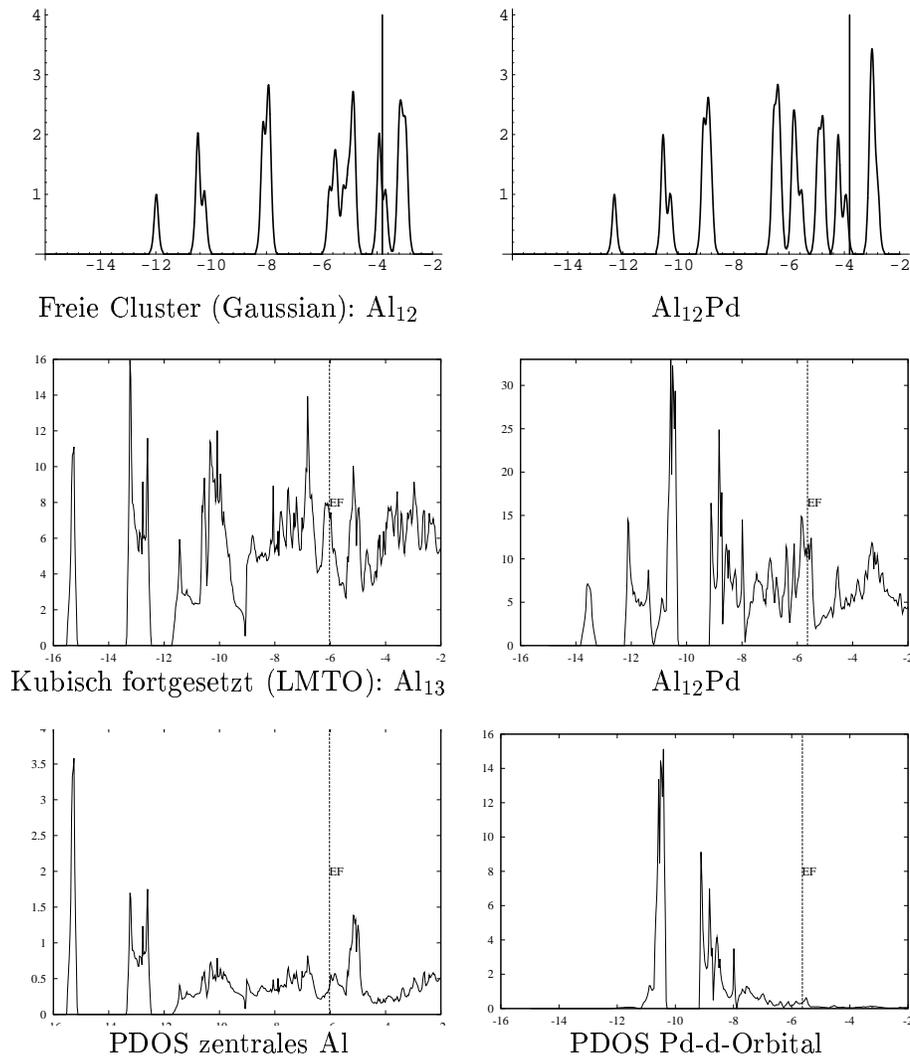
Die kleinsten ikosaedrischen Cluster in Elser's Modell sind Icosaeder, Bergmancluster und Mackaycluster (Abbildung 7.1). Um ihre Spektren und Bindungsenergien zu bestimmen, wurden sie in gleicher Geometrie zunächst als freie Cluster und dann in periodischer Anordnung auf einem kubischen Gitter untersucht, wobei sich für Bergman- und Mackaycluster die chemische Zusammensetzung verändert. Die Gitterkonstante des kubischen Gitters beträgt  $A = \tau \varnothing$ , also 0.7597 nm für AlCuFe und 0.7760 nm für AlPdMn, entsprechend den Größen im Quasikristall. Die kubische Zelle wurde gewählt, weil man so mit nur einem Cluster pro Zelle schon Bindungen zwischen Clustern erhält, welche denen im Quasikristall entsprechen.

Die oktaedrische Anordnung der Bindungen um einen Cluster kommt im Quasikristall allerdings nicht vor.

### 7.2.1 Aluminiumikosaeder

Die Zellgeometrie für den Icosaeder ist in Abbildung 7.1, links, zu sehen. In der Mitte des Clusters befindet sich ein Aluminium-, Kupfer- oder Palladiumatom. Als nächster Atomabstand zwischen Clustern ergibt sich  $\frac{1}{\tau} \varnothing$  (2-Bindung), genau wie zwischen Nachbaratomen im Cluster. In Abbildung 7.2.1 sind für Al<sub>12</sub> (frei) und Al<sub>13</sub> (periodisch) sowie Al<sub>12</sub>Pd jeweils untereinander die verbreiterten Zustände des freien Clusters, die totale DOS des periodisch fortgesetzten Clusters und die auf das Zentralatom projizierte DOS zu sehen. <sup>1</sup> Al<sub>12</sub>Cu findet sich in Abbildung 7.2.1.

<sup>1</sup>Alle LMTO-Zustandsdichten, sind in Zuständen/(eV Zelle) angegeben, die verbreiterten Clustereigenwerte dagegen in willkürlichen Einheiten, über Energien in eV. Die Fermienergie  $E_F$  wird durch eine Linie angezeigt. Man beachte den jeweils unterschiedlichen Maßstab für die verschiedenen PDOS. Die Energien aus Cluster- und Bandrechnungen lassen sich nicht ohne weiteres vergleichen. Man darf jedoch erwarten, daß beide Methoden die gleichen Trends zwischen unterschiedlichen Systemen aufzeigen.

Abbildung 7.2: DOS für die Icosaedercluster  $\text{Al}_{13}$  und  $\text{Al}_{12}\text{Pd}$ 

Die DOS weist Bandlücken weit unterhalb der Fermikante auf. Die Bänder geben in ihrer relativen Lage die Zustände der freien Cluster wieder, wobei die höherliegenden Zustände durch die Wechselwirkung zwischen benachbarten Clustern stark aufgeweitet werden. Bei  $\text{Al}_{12}\text{Cu}$  und  $\text{Al}_{12}\text{Pd}$  fällt eine hohe Spitze aus Zuständen mit hohem d-Wellenanteil des Zentralatoms auf. Entsprechend Abschnitt 6.6 sollte in einer rein ikosadrischen Umgebung die Entartung der d-Zustände nicht aufgehoben werden. Für die Aufspaltung ist vermutlich die kubische Anordnung der Icosaeder verantwortlich: die resultierende Drehgruppe ist die Tetraedergruppe.

### 7.2.2 Vom Icosaeder zum Bergmancluster

Im Bergmancluster tritt zum Icosaeder eine weitere Dodekaederschale von Atomen hinzu. Die Zellgeometrie ist in Abbildung 7.1, Mitte zu sehen: auf jeder Zellfläche liegen zwei  $B_3$ -Atome, welche die Cluster zu einem durchgehenden kubischen Netzwerk verbinden. In Abbildung 7.2.1 sind Zustandsdichten für den Al-Icosaeder und den Al-Bergmancluster (Geometrie siehe 7.1, Mitte), jeweils mit Kupfer als Zentralatom, gezeigt. Die Anordnung der Diagramme entspricht der in Abbildung 7.2.1. Der freie Bergmancluster hat die Zusammensetzung  $\text{Al}_{32}\text{Cu}$ , die entsprechende Zelle wegen der Atome auf den Zellflächen  $\text{Al}_{26}\text{Cu}$ .

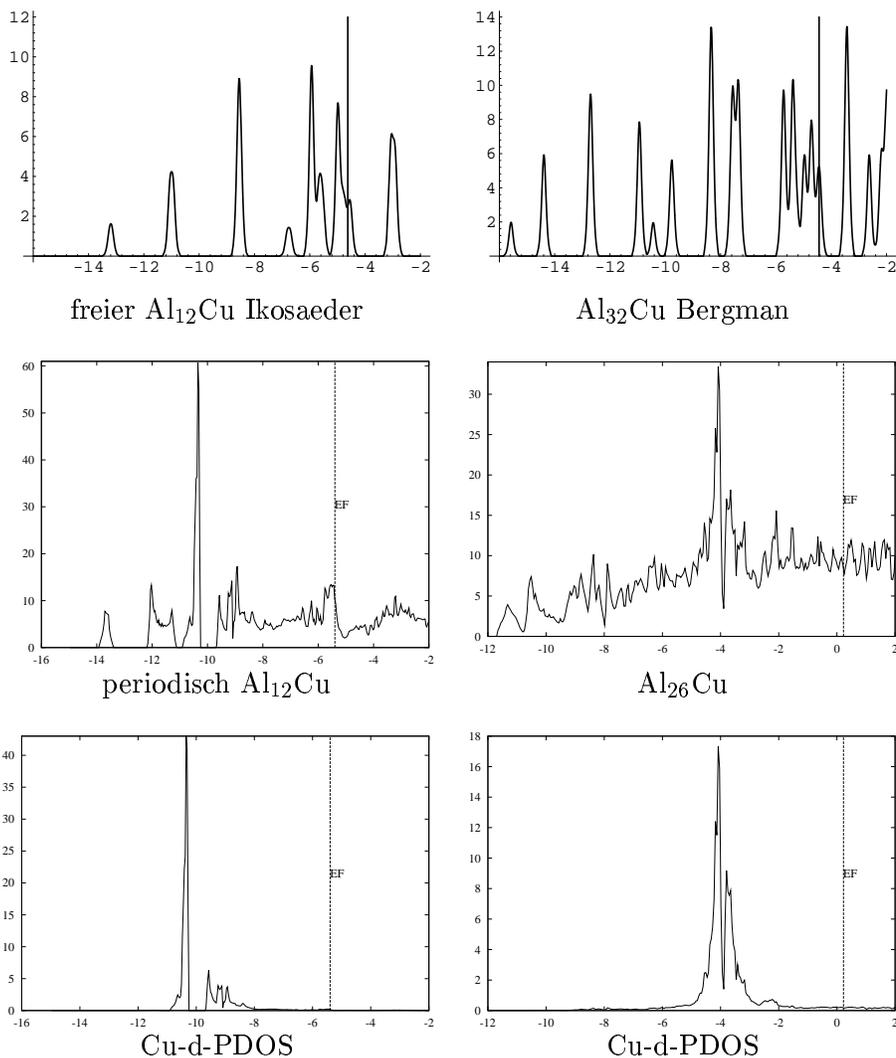


Abbildung 7.3: LMTO-DOS für Al-Cu-Cluster

Wie äußert sich der Übergang vom Icosaeder zum Bergmancluster in der DOS? Durch die hinzukommende zweite Aluminiumschale treten weitere Zustände auf, und das Spektrum verbreitert sich insgesamt. In der Bandrechnung werden die scharfen Kupfer-d-Zustände durch die stärkere Kopplung stark verbreitert und die Bandlücken schließen sich. Außerdem verschiebt sich das Spektrum samt Fermikante um mehrere eV nach oben.

### 7.2.3 Verschiedene Bergmancluster

Zum Vergleich verschiedener Modelle für die chemische Ordnung (siehe Anhang B) wurden weitere periodisch angeordnete Bergmancluster betrachtet. In der Zelle ergibt sich ein größerer Leerraum. Da die Zelle in Bezug auf den Cluster als benachbarte  $B_5$ - oder P-Position gedeutet werden kann, wurde hier teilweise ein *zusätzliches* Atom gesetzt. Ich habe zunächst Beispiele mit Raumgruppe  $Pm3$  gerechnet: dies ist die maximal mögliche Symmetrie bei der Einbettung ikosaedrischer Cluster in eine kubische Zelle.

- Al<sub>20</sub>Cu<sub>7</sub>: Wie Al<sub>26</sub>Cu, die gemeinsamen Kanten benachbarter Cluster sind nun mit Kupfer besetzt.

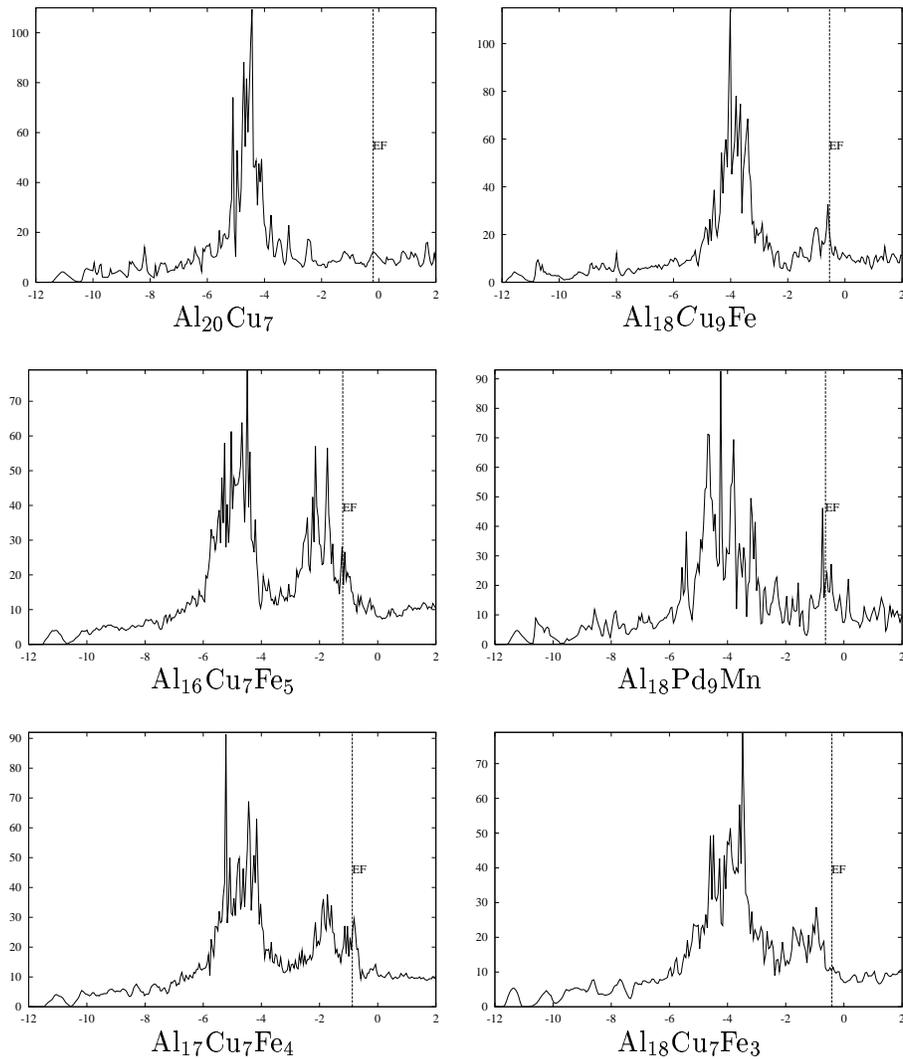


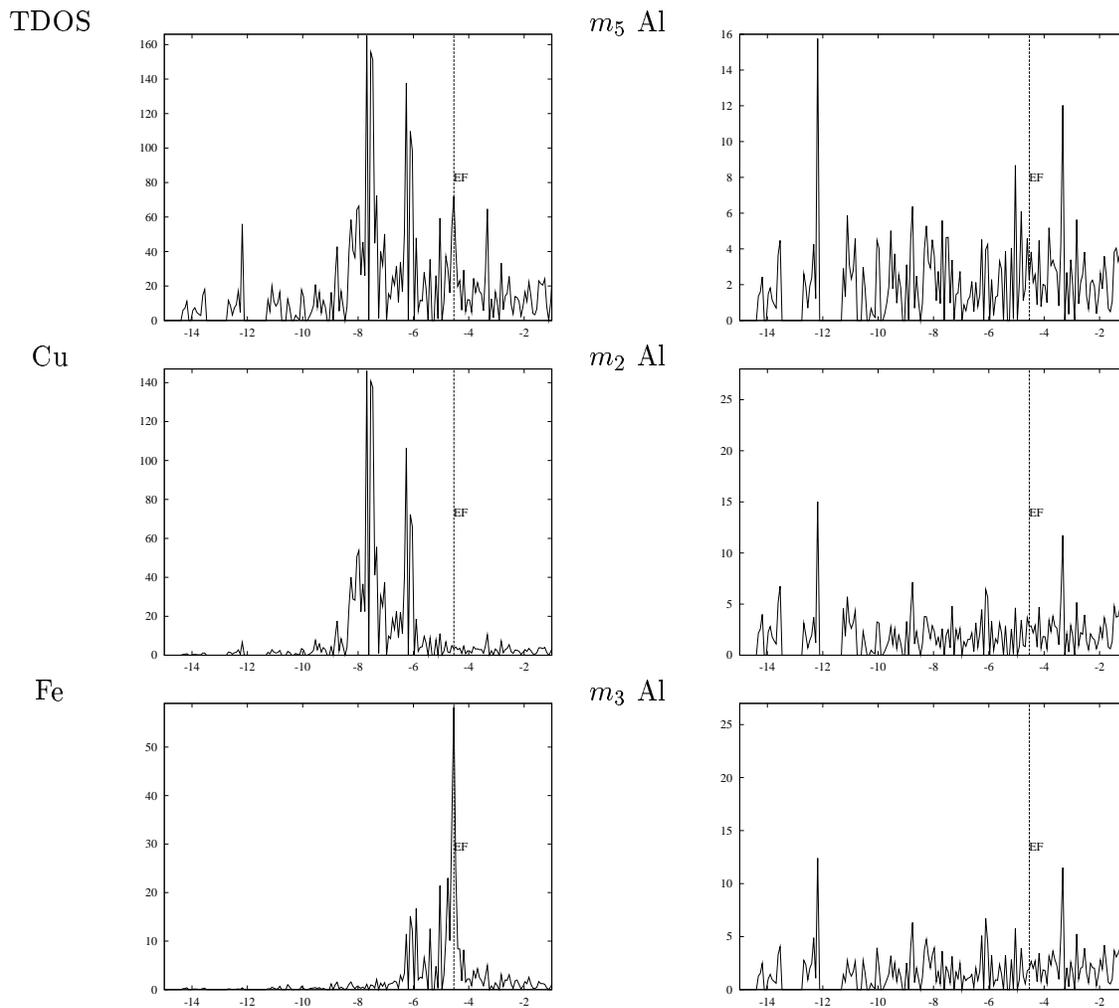
Abbildung 7.4: LMTO-DOS für verschiedene Bergmancluster

- $\text{Al}_{18}\text{Cu}_9\text{Fe}$ : Angepaßt an [Cor91]
- $\text{Al}_{18}\text{Pd}_9\text{Mn}$ : Analoge Stöchiometrie für  $\text{AlPdMn}$

Um die Stöchiometrie genauer einstellen zu können, wurde die dreizählige Drehachse aufgegeben, was zur Raumgruppe  $Pmm$  mit geringerer Symmetrie führt:

- $\text{Al}_{18}\text{Cu}_7\text{Fe}_3$ : genauere Anpassung an [Cor91]
- $\text{Al}_{17}\text{Cu}_7\text{Fe}_4$ : Angepaßt an [Katz95], sehr ähnlich Elsers Vorschlag (4 anstelle von 3 Eisenatomen als  $B_5$ )
- $\text{Al}_{16}\text{Cu}_7\text{Fe}_5$ : wie zuvor, mit Eisen anstelle von Aluminium in der Zellecke

Die LMTO-Zustandsdichten sind in Abbildung 7.2.1 gezeigt: keine der Strukturen bildet ein deutliches Pseudogap aus. Bei  $\text{Al}_{16}\text{Cu}_7\text{Fe}_5$  und  $\text{Al}_{17}\text{Cu}_7\text{Fe}_4$  treten Aufspaltungen der Eisenzustände auf, die allerdings unterhalb der Fermikante liegen. Die totalen Energien in Tabelle 7.2 favorisieren besonders die aluminiumreichen Verbindungen, was eventuell auf einen systematischen Fehler in der Bestimmung der Energien zurückgeht.

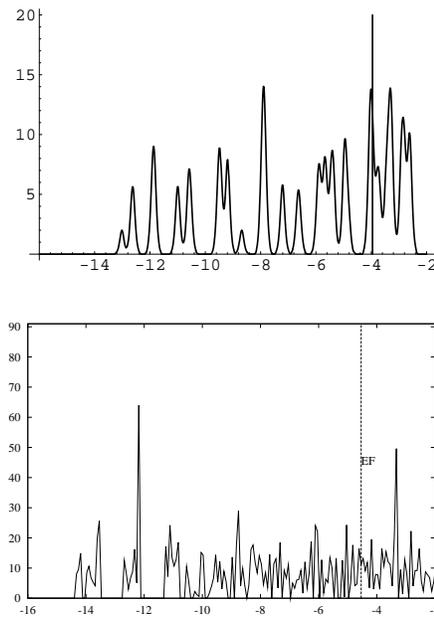
Abbildung 7.5: LMTO-DOS für den Mackaycluster  $\text{Al}_{18}\text{Cu}_9\text{Fe}_2$ 

### 7.2.4 Mackaycluster

Die Zellgeometrie für den Mackaycluster ist in Abbildung 7.1, rechts gezeigt. Je zwei benachbarte Cluster sind, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, verbunden durch sechs gemeinsame Atome auf der Zellfläche sowie ein ‐Dellenatom‐ ( $m_2$ ) im Zellinneren.

Die Elemente wurden in einer Weise verteilt, die dem Modell [Katz95] nahekommt:  $m_0$ : Fe,  $m_3$ :  $\text{Al}_6\text{Fe}$ ,  $m_5$ : Al,  $m_2$ :  $\text{Cu}_3\text{Al}_2$ . Die  $m_3$ -Positionen der innere Schale sind auf den Ecken eines Würfels gewählt, mit dem Fe-Atom und einer leeren Position auf der dreizähligen Achse. Damit besitzt die Zelle eine dreizählige Drehachse, aber keine Spiegelebene.

Die DOS weist viele Bandlücken auf, die Hauptspitzen gehen auf die stark aufgespaltenen Cu-d-Zustände zurück. Für die energetisch ungünstige Spitze bei  $E_F$  ist das  $m_3$ -Fe-Atom verantwortlich. Die Bindungsenergie (vergleiche Tabelle 7.2) ist verglichen mit den Energien der Bergmancluster auffallend gering. Der freie Cluster konnte nur mit Aluminium und ohne  $m_3$ -Atome gerechnet werden. Zum Vergleich findet sich in Abbildung 7.6 eine hypothetische LMTO-DOS, bei der nur die PDOS der  $m_5$  Al- und  $m_2$  Al-Atome berücksichtigt und entsprechend ihrer Anzahl im freien Cluster gewichtet sind. Die Fermienergie müßte hier allerdings neu angepaßt werden.

Abbildung 7.6:  $Al_{43}$ -Mackaycluster

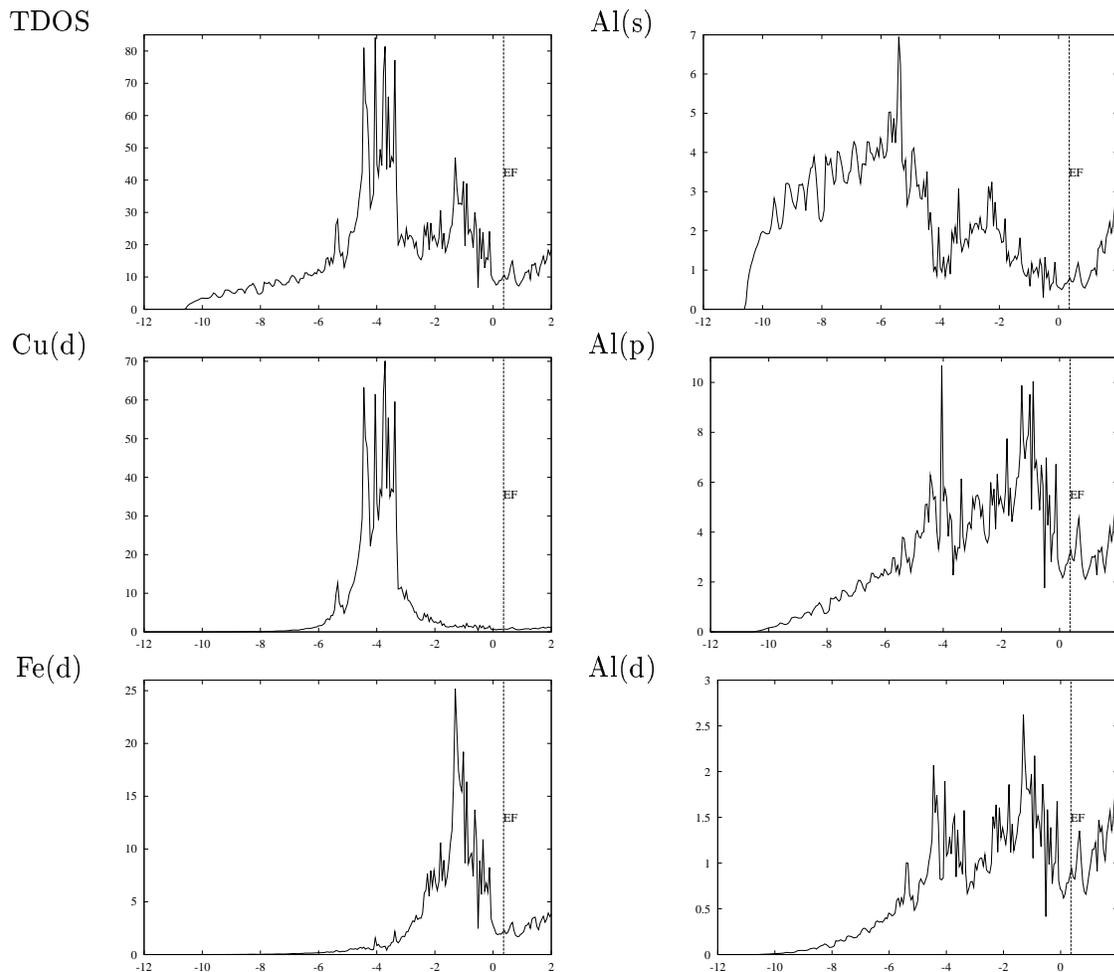
### 7.3 $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$

Diese stabile kristalline Phase ähnelt in ihrer chemischen Zusammensetzung der ikosaedrischen Phase, besitzt aber eine völlig andere Struktur und dient hier zum Vergleich. Die Zelle ist tetragonal mit  $a=0.6336$  nm und  $c=1.4870$  nm. In Abbildung 7.2.3 sind die DOS und verschiedene PDOS dargestellt, die sich mit den experimentellen Ergebnissen in [Bel93] vergleichen lassen. Es zeigt sich ein deutliches Pseudogap, an dessen Ausbildung Eisen und alle Aluminiumatome beteiligt sind.

### 7.4 Kubische 1/1-Approximanten

Nun kommen wir zur Behandlung größerer Modellsysteme, die lokal eine gute Annäherung an die quasikristallinen Phase darstellen. Der hypothetische kubische 1/1-Approximant zum Modell von Katz und Gratias wurde von Cockayne et al. ([Cock93]) durch Vertauschen und Relaxation von Atomen energetisch und in Bezug auf die Diffraktionsbilder optimiert. Dabei verkürzte sich in den Bergmanclustern der Zentralabstand der  $B_5$ -Atome auf ca. 94 %, während der Zentralabstand der  $B_3$ -Atome um ca. 1.4 % wuchs. Die Zelle enthält 128 Atome, die Gitterkonstante beträgt  $\tau^2 \varnothing = 1.23$  nm. LMTO-Rechnungen an dieser Struktur sind bereits von de Laissardière und Fujiwara in [Lai94] publiziert. Für i-ALPdMn wurde entsprechend Elsers Vorschlag zur chemischen Ordnung ein entsprechender Approximant mit gleicher Geometrie, aber der Skalierung  $\tau^2 \varnothing = 1.2557$  nm betrachtet.

Die Zustandsdichten sind in den Abbildungen 7.2.4 und 7.3 zu sehen. Beide Systeme zeigen ein Pseudogap, an dessen Ausbildung jeweils die d-Zustände von Eisen/Mangan sowie die s- und p-Zustände des Aluminiums beteiligt sind. Die Fermikante liegt bei AlCuFe etwas unter und bei ALPdMn etwas über dem lokalen Minimum der DOS.

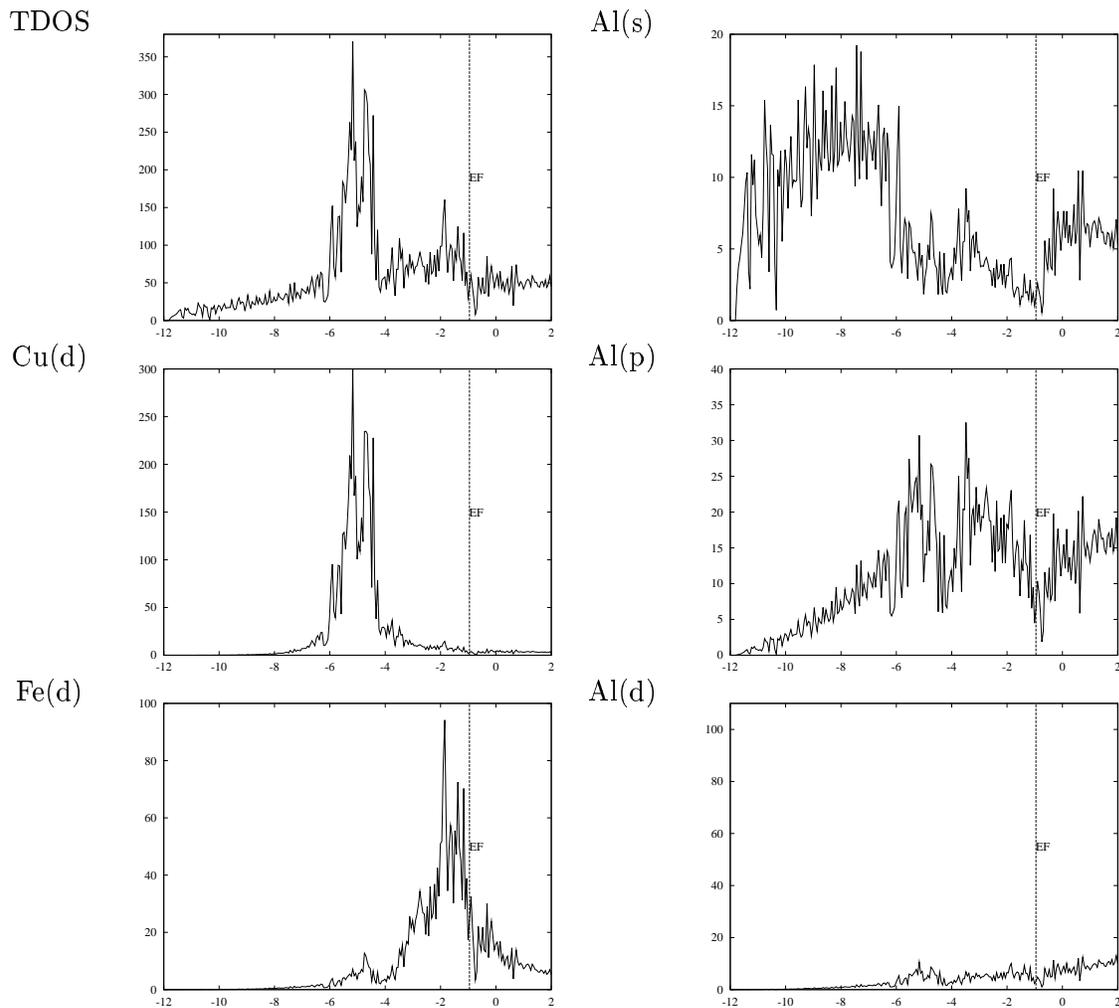
Abbildung 7.7: LMTO-DOS für  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe

## 7.5 Simpleton-Zelle

Das Dekorationsmodell für die kanonischen Rhomboeder (siehe Abschnitt 3.5) wurde hier direkt umgesetzt. Die Konfiguration von zwei spitzen und zwei flachen Rhomboedern um einen Simpletonvertex lässt sich periodisch fortsetzen. Es ergibt sich eine triklone Zelle, die je 2 inäquivalente Bergman- und Mackaycluster enthält. Die Wahl einer  $M_2$ - und einer  $M_3$ -Position geschieht ohne Beschränkung der Allgemeinheit und führt zum Verlust der beiden Spiegelebenen in der Zelle, weitere 7 von 20  $M_3$  sind willkürlich gewählt. Bei der hier getroffenen Wahl der chemischen Ordnung, entsprechend dem Modell von Katz und Gratias bildet sich kein Pseudogap aus, was vermutlich an der “ungünstigen” Wahl der Eisenpositionen liegt.

## 7.6 Bindungsenergien

Die Bindungsenergien je Atom aller untersuchten Strukturen sind in den Tabellen 7.1 und 7.2 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Clusterrechnungen erstaunen nicht: das Einbringen von Zentralatomen in den “leeren” Ikosaeder erhöht die kohäsive Energie (die negative Bindungsenergie pro Atom). Die kohäsive Energie des Bergmanclusters ist geringer als die des Ikosaeders. Die kohäsive Energie des Mackayclusters ist - der großen Hohlräume wegen - erwartungsgemäß gering.

Abbildung 7.8: LMTO-DOS für den kubischen Approximanten  $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$ 

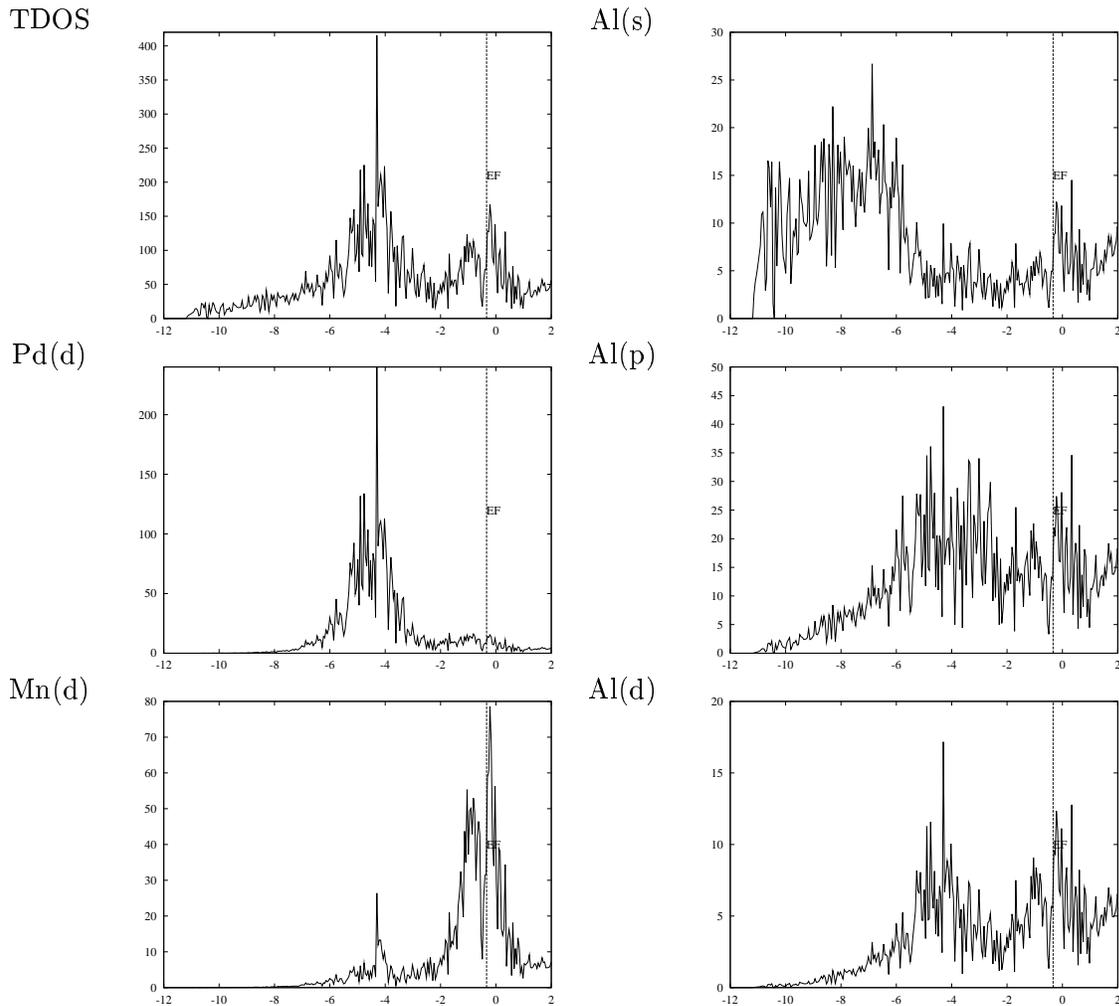
Bei den LMTO-Rechnungen wurden zum Vergleich auch die Bindungsenergien einfacher kristalliner Strukturen berechnet. Die Strukturdaten stammten aus [Metal], Eisen und Mangan wurden ferromagnetisch (mit getrennten Orbitalen für die beiden Spinstellungen) gerechnet. Der Vergleich mit Daten aus [Kittel] legt allerdings den Verdacht nahe, daß generell die Bindungsenergie von Aluminium überbewertet ist. Obwohl die totale Energie die zentrale Größe im Dichtefunktionalformalismus ist, stößt die LMTO-Methode gerade hier an ihre Grenzen. Die Bestimmung der stabilen Struktur durch den Vergleich kohäsiver Energien wird jedoch noch durch weitere Umstände erschwert: Die betrachteten Systeme stellen (besonders hinsichtlich der chemischen Ordnung) allenfalls Stichproben aus der Menge der möglichen Strukturen dar. Außerdem wären bei Strukturrelaxation weitere Energieabsenkungen zu erwarten. All dies macht die Interpretation der Energiewerte ziemlich zweifelhaft. Die Frage, ob Bergman- oder Mackaycluster als energetisch stabilisierte Grundbausteine der Struktur anzusehen sind, konnte also nicht mit Bestimmtheit geklärt werden. Die Daten, so wie sie vorliegen, sprechen jedoch für eine Bevorzugung der Bergmancluster und insbesondere der darin enthaltenen Ikosaeder.

Struktur	$E_{bind}$
<b>Ikosaeder</b> Al <sub>12</sub>	-1.88667
Al <sub>12</sub> Pd Spin 0	-2.20668
Spin 1	-2.2292
Al <sub>12</sub> Cu	-2.26489
<b>Bergman</b> Al <sub>32</sub> Cu	-2.14398
<b>Mackay</b> Al <sub>43</sub>	-1.91573

Tabelle 7.1: Die Bindungsenergien freier Cluster in eV/Atom

Struktur	$E_{bind}$
<b>Elemente</b> Al FCC	-6.56434
Fe $\alpha$ BCC	-6.60385
Fe $\gamma$ FCC	-6.55195
Cu FCC	-3.00855
Pd FCC	-5.19907
Mn $\gamma$	-3.10807
<b>Ikosaeder</b> Al <sub>13</sub>	-8.37831
Al <sub>12</sub> Cu	-8.32805
Al <sub>12</sub> Pd	-8.24255
<b>Bergman</b> Al <sub>26</sub> Cu	-8.53415
Al <sub>20</sub> Cu <sub>7</sub>	-7.75294
Al <sub>18</sub> Cu <sub>9</sub> Fe	-7.04861
Al <sub>18</sub> Pd <sub>9</sub> Mn	-7.59174
Al <sub>18</sub> Cu <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	-7.66606
Al <sub>17</sub> Cu <sub>7</sub> Fe <sub>4</sub>	-7.49578
Al <sub>16</sub> Cu <sub>7</sub> Fe <sub>5</sub>	-7.45689
<b>Mackay</b> Al <sub>18</sub> Cu <sub>9</sub> Fe <sub>2</sub>	-3.6221
<b><math>\omega</math>-Phase</b> Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	-8.30035
<b>Kub. Appr.</b> Al <sub>80</sub> Cu <sub>32</sub> Fe <sub>16</sub>	-8.0637
Al <sub>88</sub> Pd <sub>28</sub> Mn <sub>12</sub>	-8.13923
<b>Simpleton</b> Al <sub>39</sub> Cu <sub>18</sub> Fe <sub>7</sub>	-7.53985

Tabelle 7.2: LMTO-Bindungsenergien in eV/Atom

Abbildung 7.9: LMTO-DOS für den kubischen Approximanten  $\text{Al}_{88}\text{Pd}_{28}\text{Mn}_{12}$ 

## 7.7 Der Vergleich mit experimentellen Daten

Ein erstaunliches Merkmal der ikosaedrischen Phasen  $i\text{-AlCuFe}$  und  $i\text{-AlPdMn}$  ist die äußerst geringe und mit steigender Temperatur abnehmende Leitfähigkeit  $\sigma_{4K} = 100 - 200 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Als Ursachen werden in der Literatur ein *lokales Minimum* der elektronischen Zustandsdichte im Bereich der Fermikante (*Pseudogap*) sowie eine starke Lokalisierung dieser Zustände angeführt, die sich in der Zustandsdichte in schmalen, hohen Spitzen (Spikes) zeigen sollte. Diese treten auch bei der Lösung großer quasiperiodischer Modellsysteme auf. Das Pseudogap wurde für verschiedene ikosaedrische Phasen von Z. M. Stadnik et al. [Sta96] durch UV-Photoemissionsspektroskopie nachgewiesen. Messungen bei einer Auflösung von 6 meV (siehe [Sta96]) geben jedoch keinen Hinweis auf Spikes.

Die Spikes in den hier berechneten Zustandsdichten müssen nicht auf lokalisierte Zustände hinweisen, da in LMTO-Rechnungen an großen Elementarzellen ähnliche Muster auch als numerische Artefakte auftreten. Die Lage der Hauptmaxima wird durch die Rechnungen passabel wiedergegeben.

Die projizierten Zustandsdichten lassen sich experimentell durch Röntgenemissionsspektroskopie (SXES) bestimmen: In [Bel93] geben E. Bélin et al. Spektren für verschiedene atomare Orbitale an, die in guter Näherung die entsprechenden projizierten Zustandsdichten wiederge-

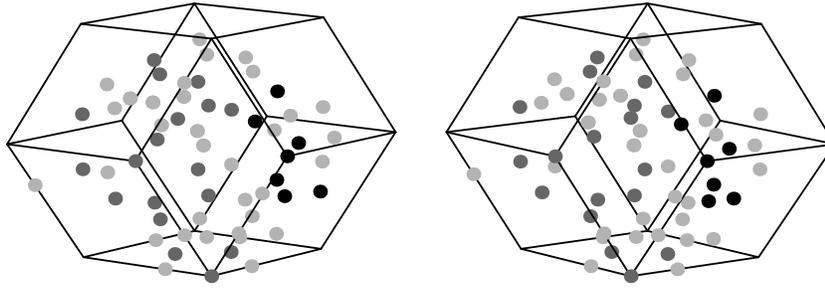
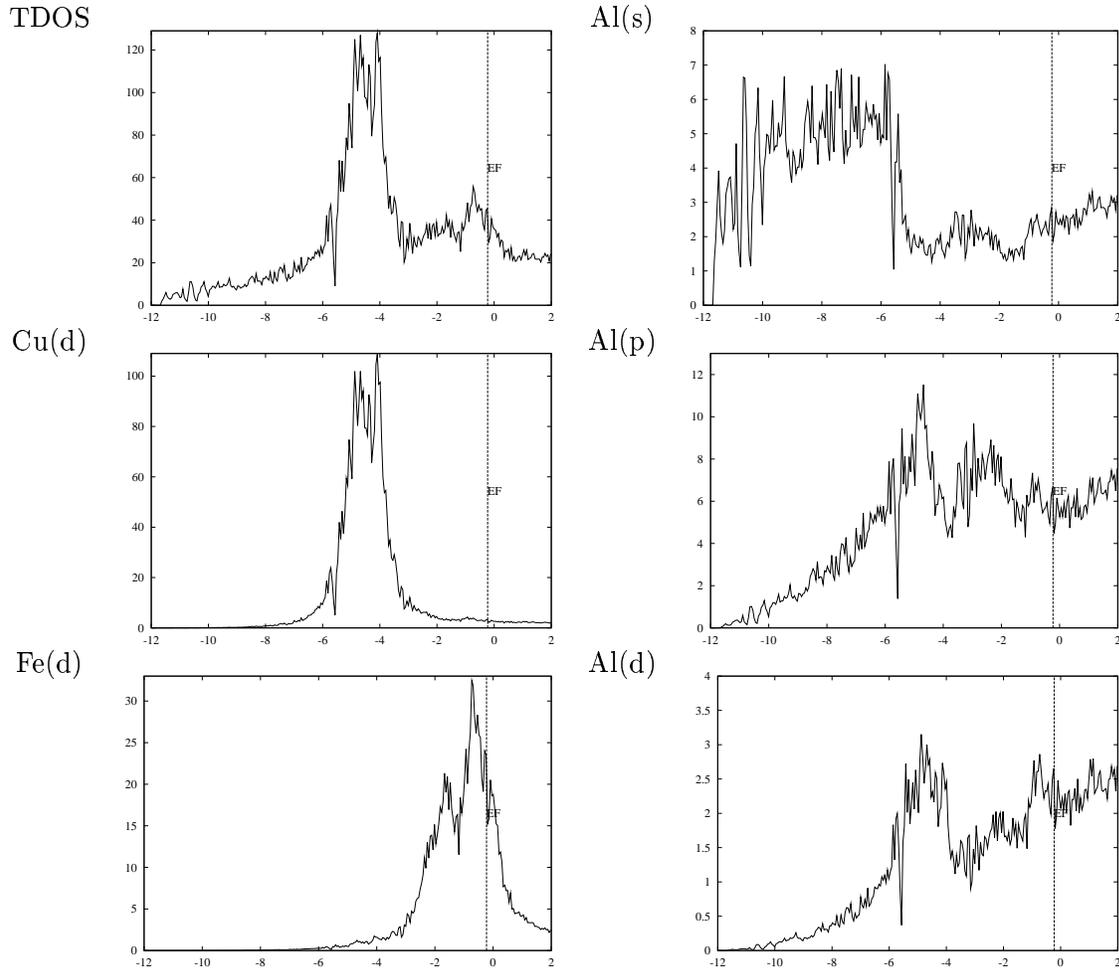


Abbildung 7.10: Die Simpletonzelle

Abbildung 7.11: LMTO-DOS für die Simpletonzelle  $\text{Al}_{39}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_7$ 

ben. Die genaue Wiedergabe der DOS ist dabei durch die Breite der Röntgenübergänge (0.2-0.5 eV) und durch das Auflösungsvermögen der Apparatur begrenzt. Der Vergleich der PDOS für Al-s, Al-d, Al-p, Cu-d, Fe-d, Pd-d und Mn-d in den Abbildungen 7.2.3, 7.2.4 und 7.3 mit entsprechenden Meßergebnissen für  $\omega$ - $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , i- $\text{AlCuFe}$  und i- $\text{AlPdMn}$  ergibt wiederum eine passable Übereinstimmung in der Gesamtform der Spektren und der Lage der Maxima.

## 7.8 Trends in den Zustandsdichten

Die Vorhersagekraft der im letzten Kapitel vorgestellten "einfachen" Methoden erwies sich als eher gering: für die Cluster bestätigte sich durch die ab-initio-Rechnungen lediglich die Reihenfolge der untersten Niveaus mit Multiplizitäten 1, 3 und 5. Beim Einbau der Cluster in eine periodische Struktur schließen sich die Bandlücken, und die Grobform der DOS wird weniger durch die Topologie und Symmetrie der Anordnung als durch die Häufigkeit gewisser atomarer Umgebungen bestimmt, wobei die Anordnung der chemischen Elemente (also im Hinblick auf das Momententheorem: die genauen Werte der on-site-Energien und der Hüfpelemente) eine entscheidende Rolle spielt.

Der Einfluß einzelner Atome auf die berechnete DOS und totale Energie zeigt sich in den projizierten Zustandsdichten: die Erwartung, daß gleiche Atome in gleicher lokaler Umgebung sehr ähnliche PDOS aufweisen sollten, wird durch die Resultate der Rechnungen bestätigt. Generell tragen die Aluminiumatome mit ihren schwach gebundenen s- und p-Zuständen einen ziemlich gleichmäßigen Untergrund zur TDOS bei. Die näher am Kern lokalisierten d-Zustände von Kupfer und Palladium führen zu einem ausgeprägten Maximum weit unterhalb der Fermikante. Die d-Zustände von Eisen und Mangan erzeugen ein weiteres Maximum an der Fermikante, das sich unter Umständen durch Hybridisierung mit Aluminiumorbitalen aufspaltet und durch das entstehende lokale Minimum ("Pseudogap") eine entscheidende Energieabsenkung bewirken kann. Es bleibt unklar, welche Rolle die Kupfer- beziehungsweise Palladiumatome dabei spielen, die kaum mit den Übergangsmetallen und nur leicht mit den Aluminiumzuständen hybridisieren: offensichtlich sind sie zur Stabilisierung nötig, da alle bisher bekannten stabilen quasikristallinen Phasen mindestens ternäre Verbindungen sind.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Ausgehend von V. Elser's Modell für i-AlCuFe und i-AlPdMn wurden im Sinne eines Dekorationsmodells die Atompositionen auf den Tiles bestimmt und ein Algorithmus entwickelt, der vorgegebene Random-Tiling-Approximanten entsprechend Elser's Regeln mit Atomen dekoriert. Es wurden Datensätze mit bis zu ca. 41000 Atomen erzeugt. Weiter wurden die Strukturen, unter der Annahme eines idealen zugrundeliegenden Tilings, als Streifenprojektionsmenge aufgefaßt, die Fenster im internen Raum konstruiert und Unterbereiche dieser Fenster als eine Art "Landkarte" den Positionen auf den Tiles zugeordnet. Diese Konstruktion erlaubt detaillierte Vergleiche mit konkurrierenden Modellen: es zeigt sich, daß Elser's Modell in der geometrischen Ordnung - bis auf das bei Elser zugrundegelegte Random Tiling und die stochastische Sekundärstruktur - weitgehend mit den Modellen von Katz, Gratias et al. sowie dem Modell von Boudard, de Boissieu et al. übereinstimmt. Mit Hilfe der Fenster wurde das Auftreten unvollständiger ikosaedrischer Schalenstrukturen untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden im Rahmen desselben Strukturmodells elektronische Zustandsdichten und Bindungsenergien für freie und periodisch fortgesetzte Metallcluster, für die kristalline  $\omega$ -Phase und periodische Quasikristall-Approximanten berechnet. Zur Festlegung der chemischen Ordnung wurden verschiedene Vorschläge aus der Literatur in Betracht gezogen. Die berechneten totalen und projizierten Zustandsdichten der kubischen Approximanten geben in der groben Form experimentelle Resultate für vergleichbare ikosaedrischer Phasen wieder, insbesondere führt die Hybridisierung von Aluminium- und Übergangsmetallorbitalen auf ein kleines Pseudogap nahe der Fermienergie. Im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen weisen die berechneten Zustandsdichten eine Feinstruktur aus schmalen Spitzen ("Spikes") auf, bei denen es sich jedoch möglicherweise um ein numerisches Artefakt handelt.



# Anhang A

## Sammelsurium zur ikosaedrischen Geometrie

### A.1 Der goldene Schnitt $\tau$

Der goldene Schnitt  $\tau$  ist definiert als positive Lösung der Gleichung  $\tau^2 = 1 + \tau$ .  $\tau$  ist irrational, da aus  $\tau = p/q$  mit ungeradem  $p$  oder  $q$   $p^2 - q^2 = pq$  folgen würde,  $p$  und  $q$  also gerade sein müssen - im Widerspruch zur Voraussetzung.

Es gilt  $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ ,  $\tau^{-1} = \tau - 1$  sowie die Kettenbruchdarstellung

$$\tau = 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}$$

denn dieser Ausdruck erfüllt  $\tau = 1 + 1/\tau$  und damit  $\tau^2 = 1 + \tau$ .

Aus der Kettenbruchdarstellung folgt eine Approximation durch Quotienten aufeinanderfolgender Fibonaccizahlen  $1, 1, 2, 3, 5, 8, 13 \dots$  mit  $f_1 = 1$ ,  $f_2 = 1$  und  $f_{n+1} = f_n + f_{n-1}$ . Ganzzahlige Potenzen  $\tau^n$  und  $\tau^{-n}$  mit  $n \in \mathbb{N}$  lassen sich stets folgendermaßen zerlegen:

$$\begin{aligned}\tau^n &= f_n \tau + f_{n-1} \\ \tau^{-n} &= (-1)^n (f_{n+1} - f_n \tau)\end{aligned}$$

### A.2 Die Ikosaedergruppe $I_h$

Die Ikosaedergruppe  $I$  ist die Drehgruppe des platonischen Ikosaeders. Sie wird erzeugt durch Generatoren  $g_2$  und  $g_5$  mit den Eigenschaften

$$(g_2)^2 = (g_5)^5 = (g_2 g_5)^3 = e$$

Dies sind Drehungen um eine zweizählige und um eine benachbarte fünfzählige Achse.  $I$  umfaßt 60 Gruppenlemente und besitzt Untergruppen der Ordnungen 2, 3 und 5. Die Charaktere  $\chi$  der Ikosaedergruppe sind in der folgenden Tafel gezeigt:

Klasse	Klasse	5	41	32	$31_+^2$	$31_-^2$
		A	G	H	T	T
$C(e)$	1	1	4	5	3	3
$C(g_5)$	12	1	-1	0	$\tau$	$1 - \tau$
$C(g_5^2)$	12	1	-1	0	$1 - \tau$	$\tau$
$C(g_3)$	20	1	1	-1	0	0
$C(g_2)$	15	1	0	1	-1	-1

Läßt man noch die Rauminversion  $i$  mit  $i^2 = e$  zu, gelangt man zur *Punktgruppe*  $I_h$  des Ikosaeders. Sie enthält Spiegelebenen und umfaßt insgesamt 120 Gruppenelemente. Bei den Darstellungen bezeichnen  $g$  und  $u$  gerades bzw. ungerades Verhalten bei Rauminversion.

Die Ikosaedergruppe  $I_h$  läßt sich als Permutationsgruppe der Ikosaederecken auffassen. Nach der Wahl von sechs Ikosaederecken  $\mathfrak{S}_1 \dots \mathfrak{S}_6$  wie in 2.5.1 lassen sich die Gruppenelemente als Permutationen mit Vorzeichenwechsel schreiben:

$$\begin{aligned}
 g_2 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 2 & 1 & 6 & \bar{4} & \bar{5} & 3 \end{pmatrix} \\
 g_5 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 1 & 3 & 4 & 5 & 6 & 2 \end{pmatrix} \\
 g_3 = g_2 g_5 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 2 & 6 & \bar{4} & \bar{5} & 3 & 1 \end{pmatrix} \\
 i &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \bar{1} & \bar{2} & \bar{3} & \bar{4} & \bar{5} & \bar{6} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Damit ist die Gruppe  $I_h$  in die sechsdimensionale hyperkubische Gruppe  $(\mathbf{Z}/2\mathbf{Z})^6 \times_s S(6)$  eingebettet. Schreibt man die Gruppenelemente in Form sechsdimensionaler Matrizen, so zerfällt der  $\mathbb{R}^6$  in zwei dreidimensionale invariante Unterräume  $\mathbb{E}_{\parallel}$  und  $\mathbb{E}_{\perp}$  zu den beiden dreidimensionalen Darstellungen von  $I$ .

### A.3 “Schnitt und Projektion” für Tilings

In [Baa90] und [Kra91] wird eine cut and project-Methode zur Erzeugung nichtperiodischer Tilings verwendet, die sich nicht nur auf Vertizes, sondern auch auf die Tiles und ihre verschiedendimensionalen Begrenzungen bezieht. Um die Verwendung des Triakontaeders als Fenster für die ikosaedrischen Tilings zu begründen, liefere ich hier eine knappe Beschreibung:

Man beginnt mit einem kubischen Gitter  $\mathcal{G} \subset \mathbb{R}^{2d}$ . Die *Voronozelle* (auch: “Wigner-Seitz-Zelle”)  $V_q$  zum Gitterpunkt  $q$  ist die Menge aller Punkte, deren Abstand von  $q$  kleiner oder gleich dem Abstand von irgendeinem anderen Gitterpunkt ist. Bei einem primitiv-kubischen Gitter ist die Voronoizelle ein  $2d$ -dimensionaler Hyperkubus, und die  $p$ -Begrenzungen sind jeweils  $p$ -dimensionale Hyperkuben, also Punkte, Strecken, Quadrate, Würfel bzw. Hyperkuben. Bei anderen Gittern sind die Formen komplizierter. Die Voronoizellen zu benachbarten Gitterpunkten haben gemeinsame Begrenzungen.

Zu jeder Begrenzung einer Voronoizelle ist ein *duales* Objekt definiert: Seien  $q_1, \dots, q_i$  Gitterpunkte, deren Voronoizellen eine gemeinsame  $p$ -Begrenzung  $P$  haben, so ist das zu  $P$  duale Objekt  $P^*$  definiert als die konvexe Hülle dieser Gitterpunkte.  $P$  und  $P^*$  schneiden sich in genau einem Punkt, und die Summe ihrer Dimensionen ergibt  $2d$ . Die dualen Objekte zu den Ecken der Voronoizellen heißen Delonezellen. Jedes Gitter definiert also einen Komplex von Voronoizellen und einen Komplex von dazu dualen Delonezellen.

Jetzt wenden wir die bekannte cut-and-project-Methode im Bild der atomaren Hyperflächen an. Im besonderen Fall der ikosaedrischen Tilings mit  $d = 3$  betrachten wir den Schnittraum

$\mathbb{E}_{\parallel}$  (siehe Abschnitt 2.5.1). Verläuft der Schnitt durch eine 6-, 5-, 4- oder 3-dimensionale Voronoi-Begrenzung (“Hyperfläche”), so wird die dazu duale Begrenzung projiziert. Als Bilder unter der Projektion ergeben sich die Tiles, ihre Flächen, Kanten und Vertizes. Das Triakontaeder als Projektion des sechsdimensionalen Hyperwürfels nach  $\mathbb{E}_{\perp}$  codiert deshalb die Vertizes, also die nulldimensionalen Begrenzungen des Rhomboedertilings. Die Rollen von Voronoi- und Delonezellen können bei der Konstruktion auch vertauscht werden, um ein anderes Tiling zu erhalten.

## A.4 Koordinaten zum Elsermodell

### A.4.1 Notationen

Neben unserer Bezeichnungsweise für die Translationsklassen werden auch die folgenden Notationen verwendet:

Tübingen	a	b	c	q
Boudard et al.	$bc_0$	$n_1$	$bc_1$	$n_0$
Katz et al.	$bc_1$	$n_2$	$bc_2$	$n_1$

### A.4.2 Die Projektoren $\pi_{\parallel}$ und $\pi_{\perp}$

Für kartesische Koordinaten und unsere Wahl der Basis in den Unterräumen lauten die entsprechenden Matrizen:

$$\begin{aligned} \pi_{\parallel} &\equiv \frac{s}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & -\tau & 0 & \tau \\ 1 & \tau & \tau & 0 & -1 & 0 \\ \tau & 0 & 0 & 1 & \tau & 1 \end{pmatrix} \\ \pi_{\perp} &\equiv \frac{s}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \tau & -\tau & 1 & 0 & -1 \\ \tau & -1 & -1 & 0 & -\tau & 0 \\ -1 & 0 & 0 & \tau & -1 & \tau \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

mit  $s \equiv 1/\sqrt{\tau+2}$ . Für die konkrete Berechnung von  $\phi \equiv \pi_{\perp} \circ \pi_{\parallel}^{-1}$  von  $\mathcal{G}_{\parallel}$  nach  $\mathcal{G}_{\perp}$  gilt

$$\phi : \frac{s}{\sqrt{2}}(h + h'\tau, k + k'\tau, l + l'\tau) \rightarrow \frac{s\tau}{\sqrt{2}}(h - h'\frac{1}{\tau}, k - k'\frac{1}{\tau}, l - l'\frac{1}{\tau})$$

oder kurz  $s \rightarrow s' = \tau s, \tau \rightarrow \tau' = \frac{-1}{\tau}$ .

Die  $\tau$ -Skalierung eines Parallelraummoduls um  $\tau$ , das heißt, die Abbildung  $I_{\parallel} : x_{\parallel} \rightarrow \tau x_{\parallel}$  erfolgt bei unserer Wahl der Basis hochdimensional durch eine Abbildung mit der Matrixdarstellung

$$I = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Die  $\tau$ -Skalierung wirkt sich im internen Raum  $\mathbb{E}_{\perp}$  als  $-\frac{1}{\tau}$ -Skalierung aus.

### A.4.3 Die Standardvektoren ⑤, ③ und ②

	$ \mathcal{A}_i $	$a$	$a_{\parallel}$	$ a_{\parallel} $	$a_{\perp}$	$ a_{\perp} $
⑤	12	$A(1, 0, 0, 0, 0, 0)$	$\frac{As}{\sqrt{2}}(0, 1, \tau)$	$A/\sqrt{2}$	$\frac{As}{\sqrt{2}}(0, \tau, -1)$	$ \textcircled{5} $
③	20	$A\frac{1}{2}(1, 1, 1, -1, 1, -1)$	$\frac{As}{\sqrt{2}}(0, \tau, \frac{1}{\tau})$	$\sqrt{3/2}sA$	$\frac{As}{\sqrt{2}}(0, -1, -\tau^2)$	$ \tau\textcircled{3} $
②	30	$A(0, 0, 1, 0, 0, 1)$	$\frac{As}{\sqrt{2}}(1/\tau, \tau, 1)$	$\sqrt{2}sA$	$\frac{As}{\sqrt{2}}(-\tau^2, -1, \tau)$	$ \tau\textcircled{2} $

$A$  bezeichnet hier die sechsdimensionale Gitterkonstante.  $\frac{1}{\tau}\textcircled{5}$ ,  $\frac{1}{\tau}\textcircled{3}$  und  $\frac{1}{\tau}\textcircled{2}$  werden auch als 5-Bindung, 3-Bindung und 2-Bindung bezeichnet.

### A.4.4 Abstände im Bergman- und Mackaycluster

Die Radialabstände beziehungsweise die Abstände jeweils benachbarter Atome auf den Schalen betragen im Bergmancluster und im Mackaycluster

Bergman		Mackay	
$b_0 - b_5$	$\frac{1}{\tau}\textcircled{5}$	$m_0 - m_3$	$\frac{1}{\tau}\textcircled{3}$
$b_0 - b_3$	$\textcircled{3}$	$m_0 - m_2$	$\textcircled{2}$
$b_5 - b_5$	$\frac{1}{\tau}\textcircled{2}$	$m_0 - m_5$	$\textcircled{5}$
$b_3 - b_3$	$\frac{1}{\tau}\textcircled{2}$	$m_3 - m_3$	$\frac{1}{\tau}\textcircled{2}$
$b_5 - b_3$	$\frac{1}{\tau}\textcircled{3}$	$m_3 - m_2$	$\frac{1}{\tau}\textcircled{3}$
		$m_3 - m_5$	$\frac{1}{\tau}\textcircled{2}$
		$m_2 - m_2$	$\frac{1}{\tau}\textcircled{2}$
		$m_2 - m_5$	$\frac{1}{\tau}\textcircled{3}$

## Anhang B

# Zur chemischen Ordnung

Sind durch Streuexperimente die *Positionen* der Atome in einer Struktur geklärt, beispielsweise durch die Angabe von hochdimensionalem Gitter und Fenstern, so stellt sich die nächste Frage: wie sind in der Struktur die *chemischen Elemente* verteilt?

Dieser Abschnitt bietet einen Überblick über Vorschläge aus der Literatur zur chemischen Ordnung in i-AlCuFe und i-AlPdMn. Eine gängige Annahme lautet: in gleichen lokalen Umgebungen befinden sich jeweils gleiche Elemente. Damit zerfallen die Fenster in kompakte Bereiche, die die Plätze für verschiedene Elemente codieren. Dies ist nicht nur plausibel im Hinblick auf die Energieminimierung, auch die Experimente stützen diese Annahme. Dagegen steht allerdings die Existenz phasonischer Störungen, die vermutlich mit dem Hüpfen von Atomen einhergeht und damit vermutlich die chemische Ordnung beeinträchtigt.

Von der Hypothese hoher chemischer Ordnung ausgehend, habe ich experimentell bestimmte Fenster mit den Fenstern des Elsermodells verglichen. Die Modelle setzen ein unterschiedliches Maß an theoretischen Forderungen voraus und beziehen sich teils auf die Strukturen im physikalischen Raum, teils auf die Fenster im internen Raum. Ich habe versucht, die Ergebnisse mit möglichst plausiblen Annahmen auf Elsers Punkttypen zu beziehen. Neben Elsers Punkttypen (der Lage der Atome bezogen auf Bergmancluster) gebe ich auch die Einteilung in Bezug auf die Mackaycluster an.

Theorien über die chemische Ordnung sind Bedingung für eine realistische Berechnung der Elektronenzustände. Aufschluß über die chemische Ordnung liefern Streuexperimente und der Vergleich mit bekannten stabilen Strukturen (bevorzugte lokale Umgebungen), aber auch die Berechnung von totalen Energien unter Verwendung von einfacheren oder raffinierteren Wechselwirkungspotentialen. Die in Kapitel 7 vorgestellten Bandrechnungen sollen unter anderem zur Überprüfung dieser Vorschläge zur chemischen Ordnung dienen.

### B.0.5 i-AlCuFe

- In [Cor92] berichten Cornier-Quincandon et al. über Neutronenstreuexperimente an i-Al<sub>62</sub>Cu<sub>25,5</sub>Fe<sub>12,5</sub> mit isotopensubstituiertem Fe und Cu. Das Resultat in Bezug auf die Elemente ist ein schalenartiger Aufbau der Fenster. Leider werden nur qualitative Angaben gemacht. In der Tabelle finden sich geschätzte Werte. Insbesondere kann bei den B<sub>3</sub>-Positionen nicht entschieden werden, welche Atome auf der Verbindungskante zweier Bergmancluster liegen.
- Die Vorschläge von Katz und Gratias [Katz92], [Katz95] beziehen sich auf die von ihnen konstruierten Fenster: mit der Forderung, daß in gleichen lokalen Umgebungen gleiche Elemente zu finden sind, kommen sie zu einer geometrischen Unterteilung der Fenster in

Bereiche, die jeweils die Plätze für ein Element codieren. Mit einer etwas willkürlichen Zuschreibung der Elemente, die eine realistische Gesamtstöchiometrie ergibt, entfernen sie sich etwas von den in [Cor92] veröffentlichten Ergebnissen. Sie berichten aber, daß dieses Modell die Streuintensitäten gut wiedergibt. Ich habe ihre Feinunterteilung der Fenster mit meiner Unterteilung der Fenster nach Positionstypen verglichen. Im Hinblick auf den geometrischen Vergleich sind die Ergebnisse exakt, in der Tabelle finden sich gerundete Werte.

- Cockayne berichtet in [Cock93], vermutlich aufbauend auf Katz' Arbeit, über simulated annealing-Rechnungen an einem Approximanten, bei denen sowohl die Energie (unter Verwendung einfacher Paarpotentiale) als auch die Wiedergabe der Streuintensitäten optimiert wurden (siehe Abschnitt 7.4). Der Approximant mit 14 inäquivalenten Positionen liefert sozusagen einige Stichproben aus dem Fenster. Ich habe den Elser-Punkttypen einfach die Stöchiometrie aus Cockaynes Approximanten zugeschrieben.
- Elser schließlich schreibt in [Els97] für jeden seiner Punkttypen genau eine Atomsorte vor, mit zwei Ausnahmen: die  $B_5$ -Punkte sind im mit Al besetzt, bis auf je drei nicht benachbarte Punkte pro Bergmancluster, die mit Fe besetzt sind. Die  $B_3$ -Punkte, die zwei Bergmanclustern gemeinsam sind, tragen Cu-Atome, die restlichen Al. Dieses Modell ähnelt im Hinblick auf die Bergmancluster dem Vorschlag von Cockayne und ist ansonsten Elsers Typeinteilung angepaßt.

Typ	%	Cornier-Q.	Katz	Cockayne	Elser
$B_0$	3.0	Cu	Cu	Cu	Cu
$B_5$	35.4	$Al_{40}Cu_{40}Fe_{20}$	Al	$Al_9Fe_3$	$Al_9Fe_3$
$B_3$ Kante	19.1	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	Cu	Cu	Cu
$B_3$ sonst	20.8	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	Al	$Al_7Cu$	Al
$P$	3.6	Al	Fe	Al	Fe
$M_0$	1.4	Fe	Fe	-	Al
$M_3$	13.9	Al	$Al_{58}Fe_{42}$	$Al_3Fe$	Al
$M_2$	2.7	Al	$Al_{67}Cu_{33}$	-	Cu
$m_0$	3.0	Fe	$Fe_{76}Cu_{24}$	-	Al, Cu
$m_3$	20.7	$Al_{90}Cu_{10}$	$Al_{71}Fe_{29}$	-	Al, Fe
$m_5$	21.4	$Cu_{55}Fe_{30}Al_{15}$	$Al_{83}Fe_{17}$	-	Al, Fe
$m_2$	40.5	$Al_{75}Cu_{20}Fe_5$	$Cu_{53}Al_{47}$	-	Cu, Al
Gesamt	100	-	$Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$	$Al_{62.9}Cu_{25.2}Fe_{11.9}$	$Al_{62.7}Cu_{24.8}Fe_{12.5}$

### B.0.6 i-ALPdMn

- Boudard et al. fassen in [Bou92] und [Boi94] die Ergebnisse aus Neutronenbeugung [Bou92] und anomaler Röntgenbeugung [Boi94] an i- $Al_{68.7}Pd_{21.6}Mn_{9.7}$  im "sphärischen Modell" zusammen. Aus den niedrigen Beugungsordnungen lassen sich als Fenster Kugeln konstruieren, die das Volumen der Fenster gut wiedergeben sollen. Mittels anomaler Röntgenbeugung nahe der Pd-Kante konnte ein Kontrast zwischen den Elementen erzeugt werden. Das Ergebnis: die kugelförmigen Fenster sind aus sphärischen Schalen aufgebaut, die die verschiedenen Elemente codieren. Ich habe in die Unterteilung meiner Fenster wie in Kapitel 5 beschrieben durchgeführt, und die radiale Abfolge und die Volumina dieser Unterbereiche mit den veröffentlichten Schalenradien verglichen. Ein exakter geometrischer Vergleich der Kugelschalen und Polytope wäre bei der begrenzten Genauigkeit des sphärischen Modells nicht besonders aufschlußreich. Die Zuordnung ist der für AlCuFe bei Cornier-Quincandon sehr ähnlich, wobei Kupfer dem Palladium und Eisen dem Mangan

entspricht. Wiederum können die  $B_3$ -Positionen nicht weiter unterteilt werden. In [Boi94] ist zusätzlich von einer Unschärfe bzw. möglichen Zersplitterung der Fenster die Rede.

- Janot beschreibt in [Jan97] im Zusammenhang mit seiner Theorie hierarchischer Cluster folgende chemische Ordnung: Al, Pd und Mn sind derart auf Mackaycluster verteilt, daß sich die Cluster aufgrund offener oder abgeschlossener Schalen nach außen hin wie vergrößerte Al- bzw. Übergangsmetallatome verhalten (A-Cluster bzw. T-Cluster). Da die Besetzung sich auf die Mackaycluster bezieht, habe ich die Verbindung zu den Elsertypen nur qualitativ herstellen können. Die Verteilung ähnelt der von Boudard und de Boissieu beschriebenen.
- Elser's Dekoration in [Els97] entspricht der für AlCuFe, wobei Cu durch Pd und Fe durch Mn zu ersetzen ist. Die etwas andere Stöchiometrie ergibt sich, indem außerdem die Punkttypen  $P$ , und  $M_2$  mit Al besetzt werden.

Typ	%	Boudard	Janot A	Janot T	Elser
$B_0$	3.0	Pd	-	-	Pd
$B_5$	35.4	Al	Al, Pd, Mn	Al, Pd	$Al_9Mn_3$
$B_3$ Kante	19.1	$Al_{40}Pd_{40}Mn_{20}$	Al	Al	Pd
$B_3$ sonst	20.8	$Al_{40}Pd_{40}Mn_{20}$	-	-	Al
$P$	3.6	$Al_{50}Mn_{50}$	Mn, Pd	Pd, Al	Al
$M_0$	1.4	Mn	Al	Al	Al
$M_3$	13.9	Al	Al	Al	Al
$M_2$	2.7	Al	Al	Pd, Al	Al
$m_0$	3.0	Mn	Al	Al	Al, Pd
$m_3$	20.7	Al	Al	Al	Al, Mn
$m_5$	21.4	$Al_{90}Mn_{10}$	MnPd	Pd, Al	Al, Mn
$m_2$	40.5	$Al_{50}Pd_{40}Mn_{10}$	Al	Pd, Al	Al, Pd
Gesamt	100	$Al_{70.6}Pd_{21}Mn_{8.4}$	$Al_{76}Pd_{12}Mn_{12}$	$Al_{61}Pd_{39}$	$Al_{69.2}Pd_{22}Mn_{8.8}$

Ich gehe davon aus, daß all diese Dekorationen sich an den Ergebnissen in [Cor92] beziehungsweise [Bou92] und [Boi94] orientieren und deshalb nicht wirklich unabhängig sind.

Allgemein ist noch einmal zu betonen, daß die Resultate von Cornier et al. für AlCuFe und von Boudard et al. für AlPdMn den experimentellen Befund mit einem Mindestmaß an geometrischen Annahmen wiedergeben, allerdings mit sehr beschränkter Genauigkeit. Elser's Vorschläge sind auf sein Modell hin zugeschnitten. Er nimmt ein besonders hohes Maß an chemischer Ordnung an. Alle Vorschläge stimmen darin überein, daß die  $B_0$ -Punkte mit Kupfer/Palladium, die  $B_5$ -Punkte hauptsächlich mit Aluminium und die  $B_3$ -Punkte mit Aluminium und Kupfer/Palladium besetzt sind. Bei den Eisen- beziehungsweise Manganpositionen, die im Hinblick auf das Pseudogap in der DOS besonders wichtig sind, gehen die Vorschläge stark auseinander.



# Anhang C

## Etwas Theorie zur Behandlung von Elektronenzuständen

In diesem Kapitel sind theoretische Grundlagen für die numerischen Elektronenrechnungen dieser Arbeit zusammengefasst: Zunächst wird gezeigt, wie man vom allgemeinen Vielteilchenproblem durch eine Reihe von Näherungen zu effektiven Einteilchengleichungen gelangen kann. Dann wird das Konzept der Dichtefunktionalmethode vorgestellt und schließlich gezeigt, wie diese in der LMTO-Methode zur Berechnung elektronischer Bänder realisiert ist.

### C.1 Die Behandlung von Elektronensystemen

#### C.1.1 Vielteilchenprobleme

Moleküle und Festkörper werden quantenmechanisch durch Vielteilchenwellenfunktionen für Kerne und Elektronen beschrieben:

$$\Psi(x_1, \dots, x_N, X_1, \dots, X_M) \quad \text{mit} \quad x_i = (\vec{r}_i, s_i) \quad \text{und} \quad X_i = (\vec{R}_i, S_i)$$

Dabei bezeichnen  $r_i$  und  $s_i$  mögliche Positionen und Spinquantenzahlen für die Elektronen,  $R_I$  und  $S_I$  entsprechend für die Kerne: Die Gesamtheit dieser Wellenfunktionen bilden einen Hilbertraum. Tatsächlich benötigt wird nur der Unterraum der Wellenfunktionen, die symmetrisch/antisymmetrisch gegen Austausch ununterscheidbarer Teilchen mit ganzzahligem/halbzahligem Spin sind.

Die zeitliche Entwicklung eines reinen Zustandes im Schrödingerbild ist bestimmt durch den Hamiltonoperator  $H$ :

$$\frac{d}{dt}\Psi = -\frac{i}{\hbar}H\Psi$$

Er läßt sich als Summe der kinetischen Energie, der äußeren potentiellen Energie (Einteilchenoperatoren) und der betrachteten Wechselwirkungsenergien (Zweiteilchenoperatoren) schreiben, im Falle reiner Coulomb-Wechselwirkung:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_l^M \sum_i^N \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{l<k}^M \frac{Z_l Z_k}{|\vec{R}_l - \vec{R}_k|} \quad (\text{C.1})$$

Wir sind in erster Linie an Eigenschaften des Grundzustandes interessiert, insbesondere an der totalen Energie, dem niedrigsten Eigenwert des Hamiltonoperators.

Bei endlicher Temperatur  $T$  und fester Teilchenzahl wird das System als quantenstatistisches kanonisches Ensemble mit Dichteoperator  $\rho = e^{-\frac{H}{kT}}$  beschrieben, indem man die Erwartungswerte von Observablen  $O$  als  $tr(\rho O)$  ausdrückt. Die Spur läuft dabei über alle  $(N + M)$ -Teilchenwellenfunktionen.

### C.1.2 Die adiabatische Näherung

Soweit die Theorie im Prinzip: Vielteilchenzustände oder Erwartungswerte von Vielteilchenoperatoren exakt auszurechnen, übersteigt allerdings zumeist alle Rechenkapazitäten. Abhilfe schaffen zwei Näherungen, die im folgenden beschrieben werden. In der *adiabatischen Näherung* (auch: "Born-Oppenheimer-Näherung") werden die Kerne und die Elektronen als gekoppelte Subsysteme betrachtet, die es unterschiedlich zu behandeln gilt: die Kernpositionen werden ihrer höheren Masse wegen als klassische Größen und als langsam veränderlich gegenüber dem Elektronensystem betrachtet. Das Elektronenproblem wird jeweils für feste Kernpositionen <sup>1</sup> gelöst: die letzten beiden Terme in C.1 können also ab jetzt als ein festes äußeres Potential gelten. Die Energie des Elektronensystems nimmt wiederum als Term der potentiellen Energie Einfluß auf die klassische Bewegung der Kerne. Die Bewegung der Kerne, also strukturelle Relaxation, Diffusion oder Phononen, bleiben in dieser Arbeit völlig unberücksichtigt. Nun bleibt immer noch das Problem vieler wechselwirkender Elektronen in einem gegebenen äußeren Potential zu lösen. Dies geschieht mit Hilfe einer zweiten Näherung, die in den folgenden Abschnitten dargestellt wird.

### C.1.3 Reduktion des Vielteilchenproblems auf ein Einteilchenproblem

Es bringt für Vielteilchenprobleme eine große Vereinfachung mit sich, wenn die Zweiteilchen-Wechselwirkung (Zweiteilchenterme im Hamiltonoperator) näherungsweise durch ein effektives Potential (einen Einteilchenterm) nachgeahmt werden kann. Ein System wechselwirkender Teilchen in einem äußeren Potential  $V$  wird so durch ein Referenzsystem nichtwechselwirkender Teilchen in einem modifizierten mittleren Potential  $V'$  ersetzt.

Das Problem  $N$  nichtwechselwirkender Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen in einem äußeren Potential ist nämlich vergleichsweise einfach zu lösen: der Grundzustand ist einfach das antisymmetrisierte Produkt (die Slaterdeterminante) der  $N$  untersten Einteilchenzustände in diesem Potential. Das Problem nichtwechselwirkender Teilchen ist damit äquivalent zu einem Einteilchenproblem mit Einteilchenhamiltonoperator  $h$ .

Eine wichtige Einteilchengröße ist die totale Zustandsdichte (auch DOS, für "density of states"): dies ist eine Distribution, die für ein System die Einteilchenenergien und ihre Multiplizitäten angibt. Sie ist definiert als

$$n(E) = \sum_j \delta(E - E(\psi_j)) \text{ mit } E(\psi_j) = \langle \psi_j | h | \psi_j \rangle$$

Hier soll  $j$  alle Einteilchenzustände  $\psi_j$  indizieren. Die DOS wird gerne näherungsweise als eine stetige Funktion betrachtet.

Bei endlicher Temperatur  $T$  ist für das nichtwechselwirkende Referenzsystem die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes durch die Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}$$

---

<sup>1</sup>Das entspricht dem Grenzfall unendlicher Kernmasse

gegeben. Das chemische Potential  $\mu$  ist für jede Temperatur durch die vorgegebene Teilchenzahl  $N$  bestimmt:

$$N = \int_E f(E)n(E)dE$$

Die Fermienergie  $E_F$  ist das chemische Potential für  $T = 0$  und liegt in der Mitte zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten Zustand.

Obwohl die Einteilchen-DOS nur im Rahmen der Einteilchennäherung überhaupt definiert ist, nimmt sie in der Festkörperphysik eine zentrale Stellung ein: Viele Transporteigenschaften von Festkörpern, lassen sich in einer groben Näherung auf die Einteilchenzustandsdichte im Bereich der Fermikante zurückführen. Zudem liefert die DOS mit der Bandstrukturenergie, dem "Energieschwerpunkt" unterhalb  $E_F$ , einen entscheidenden Beitrag zur gesamten Strukturenergie und hat damit wesentlichen Einfluß auf die Stabilität von Strukturen.

### C.1.4 Das Hartree-Fock-Verfahren

Eine Möglichkeit, effektive Einteilchengleichungen zu erhalten, ist das Hartree-Fock-Verfahren. Hier betrachtet man nur solche antisymmetrischen Vielteilchenwellenfunktionen, die sich als einzelne Slaterdeterminanten ausdrücken lassen:  $\Psi = \det|\psi_1 \dots \psi_N|$ . Unter diesen Zuständen sucht man denjenigen mit der geringsten Energie (Erwartungswert des Vielteilchenhamiltonoperators) unter der Nebenbedingung, daß der zugehörige Satz von Einteilchenwellenfunktionen  $\{\psi_i\}$  orthonormiert sein soll. Diese Variationsrechnung führt auf Gleichungen für die Einteilchenzustände, welche die gesuchte Slaterdeterminante bilden. Diese Hartree-Fock-Gleichungen haben die Form von Einteilchenschrödingergleichungen mit einem modifizierten Potential. Da dieses effektive Potential selbst von der Ladungsdichte bzw. den  $\{\psi_i\}$  abhängt, müssen Ladungsdichte und Potential selbstkonsistent bestimmt werden. Praktisch löst man das Problem iterativ: Man beginnt beispielsweise mit einer geschätzten Ladungsdichte, bestimmt daraus ein effektives Potential, löst die Hartree-Fock-Gleichungen und berechnet eine neue Ladungsdichte. Mit dieser beginnt man von neuem und wiederholt den ganzen Vorgang so lange, bis alte und neue Ladungsdichte hinreichend gut übereinstimmen.

Es ist klar, daß im Hartree-Fock-Verfahren Information über das System verlorenght. Angeregte Zustände können beispielsweise nur als Anregung einzelner Teilchen verstanden werden. Die Abweichungen von den Eigenschaften des echten Vielteilchensystems, die pauschal als Korrelationseffekte bezeichnet werden, lassen sich vermindern, indem man im Variationsverfahren Linearkombinationen aus verschiedenen Slaterdeterminanten zuläßt, die mit Hilfe angeregter ("virtueller") Einteilchenzustände gebildet werden. Allerdings steigt dadurch auch der Rechenaufwand enorm.

## C.2 Dichtefunktionalmethoden

Eine weitere Möglichkeit, zu effektiven Einteilchengleichungen zu gelangen, stellen die Dichtefunktionalmethoden dar. Sie sind im Moment das mächtigste Werkzeug zur Behandlung großer Elektronensysteme. Vielteilchensysteme werden hier durch die Teilchen- bzw. Ladungsdichte ihres Grundzustandes charakterisiert: insbesondere versucht man die Gesamtenergie als Funktional der Elektronendichte auszudrücken. Da die funktionale Abhängigkeit der Gesamtenergie von der Elektronendichte nicht genau bekannt ist, arbeiten die Dichtefunktionalmethoden mit mehr oder weniger aufwendigen Näherungen für die einzelnen Funktionalterme der Gesamtenergie

### C.2.1 Reduzierte N-Teilchendichten

Wir definieren die reduzierte n-Teilchendichtematrix  $\gamma_n$  zu einem antisymmetrischen N-Teilchenzustand  $\Psi$ :

$$\gamma_n = \binom{N}{n} \int \Psi^*(x_1' \dots x_N') \Psi(x_1 \dots x_N) |_{x_{n+1}=x_{n+1}' \dots x_N=x_N'} dx_{n+1} \dots dx_N$$

Der Erwartungswert eines n-Teilchenoperators  $O$  läßt sich mit Hilfe der reduzierten n-Teilchendichte als  $tr(\gamma_n O)$  schreiben. Wenn der Hamiltonoperator nur Ein- und Zweiteilchenterme enthält, ist in der reduzierten Zweiteilchendichte die gesamte relevante Information über das System enthalten. Die im folgenden vorgestellten Dichtefunktionalmethoden verwenden als Grundgröße sogar nur die Spindichten  $\rho_\uparrow(\vec{r}) = \gamma_1(\vec{r}_1, \uparrow; \vec{r}_1', \uparrow)$  und  $\rho_\downarrow(\vec{r})$  beziehungsweise deren Summe  $\rho(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) + \rho_\downarrow(\vec{r})$ .

### C.2.2 Die Grundzustandsdichte als Lösung eines Variationsproblems

Ein erster Versuch von Thomas und Fermi zur Bestimmung der Grundzustandsladungsdichte als Lösung eines Variationsproblems geschah 1925: Danach soll die Minimierung eines geeigneten Energiefunktional  $E[\rho]$  unter der Nebenbedingung  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$  die Ladungsdichte zum Grundzustand ergeben. Für die Bestimmung von  $\rho$  hängt jetzt alles an der unbekannt funktionalen Abhängigkeit von  $E[\rho]$ . Der Ansatz von Thomas und Fermi für  $E[\rho]$  (in einer von Dirac modifizierten Version) lautet:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + E^{ext}[\rho] + E^H[\rho] + E^X[\rho] \\ \text{mit } T[\rho] &= C_F \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r} \quad \text{Kinetische Energie} \\ E^{ext}[\rho] &= \int \rho(\vec{r}) V^{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{Äußere Wechselwirkung} \\ E^H[\rho] &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Hartree-Energie} \\ E^X[\rho] &= C_X \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{Austauschenergie (Dirac)} \end{aligned}$$

$T[\rho]$  und  $E^X[\rho]$  sind aus exakten Rechnungen für das freie Elektronengas bestimmt, also ein System konstanter Dichte. Der einfache Ansatz, Funktionale von  $\rho$  als Integrale über eine Funktion von  $\rho$  auszudrücken, wird allgemein als *local density approximation* (LDA) bezeichnet. Dieses eher heuristische Vorgehen wurde von Hohenberg und Kohn [Hoh64] theoretisch fundiert: sie zeigten, daß für eine Menge von Vielteilchenhamiltonoperatoren, die sich nur im äußeren Potential unterscheiden, eine Bijektion zwischen den Hamiltonoperatoren und den reduzierten Einteilchendichten des Grundzustandes besteht. Damit existiert ein exaktes Energiefunktional  $E[\rho]$ , nämlich das minimale  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  unter der Nebenbedingung, daß  $\Psi$  auf die gegebene Grundzustandsdichte führt, also  $\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$ . Das Variationsverfahren führt bei Beschränkung auf  $V$ -darstellbare Dichten (solche, die Grundzustandsdichte eines Hamiltonoperators der Form C.1 sein können) *im Prinzip* auf die richtige Grundzustandsdichte. Die genaue funktionale Abhängigkeit von  $E[\rho]$  ist bis heute nicht bekannt.

### C.2.3 Die Kohn-Sham-Theorie

Kohn und Sham [Kohn65] machten den Ansatz, im Energiefunktional  $E[\rho]$  das kinetische Funktional  $T_s[\rho] = \sum_i \langle \psi_i | \Delta | \psi_i \rangle$  eines nichtwechselwirkenden Referenzsystems und den

---

<sup>2</sup>entsprechend definiert

Hartreeterm zu verwenden und alle nötigen Korrekturterme pauschal zu einem sogenannten “Exchange-Correlation-Funktional”  $E^{XC}$  (mit unbekannter funktionaler Abhängigkeit von  $\rho$ ) zusammenzufassen, das nun das Austauschfunktional der Thomas-Fermi-Dirac-Theorie ersetzt:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + E^{ext}[\rho] + E^{ee}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + E^{ext}[\rho] + E^H[\rho] + E^{XC}[\rho] \\ \text{mit: } E^{XC}[\rho] &= T[\rho] - T_s[\rho] + E^{ee}[\rho] - E^H[\rho] \end{aligned}$$

Diese Aufteilung hat den Vorteil, daß sich Fehler in der kinetischen Energie und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung gegenseitig aufheben.

Levy und Lieb haben gezeigt, kann man die Variation auf “N-darstellbare” Grundzustandsdichten ausweiten kann: das sind solche Dichten, die sich also als Summe von Einteilchendichten schreiben lassen:  $\rho(r) = \sum_{\text{besetzt}} |\psi(\vec{r})|^2$ . Praktisch wird die Variation gleich über Einteilchenwellenfunktionen ausgeführt, und zusammen mit der Forderung der Orthonormierung folgen nach einer unitären Transformation die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}\right]\psi_i(x) = \epsilon_i\psi_i(x)$$

mit dem ladungsdichteabhängigen Potential

$$V^{eff} = V^{ext} + e^2 \int \frac{\rho}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E^{XC}[\rho]}{\delta[\rho]}$$

Wellenfunktionen und Potential sind wieder selbstkonsistent zu bestimmen.

Die Güte des Kohn-Sham-Verfahrens hängt entscheidend von der Wahl des Funktionals  $E^{XC}[\rho]$  ab, das den Austauschterm der Hartree-Fock-Theorie ersetzt: es kann beispielsweise an experimentelle Daten angepaßt werden. Ein verbesserter Ansatz mit Gradientenkorrektur lautet

$$E^{XC} = \int f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \vec{\nabla}\rho_\uparrow, \vec{\nabla}\rho_\downarrow, \vec{\nabla}\rho_\uparrow\vec{\nabla}\rho_\downarrow, \vec{\nabla}\rho_\downarrow\vec{\nabla}\rho_\uparrow) d\vec{r}$$

Bei Berücksichtigung des Elektronenspins  $s$  werden die Einteilchenwellenfunktionen als Produkt aus Ortsraum- und Spinraumfunktion  $\psi(\vec{r}, s) = \psi_{Ort}(\vec{r})\chi_s$  geschrieben (“restricted”). Man kann unter Umständen die Energie noch weiter absenken, wenn für verschiedene Spinrichtungen verschiedene Ortsraumfunktionen zugelassen werden (“unrestricted”). Die damit gebildete Grundzustands-Slaterdeterminante ist allerdings keine Eigenzustand zum Spinoperator mehr.

## C.3 Behandlung von Einteilchenproblemen

### C.3.1 Die Entwicklung der Wellenfunktionen nach einer Basis

Werden die Zustände nach einem endlichen Satz von Basisfunktionen  $\phi_i$ <sup>3</sup> entwickelt, so reduziert sich das Variationsproblem  $\frac{\partial}{\partial b_i^*} (\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{ij} O_{ij} b_i^* b_j)$  auf ein Eigenwertproblem für die Entwicklungskoeffizienten  $b_j$ :

$$(\mathcal{H} - \epsilon_j \mathcal{O}) b_j = 0 \tag{C.2}$$

<sup>3</sup>Eine endliche Basis ist natürlich keine, da sie nicht den gesamten Einteilchenhilbertraum aufspannt. Ich will sie hier der Einfachheit halber dennoch so nennen.

mit Hamiltonmatrix  $\mathcal{H}$  und Überlappmatrix  $\mathcal{O}$ . Als Basissätze werden beispielsweise die aus ebenen Wellen  $e^{i\vec{k}\vec{x}}$  durch Orthogonalisierung auf die Corezustände erzeugten *orthogonalisierten ebene Wellen* verwendet. Als lokalisierte Basisfunktionen eignen sich die feste Linearkombinationen sogenannter *Gauss-type orbitals*:  $\Phi_i(\vec{r}) = N_i x^l y^m z^n e^{-\zeta_i r^2}$ . Da man mit der Basis die möglichen Lösungen auf einen Unterraum des Hilbertraums einschränkt, ist man bestrebt, die Basis so raffiniert zu wählen, daß man bereits mit wenigen Basisfunktionen eine gute Näherung der tatsächlichen Lösung erhält. Dies ist aber auch der Hauptnachteil des Verfahrens: für eine realistische Beschreibung benötigt man eventuell einen großen Basissatz oder muß für schwere Atome mit Pseudopotentialen arbeiten.

Die DOS  $n(E)$  läßt sich formal umschreiben:

$$\begin{aligned} n(E) &= \sum_j \delta(E - E(\psi_j)) \\ &= \sum_{i,j} \delta(E - E(\psi_j)) \langle \psi_j | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \psi_j \rangle \\ &= \sum_i \sum_j \delta(E - E(\psi_j)) |\langle \psi_j | \phi_i \rangle|^2 \\ &= \sum_i n_i(E) \end{aligned}$$

und als Summe von sogenannten projizierten Zustandsdichten (PDOS)  $n_i(E)$  auffassen. Bei einer lokalen Basis erhält man die Beiträge einzelner Orbitale, Atome oder Atomsorten zur gesamten DOS. Diese sind in erster Linie nur von den *lokalen Umgebungen* der jeweiligen Orbitale abhängig, was bei Verwendung einer Tight-Binding-Basis aus dem Momenttheorem (Abschnitt 6.3) folgt. So läßt sich die DOS in der Blickweise der Chemie als Ausdruck lokaler Bindungen deuten, die in den jeweiligen PDOS zur Aufspalten, Anheben oder Absenken von Zuständen führen.

Bei einer Basis aus ebenen Wellen  $\phi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\vec{r}}$  erhält man als PDOS für jeweils ein  $\vec{k}$  die Spektralfunktion  $F(\omega, \vec{k})$

### C.3.2 Periodische Potentiale

Im Falle eines periodischen Potentials kommutiert der Hamiltonoperator  $H$  mit den Translationsoperatoren  $T_{\vec{R}}$  zu einem Gitter mit Gittervektoren  $\vec{R}$ . Der Hilbertraum zerfällt in invariante Unterräume, die sich durch einen Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  aus der 1. Brillouinzone, der Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters, indizieren lassen (Blochtheorem). Zustände zum gleichen  $\vec{k}$  werden durch einen Bandindex  $j$  (und, wenn von Interesse, einen Spinindex) indiziert. Für einen Energieeigenzustand  $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$  gilt:  $\psi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ . Möchte man solche Zustände nach atomaren Orbitalen  $\phi$  entwickeln, bieten sich sogenannte *Blochsummen* an:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R})$$

Wichtige Information steckt nun in der *Dispersionsrelation*, also der Abhängigkeit  $E_j(\vec{k})$ . Sie bestimmt die DOS, und über ihren Gradienten die Beweglichkeit von Elektronen, mithin auch deren Lokalisierung.

### C.3.3 Energieabhängige Methoden

Neben der Entwicklung der Wellenfunktionen nach einer festen (also energieunabhängigen) Basis, die auf die Matrixgleichung C.2 führt, gibt es einen alternativen Zugang: die Lösung der energieabhängigen Schrödingergleichung in atomaren Kugeln oder Wigner-Seitz-Zellen. Man erhält energieabhängige Lösungen, die stetig und differenzierbar aneinandergesetzt werden und die durch den  $\vec{k}$ -Vektor vorgegebenen Randbedingungen erfüllen müssen.

Die linearen Methoden - ein Beispiel ist die LMTO-Methode - kombinieren die Vorteile beider Verfahren: man entwickelt die energieabhängigen Orbitale in erster Ordnung nach der Energie um einen festen Wert  $E_\nu$ . Damit wird das Problem auf ein Eigenwertproblem zurückgeführt, das sich numerisch gut behandeln läßt, und zwar mit einem kleinen Basissatz.

## C.4 Die LMTO-ASA-Methode

Die LMTO-ASA-Methode [And75] zur Berechnung von elektronischen Bändern und Zustandsdichten in Kristallen basiert auf der Wahl besonderer Basisfunktionen, sogenannter *Muffin Tin Orbitale* (MTO) und gewisser Näherungen (ASA). Sie eignet sich gleich gut für alle Elemente des Periodensystems und liefert mit einer kleinen Basis relativ gute Ergebnisse. Systeme mit bis zu 100 Atomen pro Elementarzelle lassen sich mit vertretbarem Aufwand behandeln. Theoretischer Hintergrund und Methode sind in [Skriver] und [And87] ausführlich beschrieben. Hier seien in aller Kürze die Hauptgedanken zusammengefaßt.

### C.4.1 Muffin-Tin-Orbitale

Wir gehen davon aus, daß das Kristallpotential jeweils in den Bereichen um die Atomkerne in guter Näherung eine kugelsymmetrische Form besitzt. Deshalb betrachten wir zunächst kugelsymmetrische Potentiale, die außerhalb einer gewissen Kugel  $K_R$  einen konstanten Wert  $V_{MTZ}$  ("Muffin tin zero") annehmen, sogenannte Muffin-Tin-Potentiale: <sup>4</sup>

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq R \\ V_{MTZ} & r > R \end{cases}$$

Die Schrödingergleichung läßt sich in Radial- und Winkelanteil separieren, und man erhält eine radiale Schrödingergleichung zu jeder Drehimpulsquantenzahl  $l$ . Uns interessieren nun die Partialwellen, das heißt die energieabhängigen Lösungen ohne Vorgabe von Randbedingungen.

$$\psi_{lm}(E, \kappa, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_l(E, r) & r \leq R \\ \kappa [n_l(\kappa r) - \cot(\eta_l) j_l(\kappa r)] & r \geq R \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Wir normieren diese auf das Kugelvolumen ( $\psi \rightarrow \phi$ ) und entwickeln sie linear um eine willkürlich gewählte Energie  $E_{\nu l}$ .

$$\begin{aligned} \phi_l(E, r) &\approx \phi_l(E_\nu, r) + (E - E_\nu) \dot{\phi}_{\nu l}(r) \\ \text{mit } \dot{\phi}_{\nu l}(r) &= \left. \frac{\partial \phi_l(E, r)}{\partial E} \right|_{E_{\nu l}} \end{aligned}$$

Wichtig sind nun die energieabhängigen Anschlußbedingungen der Funktion am Kugelrand, insbesondere das Verhalten der logarithmischen Ableitung und der (radial) logarithmische Ableitungen ( $l = \frac{\partial}{\partial r}$ )

$$D_{\nu l} = \frac{S \phi'_{\nu l}(S)}{\phi_{\nu l}(S)} \quad \text{und} \quad \dot{D}_{\nu l} = \frac{S \dot{\phi}'_{\nu l}(S)}{\dot{\phi}_{\nu l}(S)}. \quad (\text{C.4})$$

<sup>4</sup>Der Name spielt auf die Form von Backblechen für "muffins", amerikanische Rührkuchen, an.

Diese lassen sich durch vier Zahlen, sogenannte Potentialparameter, charakterisieren.

Soweit die Zustände in einer einzelnen Kugel. Sind nun Elektronenzustände in einem Kristall gesucht, dessen Elementarzelle in atomare muffin tin-Kugeln unterteilt ist, so sind jeweils die Anschlußbedingungen auf den Rändern dieser Kugeln zu erfüllen. Dazu addieren wir zur Partialwelle einen Term, der bei Überlagerung mit den Orbitalen der anderen Atome deren Ausläufer auslöschen soll. Auf diese Weise erhalten wir die *muffin tin-Orbitale* (MTO)

$$\chi_{lm}(E, \kappa, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_l(E, r) + \kappa \cot(\eta_l) j_l(\kappa r) & r \leq R \\ \kappa n_l(\kappa r) & r \geq R \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

Die Ausläufer (auf englisch: *tails*) der MTO, die in alle anderen muffin tin-Kugeln hineinragen, lassen sich um die Zentren dieser Kugeln nach sphärischen Besselfunktionen entwickeln. Die Entwicklungskoeffizienten, die nur von der Anordnung und Größe der Kugeln, aber nicht vom Potential abhängen, heißen Strukturkonstanten.

### C.4.2 Die atomic sphere approximation (ASA)

Wenn der Zwischenraum zwischen den Kugeln relativ klein ist, kann eine weitere Vereinfachung getroffen werden: die Beziehung  $E = V_{MTZ} + \kappa^2$  wird ignoriert und stattdessen für die Ausläufer der MTO mit einem festen  $\kappa_0$  gearbeitet. Durch diese Näherung, die *atomic sphere approximation* (ASA) und durch die Verwendung modifizierter Bessel- und Neumannfunktionen  $J_l$  bzw.  $N_l$  erhalten wir energieunabhängige *augmentierte MTO*

$$\hat{\chi}_{lm}(\kappa_0, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_l(E_0, r) + \kappa_0 \cot(\eta_l) J_l(\kappa_0 r) & r \leq R \\ \kappa_0 N_l(\kappa_0 r) & r \geq R \end{cases} \quad (\text{C.6})$$

Sie sind stetig, differenzierbar, orthogonal zu den Corezuständen und damit geeignete Basiszustände. Als Basis werden für jeden  $\vec{k}$ -Vektor Blochsummen aus energieunabhängigen MTO verwendet, und das Variationsproblem reduziert sich auf die Diagonalisierung der LMTO-Säkularmatrix (siehe [Skriver], Kapitel 5). Dabei gehen die Anschlußbedingungen zwischen den Kugeln in Form der Potentialparameter und Strukturkonstanten in die Rechnung ein.

Das Volumen der Zwischenräume und das Volumen von Kugelüberlappungen gehen quadratisch in den Fehler der ASA ein: Deshalb werden in die Zelle atomare Kugeln derart einbeschrieben, daß die Summe der Kugelvolumina gerade das Zellvolumen ergibt (“Wigner-Seitz-Kugeln”), und gegebenenfalls werden Leerkugeln mit eigenen Orbitalen in den Lücken zwischen den Atomen eingeführt. Der verbleibende Fehler wird durch die *combined correction* (siehe [Skriver], Abschnitt 6.9) teilweise korrigiert.

### C.4.3 Der Ablauf einer LMTO-Rechnung

Als Ausgangsdaten werden aus der Zellgeometrie geeignete Leerkugeln und Kugelradien sowie die Strukturkonstanten bestimmt. Die Rechnung beginnt mit einem geschätzten Potential, das in die “muffin tin”-Form gebracht wird. Um Selbstkonsistenz zu erreichen, werden aus dem Potential Elektronenzustände bestimmt, die über die Ladungsdichte der besetzten Zustände auf ein neues Potential führen. Dieser Vorgang wiederholt sich iterativ so lange, bis altes und neues Potential beziehungsweise Ladungsdichte hinreichend gut übereinstimmen.

Zunächst werden durch numerische Lösung der radialen Schrödingergleichung (mit entsprechenden DF-Termen) die Zustände der inneren (“core-”) Elektronen bestimmt, die im Rahmen der Näherung keine Hybridisierung eingehen. Zur Berechnung der Valenz- bzw. Leitungszustände wird für jedes Atom und jede Drehimpulsquantenzahl  $l$  die energieabhängige Lösung der radialen Schrödingergleichung nach einem gewissen  $E_\nu$  entwickelt und durch vier Potentialparameter charakterisiert. Als Basis für die Einelektronenzustände dienen Blochsummen dieser Lösungen.

Für jeden Blochvektor  $\vec{k}$  ergibt sich eine Säkularmatrix, die durch die Potentialparameter und die Strukturkonstanten bestimmt ist. Die Diagonalisierung liefert Energiewerte und Zustände für jeweils ein  $\vec{k}$ . Nun wird eine kleine Anzahl von  $\vec{k}$ -Vektoren verwendet, um durch eine numerische Integration über die Brillouinzone die aus der Besetzung der Zustände bis  $E_F$  resultierende Ladungsdichte zu bestimmen. Diese wird nach den Basisfunktionen entwickelt und durch die Koeffizienten (‘‘Momente’’) charakterisiert. Aus den Core- und Valenzladungsdichten wird schließlich ein neues effektives Potential berechnet, das der Ausgangspunkt des nächsten großen Iterationsschrittes bildet.

#### C.4.4 Bestimmung der DOS und der totalen Energie

Ist mit wenigen  $\vec{k}$ -Punkten ein Potential selbstkonsistent bestimmt, wird mit diesem festen Potential weitergearbeitet: durch Lösung der Matrixgleichung für eine größere Menge von  $\vec{k}$ -Punkten werden Dispersionsrelationen für verschiedenen Symmetrierichtungen der Brillouinzone bestimmt. Durch numerische Integration ergeben sich totale und projizierte Zustandsdichten. Die totale Energie wird berechnet als Summe aus der kinetischen Energie, die aus den Wellenfunktionen bestimmt wird, und verschiedenen Beiträgen der potentiellen Energie, in die die Ladungsdichteverteilung eingeht: innerhalb jeder atomaren Kugel sind dies die Coulombenergie der Elektronen im Kernfeld, die Hartree-Energie zwischen den Elektronen und die Austausch- und Korrelationsenergie des Dichtefunktional. Außerdem sind Beiträge zwischen den abgeschirmten Kernen (Madelungterme) und zwischen den elektronischen Ladungsdichten aus verschiedenen Kugeln zu berücksichtigen. Die Zuverlässigkeit der Energiewerte genügt jedoch meiner Erfahrung nach nicht für die Zwecke von Strukturrelaxationen.



## Anhang D

# Einzelheiten zu den numerischen Rechnungen

### D.1 Clusterrechnungen mit Gaussian94

Die Clusterrechnungen dieser Arbeit wurden mit dem Programm “gaussian94” im Rahmen der Dichtefunktionalmethode durchgeführt. Es wurde das gradientenkorrigierte Austauschfunktional von Becke und das Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (“BLYP”) verwendet. Ihre genaue Form und ein Vergleich mit anderen Funktionalen finden sich in [Joh93]. Die Wellenfunktionen wurden nach einer 3-21G-Basis entwickelt. Die Konvergenzkriterien waren schwach gewählt. Die Rechnungen wurden auf einer Convex C3860 des Rechenzentrums Tübingen durchgeführt.

In den Abbildungen wurden die selbstkonsistent bestimmten Eigenwerte verbreitert, um die Entartungen, die durch numerische Effekte leicht gestört sind, sichtbar zu machen. Um die Bindungsenergien von Clustern zu bestimmen, wurden von der totalen Clusterenergie die totalen Energien der freien Atome abgezogen. Diese waren mit der gleichen Methode für verschiedene vorgegebene Spinzustände des Atoms bestimmt worden (Siehe Tabelle D.1, links). Verwendet wurde jeweils die niedrigste Energie. Im Falle des Palladium ist in [Kittel] die Konfiguration [Kr]4d<sup>10</sup> mit Spin 0 angegeben. Ich verwende dennoch die Energie für Spin 1, um im Rahmen der Methode vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

### D.2 Bandrechnungen mit LMTO47

Bei LMTO47 gibt es eine Vielzahl von physikalischen und numerischen Optionen, die ebenfalls Einfluß auf das Ergebnis haben: ich habe jeweils so viele Leerkugeln verwendet, daß der Kugelüberlapp nicht über 25% stieg, und für die selbstkonsistenten Rechnungen die Zahl der k-Punkte jeweils so lange erhöht, bis die DOS sich dem Augenschein nach nicht mehr nennenswert änderte. Da aus magnetischen und Mößbauer-Messungen bekannt ist, daß i-AlCuFe und i-ALPdMn nicht ferromagnetisch sind, wurden in den Rechnungen (bis auf elementares Eisen und Mangan) keine Spinorbitale verwendet. Gelöst wurde eine skalare relativistische Wellengleichung, als Austausch- und Korrelationsterm wurde das lokale Dichtefunktional von von Barth und Hedin verwendet. Die Berechnungen wurden je nach Umfang auf PCs, DEC-alpha Workstations oder einer IBM RS/6000 durchgeführt.

Zur Berechnung der Bindungsenergien wurden mit der Option FREE totale Energien der freien Atome zu vorgegebener Elektronenkonfiguration (siehe [Kittel]) bestimmt: Sie sind rechts in Tabelle D.1 zu finden.

Atom	Z	S	$E_{min}/\text{eV}$	Atom	Konfiguration	E/eV
Al	13	1/2	-6558.53	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	-6579.83 e
Cu	29	1/2	-44420.9	Cu	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	-44974.3 eV
Fe	26	2	-34220.	Fe	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	-34579.4 eV
Pd	46	1	-133812.	Pd	[Kr]4d <sup>10</sup>	-137198. eV
Mn	25	$\frac{5}{2}$	-31168.7	Mn	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	-31477.2 eV

Tabelle D.1: Energien freier Atome, berechnet mit Gaussian94 und LMTO

Cu								Al	1	$r_d$	3	$\beta$	2	-108
X	1	1						Al	1	$r_d$	3	$\beta$	2	-36
Al	1	$r_i$	2	90				Al	1	$r_d$	3	$\gamma$	2	36
Al	1	$r_i$	2	90	3	180		Al	1	$r_d$	3	$\gamma$	2	108
Al	1	$r_i$	3	$\alpha$	2	00		Al	1	$r_d$	3	$\gamma$	2	180
Al	1	$r_i$	3	$\alpha$	2	72		Al	1	$r_d$	3	$\gamma$	2	-108
Al	1	$r_i$	3	$\alpha$	2	144		Al	1	$r_d$	3	$\gamma$	2	-36
Al	1	$r_i$	3	$\alpha$	2	-144		Al	1	$r_d$	4	$\gamma$	2	0
Al	1	$r_i$	3	$\alpha$	2	-72		Al	1	$r_d$	4	$\gamma$	2	72
Al	1	$r_i$	4	$\alpha$	2	36		Al	1	$r_d$	4	$\gamma$	2	144
Al	1	$r_i$	4	$\alpha$	2	108		Al	1	$r_d$	4	$\gamma$	2	-144
Al	1	$r_i$	4	$\alpha$	2	180		Al	1	$r_d$	4	$\gamma$	2	-72
Al	1	$r_i$	4	$\alpha$	2	-108		Al	1	$r_d$	4	$\beta$	2	0
Al	1	$r_i$	4	$\alpha$	2	-36		Al	1	$r_d$	4	$\beta$	2	72
Al	1	$r_d$	3	$\beta$	2	36		Al	1	$r_d$	4	$\beta$	2	144
Al	1	$r_d$	3	$\beta$	2	108		Al	1	$r_d$	4	$\beta$	2	-144
Al	1	$r_d$	3	$\beta$	2	180		Al	1	$r_d$	4	$\beta$	2	-72

$$\alpha = 63.43494882^\circ, \beta = 37.37736814^\circ, \gamma = 79.18768304^\circ$$

Tabelle D.2: Z-Matrix des Bergmanclusters

### D.3 Geometrische Daten zu den Strukturen

Die Geometrie der freien Cluster wurde für die Rechnungen mit gaussian94 in Form der Z-Matrix definiert, die für jedes Atom Abstände und Winkel bezüglich bereits definierter Atome enthält. Die genaue Definition findet sich im gaussian-Handbuch. Die Z-Matrix für den Bergmancluster (Cu, Dummy-Atom X, Al mit Zentralabständen  $r_i = \tau^{-1} \textcircled{5} \approx 0.27605$  nm und  $r_d = \textcircled{3} \approx 4.065$  nm) ist in Tabelle D.2 dargestellt.

Die Zellparameter aller mit LMTO untersuchten Strukturen sind in Tabelle D.3 zusammengestellt. Sie enthält von links nach rechts: exakte Stöchiometrie, Stöchiometrie in Prozent, Raumgruppe, Atome/Zelle, Klassen inäquivalenter Atome, Netz von  $\vec{k}$ -Punkten in der Brillouin-Zone zur selbstkonsistenten Rechnung, Anzahl irreduzibler  $\vec{k}$ -Punkte. Die Koordinaten finden sich in den folgenden Tabellen:

Struktur	in Prozent	Gruppe	Atome	Klassen	k-Punkte	irr.
<b>Ikosaeder</b>						
Al <sub>13</sub>	Al <sub>100</sub>	Pm3	13	1	16 16 16	249
Al <sub>12</sub> Cu	Al <sub>92.3</sub> Cu <sub>7.7</sub>	Pm3	13	1	16 16 16	249
Al <sub>12</sub> Pd	Al <sub>92.3</sub> Pd <sub>7.7</sub>	Pm3	13	1	16 16 16	249
<b>Bergman</b>						
Al <sub>26</sub> Cu	Al <sub>96.3</sub> Cu <sub>3.7</sub>	Pm3	27	4	8 8 8	45
Al <sub>20</sub> Cu <sub>7</sub>	Al <sub>74.1</sub> Cu <sub>25.9</sub>	Pm3	27	4	8 8 8	45
Al <sub>18</sub> Cu <sub>9</sub> Fe	Al <sub>64.3</sub> Cu <sub>32.1</sub> Fe <sub>3.6</sub>	Pm3	28	5	8 8 8	45
Al <sub>18</sub> Pd <sub>9</sub> Mn	Al <sub>64.3</sub> Pd <sub>32.1</sub> Mn <sub>3.6</sub>	Pmm	28	9	8 8 8	45
Al <sub>18</sub> Cu <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	Al <sub>64.3</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>10.7</sub>	Pmm	28	9	4 4 4	27
Al <sub>17</sub> Cu <sub>7</sub> Fe <sub>4</sub>	Al <sub>60.7</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>14.3</sub>	Pmm	28	9	4 4 4	27
Al <sub>16</sub> Cu <sub>7</sub> Fe <sub>5</sub>	Al <sub>57.1</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>17.9</sub>	Pmm	28	9	12 12 12	343
<b>Mackay</b>						
Al <sub>18</sub> Cu <sub>9</sub> Fe <sub>2</sub>	Al <sub>62.1</sub> Cu <sub>31</sub> Fe <sub>6.9</sub>	Hex	29	11	10 10 5	170
<b><math>\omega</math>-Phase</b>						
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Al <sub>70</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>10</sub>	P4/mnc	40	5	10 10 6	84
<b>Simpleton</b>						
Al <sub>39</sub> Cu <sub>18</sub> Fe <sub>7</sub>	Al <sub>60.9</sub> Cu <sub>28.1</sub> Fe <sub>11</sub>	P1	64	64	4 8 4	128
<b>Kub. Appr.</b>						
Al <sub>80</sub> Cu <sub>32</sub> Fe <sub>16</sub>	Al <sub>62.5</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12.5</sub>	P2 <sub>1</sub> 3	128	14	6 6 6	28
Al <sub>88</sub> Pd <sub>28</sub> Mn <sub>12</sub>	Al <sub>68.8</sub> Pd <sub>21.9</sub> Mn <sub>9.3</sub>	P2 <sub>1</sub> 3	128	14	6 6 6	28

Tabelle D.3: Modellstrukturen der LMTO-Rechnungen

### Ikosaeder und Bergmancluster

Die Zelle ist kubisch mit Gitterkonstanter  $\tau\text{\AA}$ , also 0.7597 nm für AlCuFe und 0.7760 nm für AlPdMn entsprechend den Größen im Quasikristall. Die Tabelle enthält die Koordinaten in Einheiten der Gitterkonstanten, wobei der Cluster in der Zellmitte zentriert ist. Für die verschiedenen Stöchiometrien (in der Reihenfolge von Tabelle D.3) ist die Verteilung der Elemente angegeben.

Position	Repräsentant								
Zentrum ( $B_0$ )	$1/2(1, 1, 1)$	Cu	Cu	Cu	Pd	Cu		Cu	Cu
Ikosaeder ( $B_5$ )	$1/2(1, 1 - \frac{s\tau^3}{s\tau^4} - \frac{1}{s\tau^4})$ $\approx (0.5, 0.1910, 0.3090)$	Al	Al	Al	Al	$\text{Al}_8\text{Cu}_4$		$\text{Al}_8\text{Fe}_4$	$\text{Al}_8\text{Fe}_4$
Dodekaeder ( $B_3$ Kante)	$1/2(\tau^{-1}, 0, 1)$ $\approx (0.3090, 0, 0.5)$	Al	Cu	Al	Al	$\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{Fe}_2$		Cu	Cu
Dodekaeder ( $B_3$ ) 3-zählig	$(1/2 - 1/(2s\tau^3))(1, 1, 1)$ $\approx 0.1910(1, 1, 1)$	Al	Al	Cu	Pd	Al		Al	Al
Zellecke	$(0, 0, 0)$				Fe	Mn	Fe	Al	Fe

### Mackaycluster

Gleiche Zelle wie zuvor, der Cluster ist in der Zellecke zentriert.

	Repräsentant	El.
$m_0$	$(0, 0, 0)$	Fe
$m_3$	$1/(\tau^2\sqrt{3})(1, 1, 1)$ $\approx 0.2205(1, 1, 1)$ $(\tau^2\sqrt{3})^{-1}(1, 1, -1)$ $(\tau^2\sqrt{3})^{-1}(1, -1, -1)$ $(\tau^2\sqrt{3})^{-1}(-1, -1, -1)$	leer Al Al Fe
$m_5$	$1/2(1, 0, -\tau^{-1})$ $\approx (0.5, 0, -0.3090)$	Al
$m_2$	$1/2(1, 0, \tau^{-1})$ $1/2(1, \tau^{-1}, \tau^{-2})$ $\approx (0.5, 0.3090, 0.1910)$ $1/2(1, \tau^{-1}, -\tau^{-2})$ $1/2(1, -\tau^{-1}, \tau^{-2})$ $1/2(1, -\tau^{-1}, -\tau^{-2})$	Al Cu Cu Cu Al
“Delle”	$(\tau^{-2}, 0, 0)$ $\approx (0.3820, 0, 0)$	Al

### $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$

Tetragonal mit  $a=0.6336$  nm und  $c=1.4870$  nm (siehe Structure reports 13, S.9).

El.	x	y	z
Fe	0.00000	0.00000	0.70158
Cu	0.27800	0.09200	0.00000
Al [0]	0.00000	0.00000	0.28531
Al [1]	0.33300	0.16700	0.58465
Al [2]	0.41400	-0.20300	0.2338

### Kubische Approximanten

Die Koordinaten für  $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$  sind in [Cock93] veröffentlicht. Eine Analyse der Geometrie

ergibt eine Zuordnung zu Punkttypen, und mit Elser's Dekorationsvorschlag folgt in der Numerierung von Cockayne:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
M <sub>3</sub>	B <sub>5</sub>	P	B <sub>5</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>5</sub>	M <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>3K</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>3K</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>0</sub>
Al	Mn	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Pd	Al	Pd	Al	Al	Pd

### Simpletonzelle

Gittervektoren  $\tau(\oplus_1 + \oplus_3)$ ,  $\tau(\oplus_1 + \oplus_3)$  und  $\tau(\oplus_1 + \oplus_3)$ .

Die Koordinaten erhalten noch den Vorfaktor  $A_{6dim}s/\sqrt{2} \approx 0.8383$  nm.

Nr.	Typ	El.	x	y	z	Nr.	Typ	El.	x	y	z
1	B <sub>0</sub>	Cu	0	$\tau$	$1+\tau$	33	B <sub>5</sub>	Al	$\tau$	$2\tau$	1
2	B <sub>5</sub>	Al	0	$-1+2\tau$	$2+\tau$	34	B <sub>5</sub>	Al	-1	$2+\tau$	0
3	B <sub>5</sub>	Al	$\tau-1$	$1+\tau$	$1+\tau$	35	B <sub>5</sub>	Al	1	$2+\tau$	0
4	B <sub>5</sub>	Al	$1-\tau$	$1+\tau$	$1+\tau$	36	B <sub>5</sub>	Al	$\tau-1$	$1+\tau$	$\tau-1$
5	B <sub>5</sub>	Al	-1	$\tau$	$2\tau$	37	B <sub>5</sub>	Al	$\tau$	2	1
6	B <sub>5</sub>	Al	0	1	$2+\tau$	38	B <sub>5</sub>	Al	$1-\tau$	$1+\tau$	$\tau-1$
7	B <sub>5</sub>	Al	1	$\tau$	$2\tau$	39	B <sub>5</sub>	Al	$\tau$	2	$1+2\tau$
8	B <sub>5</sub>	Al	0	1	$\tau$	40	B <sub>5</sub>	Al	1	$\tau$	0
9	B <sub>5</sub>	Al	$1-\tau$	$\tau-1$	$1+\tau$	41	B <sub>5</sub>	Al	-1	$\tau$	0
10	B <sub>5</sub>	Al	$\tau-1$	$\tau-1$	$1+\tau$	42	B <sub>5</sub>	Al	$1-\tau$	$1+\tau$	$3+\tau$
11	B <sub>5</sub>	Al	1	$\tau$	2	43	B <sub>5</sub>	Al	0	-1	$\tau$
12	B <sub>5</sub>	Al	0	$-1+2\tau$	$\tau$	44	B <sub>5</sub>	Al	$\tau-1$	$1+\tau$	$3+\tau$
13	B <sub>5</sub>	Al	-1	$\tau$	2	45	B <sub>3</sub>	Al	$\tau-1$	$2+\tau$	1
14	B <sub>3</sub>	Cu	0	$2\tau$	$2\tau$	46	B <sub>3</sub>	Al	$1-\tau$	$2+\tau$	1
15	B <sub>3</sub>	Cu	-1	$1+\tau$	$2+\tau$	47	B <sub>3</sub>	Cu	0	$2\tau$	0
16	B <sub>3</sub>	Cu	$1-\tau$	$\tau$	$1+2\tau$	48	B <sub>3</sub>	Al	0	$2+2\tau$	2
17	B <sub>3</sub>	Cu	$\tau-1$	$\tau$	$1+2\tau$	49	B <sub>3</sub>	Al	0	$2+2\tau$	$2\tau$
18	B <sub>3</sub>	Cu	1	$1+\tau$	$2+\tau$	50	B <sub>3</sub>	Cu	0	2	0
19	B <sub>3</sub>	Al	0	$2\tau$	2	51	B <sub>3</sub>	Al	$1-\tau$	$2+\tau$	$1+2\tau$
20	B <sub>3</sub>	Cu	$-\tau$	$-1+2\tau$	$1+\tau$	52	B <sub>3</sub>	Al	$\tau-1$	$2+\tau$	$1+2\tau$
21	B <sub>3</sub>	Al	-1	$\tau-1$	$2+\tau$	53	P	Fe	0	$1+2\tau$	$2+\tau$
22	B <sub>3</sub>	Al	1	$\tau-1$	$2+\tau$	54	P	Fe	0	$1+2\tau$	$\tau$
23	B <sub>3</sub>	Cu	0	0	2	55	M <sub>3</sub>	Al	0	$1+2\tau$	$2-\tau$
24	B <sub>3</sub>	Cu	1	$\tau-1$	$\tau$	56	M <sub>0</sub>	Fe	$\tau$	$1+2\tau$	$1+\tau$
25	B <sub>3</sub>	Cu	$\tau-1$	$\tau$	1	57	M <sub>2</sub>	Al	$-2+\tau$	$1+2\tau$	$1+\tau$
26	B <sub>3</sub>	Cu	$1-\tau$	$\tau$	1	58	M <sub>3</sub>	Al	$\tau$	$2+2\tau$	3
27	B <sub>3</sub>	Al	-1	$\tau-1$	$\tau$	59	M <sub>3</sub>	Al	2	$1+2\tau$	$2+\tau$
28	B <sub>3</sub>	Cu	0	0	$2\tau$	60	M <sub>3</sub>	Fe	$\tau-1$	$3+\tau$	$1+\tau$
29	B <sub>3</sub>	Cu	$\tau$	1	$1+\tau$	61	M <sub>3</sub>	Fe	1	$2+\tau$	$2\tau$
30	B <sub>3</sub>	Cu	1	$1+\tau$	$\tau$	62	M <sub>3</sub>	Fe	$-1+2\tau$	$3\tau$	2
31	B <sub>3</sub>	Cu	-1	$1+\tau$	$\tau$	63	M <sub>3</sub>	Fe	$-2+2\tau$	$1+2\tau$	$\tau$
32	B <sub>0</sub>	Cu	$\tau$	$1+\tau$	0	64	M <sub>3</sub>	Al	$-1+2\tau$	$2+\tau$	2



# Literaturverzeichnis

- [Pen74] R. Penrose, *The role of aesthetics in pure and applied mathematics*, Bull. Inst. Math. Appl. **10** (1974) 266
- [She84] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias und J. W. Cahn *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry* Phys. Rev. Lett., **53** 1951 (1984)
- [Ish85] T. Ishimasa, H. Nissen und Y. Fukano, *New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles* Phys. Rev. Lett. **55**, 511 (1985)
- [Janot] C. Janot, *Quasicrystals - a primer*, (Oxford University Press)
- [Bohr25] H. Bohr, *Zur Theorie der fastperiodischen Funktionen* I: Acta Math **45** 29 (1925), II: Acta Math. **46** 101 (1926), III: Acta Math **47** 237 (1926),
- [Kra84] P. Kramer und R. Neri *On Periodic and Non-Periodic Space Fillings of  $E^m$  obtained by Projection*, Acta Cryst. **A40** 580 (1984)
- [Baa89] M. Baake, S. I. Ben-Abraham und P. Kramer, *The Vertices of the Ideal 3-D Icosahedral Quasicrystal*, Quasicrystals and incommensurate structures in condensed matter, ed. M. J. Yacamán, D. Romau, V. Castaño, A. Gómez (World scientific 1989), S. 85
- [Baa90] M. Baake, P. Kramer, M. Schlottmann und D. Zeidler, *Planar Patterns with Fivefold Symmetry as Sections of periodic Structures in 4-Space*, International Journal of Modern Physics B, Vol. 4, Nos. 15 & 16 2217 (1990)
- [Kra91] P. Kramer, Z. Papadopolos und D. Zeidler *Symmetries of Icosahedral Quasicrystals* in “Symmetries in Science V”, eds. B. Gruber et al. 395 (Plenum Press, 1991)
- [Kra92] P. Kramer, Z. Papadopolos und D. Zeidler in *Group Theory in Physics*, AIP Conference Proceedings **266** (AIP, New York 1992) 179
- [Schlott93] M. Schlottmann, *Geometrische Eigenschaften quasiperiodischer Strukturen*, Dissertation, Tübingen 1993
- [Baa95] M. Baake und M. Schlottmann, *Geometric aspects of tilings and equivalence concepts*, in “Proceedings of the 5th international conference on quasicrystals”, eds. C. Janot und R. Mosseri, World Scientific Publishing
- [Hof97] A. Hof, *Diffraction by aperiodic structures* in “The Mathematics of Long-Range Aperiodic Order” ed. R. V. Moody (Kluwer Academic Publisher, 1997)
- [Baa97] M. Baake, J. Hermisson und P. A. B. Pleasants, *The torus parametrization of quasiperiodic LI-classes*, J. Phys. A **30** (1997) 3029

- [Katz86] A. Katz und M. Duneau, *Quasiperiodic patterns and icosahedral symmetry*, J. Physique **47** 181 (1986)
- [Els96] V. Elser, *Random tiling structure of icosahedral quasicrystals*, Phil. Mag. B **73** 641 (1996)
- [Kra97] P. Kramer, Z. Papadopolos und W. Liebermeister, *Atomic positions in icosahedral quasicrystals*, in Proc. of 6th Int. Conf. on Quasicrystals, Tokyo (1997)
- [Pap97] Z. Papadopolos, P. Kramer und W. Liebermeister, *Atomic positions for the icosahedral F-Phase tiling*, Konferenzbeiträge der Aperiodic '97
- [Boll] B. Bollobás, *Graph theory - an introductory course*, Kapitel VIII, §2, (Springer-Verlag)
- [Cor91] M. Cornier-Quiquandon, A. Quivy, S. Lefevre, E. Elkaim, G. Heger, A. Katz und D. Gratias *Neutron-diffraction study of AlCuFe single quasicrystals*, Phys. Rev. B **44** (1991) 2071
- [Cor92] M. Cornier-Quiquandon, R. Bellissent et al., *Neutron scattering structural study of AlCuFe quasicrystals using double isotopic substitution*, Journal of non-crystalline solids 153&154 (1993), North Holland, S. 10
- [Katz92] A. Katz und D. Gratias, *A geometric approach to chemical ordering in icosahedral structures*, Journal of non-crystalline solids 153&154 (1993), North Holland, S. 187
- [Katz95] A. Katz und D. Gratias, *Chemical order and local configurations in AlCuFe-Type icosahedral phase*, "Proceedings of the 5th international conference on quasicrystals", eds. C. Janot und R. Mosseri, World Scientific Publishing 164
- [Bou92] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, G. Heger, C. Beeli, H.-U. Nissen, H. Vincent, R. Ibberson, M. Audier und J.M. Dubois *Neutron and X-ray single-crystal study of the AlPdMn icosahedral phase*, J. Phys.: Cond. Matter **4** (1992) 10149
- [Boi94] M. de Boissieu et al., *Anomalous x-ray diffraction study of the AlPdMn icosahedral phase*, J. Phys.: Cond. Matter **6** (1994) 10725
- [Jan97] C. Janot, *Atomic clusters, local isomorphism, and recurrently localized states in quasicrystals* J.Phys.: Cond. Matter **9** (1997) 1493
- [Cock93] E. Cockayne, Rob Phillips, X. B. Kan, S. C. Moss, J. L. Robertson, T. Ishimasa und M. Mori, *Use of periodic approximants in the structure refinement of icosahedral AlCuFe*, Journal of non-crystalline solids 153&154 (1993), North Holland 140
- [Lai94] G. T. de Laissardière und Takeo Fujiwara *Electronic structure and conductivity in a model approximant of the icosahedral quasicrystal Al-Cu-Fe* Phys. Rev. B **50** 5999 (1994)
- [Els97] V. Elser, *Random tiling structure of icosahedral quasicrystals*, Preprint (1997)
- [Pettifor] D. Pettifor, *Bonding and structure of molecules and solids*, Oxford Science Publications, 1996
- [Schu75] J. M. Schulman, T. Venanzi und R. L. Disch, *A Theoretical Study of the Dodecahedrane Molecule*, J. Am. Chem. Soc. 5335 (1975)
- [Metal] Colin J. Smithells, *Metals reference book*, Vol. I, London, Butterworth 1967, 4th edition

- [Kittel] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 6. edition
- [Bel93] E. Bélin und Z. Danhkázi, *Valence band electronic distributions in quasicrystals*, Journal of non-crystalline solids 153&154 (1993), North Holland, S. 298  
A. Sadoc, E. Bélin, Z. Danhkázi und A. M. Flank, *Evidence of a wide pseudo-gap in AlCuFe icosahedral alloys*, Journal of non-crystalline solids 153&154 (1993), North Holland, S. 338
- [Sta96] Z. M. Stadnik, D. Purdie, M. Garnier, Y. Baer, A.-P. Tsai, A. Inoue, K. Edagawa und S. Takeuchi, *Electronic structure of icosahedral alloys studied by ultrahigh resolution photoemission spectroscopy* Phys. Rev. Lett. 77 **9** 1777 (1996)
- [Hoh64] P. Hohenberg und W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B **136** 864 (1964)
- [Kohn65] W. Kohn und L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. A **140** 1133 (1965)
- [gaussian94] M. J. Frisch et al., *Gaussian 94, Revision B.1*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995
- [Joh93] B. G. Johnson, P. M. W. Gill und J. A. Pople, *The performance of a family of density functional methods*, J. Chem. Phys. **98** 7 (1993)
- [And75] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12** 3060 (1975)
- [Skriver] H. L. Skriver, *The LMTO Method: Muffin Tin Orbitals and Electronic Structure* Springer Series in solid state sciences 41
- [And87] O. K. Andersen, O. Jepsen und M. Sob, *Linearized Band Structure Methods*, in “Electronic Band Structure and its Applications”, ed. M. Yussouff (Springer Lecture Notes, 1987)
- [LMTO47] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt und O. K. Andersen, *The TB-LMTO-ASA Program*

## Danksagung

Es ist eine schöne Tradition, am Ende einer Diplomarbeit all denjenigen zu danken, die mit Rat und Ermutigung zum Gelingen des Projektes beigetragen haben: Zunächst danke ich Herrn Prof. Kramer, in dessen Gruppe am Institut für theoretische Physik in Tübingen ich "an der Quelle" die Konzepte der Quasikristallographie kennenlernen konnte. Mein besonderer Dank gilt Zorka Papadopolos, Alexander Quandt und Michael Baake, die mich in die Geheimnisse der ikosaedrischen Tilings, der Quantenchemie und der Random Tilings eingeführt haben, und Rainer Härle, meinem treuen UNIX-Kummerkastenonkel. Auf keinen Fall vergessen möchte ich die Leute, die am Tübinger Institut die Kompjuter am laufen halten und mich hin und wieder als Sand im Getriebe kennengelernt haben.

Weiter danke ich Herrn Prof. Heyszenau vom Hamburger I. Institut für theoretische Physik und M. Grodzicki aus Lübeck für die Unterstützung beim Wagnis einer externen Diplomarbeit, Uwe Grimm für das Programm zur Erzeugung der Abbildungen 2.3.2 und 2.4.4 sowie C. Beeli, EPFL, Lausanne und S. Horiuchi, NIRIM, Tsukuba für das Elektronenbeugungsbild von AlPdMn.

Mein größter und besonders lieber Dank gilt Geka und Hannah, für die ich in diesem Jahr, Hannahs erstem, gerne mehr Zeit gehabt hätte.