

Ab-initio Untersuchungen elektronischer und  
optischer Eigenschaften von  
Gruppe-II-Oxiden

– Diplomarbeit –

André Schleife



---

seit 1558

Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Physikalisch-Astronomische Fakultät

eingereicht von: André Schleife  
geboren am: 04. 12. 1981 in Meerane

1. Gutachter: Prof. Dr. sc. nat. Friedhelm Bechstedt
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolf-Gero Schmidt

Tag der Verleihung des Diploms:

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1. Quantenmechanik: Vorstellung des zu lösenden Problems . . . . .	7
2.2. Elektronen und Kerne: Zwei getrennte Probleme? . . . . .	8
2.2.1. Die statische Näherung . . . . .	9
2.3. Feldtheoretische Darstellung: Zweite Quantisierung . . . . .	10
2.4. Das elektronische Problem: Dichtefunktionaltheorie . . . . .	11
2.4.1. Hohenberg-Kohn-Theorem I . . . . .	11
2.4.2. Hohenberg-Kohn-Theorem II . . . . .	12
2.4.3. Einige (nicht nur mathematische) Bemerkungen . . . . .	13
2.4.4. Kohn-Sham-Gleichungen . . . . .	14
2.4.5. Das Austausch-Korrelations-Funktional . . . . .	16
2.5. Ionen und Valenzelektronen: Pseudopotentiale . . . . .	20
2.5.1. Gitter-Ionen – Näherung unveränderlicher Ionen . . . . .	20
2.5.2. Darstellung der Wellenfunktionen und Pseudopotential-Idee . . . . .	22
2.5.3. Die PAW-Methode . . . . .	22
2.6. Einteilchenzustände: Symmetrien, Klassifizierung, Basis . . . . .	26
2.6.1. Symmetrien elektronischer Zustände . . . . .	26
2.6.2. Ebene-Wellen-Basis . . . . .	27
2.6.3. Spezielle Punkte der Brillouin-Zone . . . . .	28
2.7. Angeregte Zustände: Vielteilchenbild und Green-Funktionen . . . . .	29
2.7.1. Motivation und Einführung . . . . .	29
2.7.2. Greenfunktion und Bewegungsgleichung . . . . .	30
2.7.3. Fundamentales Gleichungssystem . . . . .	31
2.7.4. GW-Approximation der Selbstenergie . . . . .	32
2.7.5. Quasiteilchenenergien und -shifts . . . . .	32
2.7.6. Dielektrische Funktion unabhängiger (Quasi-)Teilchen . . . . .	34
2.7.7. Dielektrische Funktion auf Zweiteilchenniveau . . . . .	35
<b>3. Grundzustandsrechnungen</b>	<b>37</b>
3.1. VASP: Allgemeines und PAW Pseudopotentiale . . . . .	37
3.2. Atomanordnung: Die betrachteten Kristallstrukturen . . . . .	38
3.3. Konvergenz I: Optimierung verschiedener Parameter . . . . .	40
3.4. Gleichgewicht: Kristallstrukturen und Kohäsionsenergien . . . . .	41
3.5. Hydrostatischer Druck: Phasenübergänge und Kristallstrukturen . . . . .	44
3.5.1. Konstruktion der gemeinsamen Tangente . . . . .	45
3.5.2. Minimierung der Enthalpie . . . . .	45
3.6. Verspannung: MgO und CdO auf ZnO . . . . .	47

<b>4. Elektronische und optische Eigenschaften auf Einteilchenniveau</b>	<b>49</b>
4.1. Konvergenz II: Anpassung weiterer Parameter . . . . .	49
4.2. Elektronische Eigenschaften: Bandstrukturen und Zustandsdichten . . . . .	51
4.2.1. MgO . . . . .	51
4.2.2. ZnO . . . . .	52
4.2.3. CdO . . . . .	54
4.3. Optische Eigenschaften: Die dielektrische Funktion . . . . .	56
4.3.1. MgO . . . . .	56
4.3.2. ZnO . . . . .	57
4.3.3. CdO . . . . .	57
<b>5. Quasiteilchenbandstrukturen und -zustandsdichten</b>	<b>62</b>
5.1. Vereinfachung des Problems: Rechnungen ohne <i>d</i> -Elektronen . . . . .	62
5.2. Dreistufen-Prozedur: Richtige Berücksichtigung der <i>pd</i> -Abstoßung . . . . .	63
5.3. Resultate: Korrigierte Bandstrukturen und Zustandsdichten . . . . .	64
<b>6. Quasi- und Vielteilcheneffekte im optischen Spektrum von ZnO</b>	<b>67</b>
6.1. Konvergenz III: Cutoff und <b>k</b> -Mesh . . . . .	67
6.2. Das Spektrum: Eine vorläufige Version . . . . .	67
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>70</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>71</b>

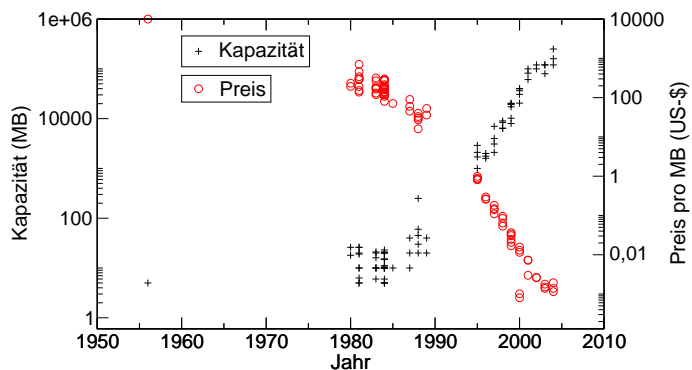
# 1. Einleitung

The cost for 128 kilobytes of memory will fall below US-\$100 in the near future.

Creative Computing magazine,  
December 1981 (aus [1])

Auf dem Gebiet der Halbleiter-Industrie sind nach wie vor rasante technologische Entwicklungen zu verzeichnen, was in gewisser Weise an den wirtschaftlichen Erfolg der entsprechenden Unternehmen gekoppelt ist. Neben dem bekannten Mooreschen Gesetz („Moore’s Law“ [2]), welches bei Betrachtung der Transistorenanzahl pro Chip bis heute Gültigkeit hat, wird auch bei der Kapazität von Festplatten eine exponentielle Entwicklung beobachtet. Dies ist mit Hilfe einiger Zahlenwerte (aus [1]) in nebenstehender Abbildung dargestellt. Natürlich kann eine solche Zunahme der Informationsdichte in Datenspeicherung und -verarbeitung mit ein und derselben Technik nicht beliebig lange durchgehalten werden. Zusätzliche Freiheitsgrade versprechen eine Erweiterung der Möglichkeiten. Als möglicher Kandidat für die Zukunft ist die

*Spintronik*, eine spinbasierte Elektronik, im Gespräch. Ziel dieser ist es, nicht nur die Ladung sondern auch die Spinpolarisation zur Informationsübertragung bzw. -speicherung zu nutzen. Diese noch sehr spekulativen Ideen werden u. a. durch die Beobachtung genährt, dass in *diluted magnetic semiconductors* effektive  $g$ -Faktoren von etwa 100 auftreten können und die resultierende Spinpolarisation auch bei Injektion in nichtmagnetische Materialien teilweise erhalten



bleibt [3]. In diesem Zusammenhang ist auch ZnO bei der Untersuchung von Legierungshalbleitern mit magnetischen Übergangsmetallionen in letzter Zeit in den Vordergrund gerückt.

Doch auch in anderen Bereichen erfährt dieses Oxid in den letzten Jahren starkes Interesse. Lange war die  $p$ -Dotierung ein Problem, doch die wahlweise Herstellung von  $n$ - oder  $p$ -leitenden Schichten ist eine Grundvoraussetzung für Anwendungen in der Elektronik. Mittlerweile gelang dies und sogar  $pn$ -Übergänge wurden realisiert. Neben diesen ersten noch kleinen Erfolgen, gibt es neuerdings aber auch die Möglichkeit, ZnO in vielfältigen Strukturen niederer Dimension (Nanostrukturen) herzustellen. Es wurde von Nanosäulen, -bändern, -kämmen, usw. berichtet und es gelang, Nichtgleichgewichts-Dotierprofile einzubauen [3]. Auch wurden MgZnO/ZnO-Übergitter in Nanosäulen eingewachsen. Darüberhinaus wachsen diese Strukturen spontan auf unterschiedlichen Substraten und auch eine großflächige Abscheidung ist möglich. Die Dotierung mit Al, In oder Ga macht aus ZnO einen im sichtbaren Spektrum transparenten, elektrischen Leiter, der z.B. als Frontkontakt von Solarzellen geeignet ist [3]. Einen weiteren Grund für das erneut aufgeflamte Interesse liefert die optische Industrie. Zwar sind blaue Leuchtdioden aus GaN verfügbar, aber das Material ist technologisch schwierig zu handhaben, weswegen nach Alternativen gesucht wird. ZnO ist möglicherweise eine solche, da es sich leichter züchten lässt, während die elektronischen

und optischen Eigenschaften denen von GaN sehr ähnlich sind [3]. Selbst als potentielles Material für Laser im blauen oder ultravioletten Spektralbereich ist es im Gespräch. Es gibt dazu bereits erfolgreiche Experimente [4].

Neben diesen eher praktischen Anwendungen ist auch das theoretische Interesse groß. In einem 1943 an ZnO gemessenen Absorptionsspektrum wurden die vermutlich ersten Exzitonen in Halbleitern beobachtet, deren Einfluss auf das gesamte optische Spektrum aber noch immer Gegenstand von Untersuchungen ist.

Zusätzlich zum reinen ZnO sind auch Legierungen und Heterostrukturen mit zwei weiteren Gruppe-II-Oxiden – CdO und MgO – von Interesse. Während CdO und ZnO eine voll gefüllte *d*-Schale besitzen, hat MgO hingegen keine *d*-Elektronen. Es gibt offene Fragestellungen hinsichtlich der Mischbarkeit/Kombination der Oxide, insbesondere aber hinsichtlich der resultierenden Eigenschaften. Parameterfreie Rechnungen können bei relativ geringem Kostenaufwand dabei helfen, die offenen Fragen zu beantworten. Diese Arbeit soll einerseits dazu dienen, ein tiefgreifendes theoretisches Verständnis der strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften von MgO, ZnO und CdO zu erlangen. Andererseits ist ein detailliertes Studium des Einflusses der *d*-Elektronen möglich. Zusätzlich werden die drei Materialien aber auch im Hinblick auf mögliche Heterostrukturen untersucht, da diese, wie bereits erwähnt, zu neuen physikalischen Effekten führen und auch erste Experimente vorliegen.

Die Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: Zunächst werden im 2. Kapitel die theoretischen Grundlagen erläutert. Nach einer kurzen Beschreibung des zu lösenden quantenmechanischen Problems wird das eigentliche Arbeitsfeld der theoretischen Behandlung, die Dichtefunktionaltheorie, vorgestellt. Soweit möglich, wird dabei auch auf notwendige bzw. benutzte Approximationen eingegangen. Ferner wird eine kurze Einführung in die über die Einteilchen-Betrachtungen hinausgehenden vielteilchentheoretischen Aspekte gegeben. Im 3. Kapitel werden die Grundzustandseigenschaften der drei Oxide untersucht. Es wird auf die berechneten Gitterparameter und Kohäsionsenergien sowie Phasenübergänge und Hochdruckstrukturen eingegangen. Im Hinblick auf Heterostrukturen werden MgO und CdO bezüglich der Möglichkeit des Aufwachsens auf ZnO-Substraten untersucht. In Kapitel 4 werden die elektronischen und optischen Eigenschaften auf Einteilchenniveau besprochen. Zunächst werden die berechneten Bandstrukturen und Zustandsdichten (DOS), und im Anschluss die dielektrischen Funktionen gezeigt und diskutiert. Ab dem 5. Kapitel werden die *d*-Elektronen nur noch als Rumpfelektronen betrachtet. Es wird erläutert, wie Bandstrukturen und Zustandsdichten unter Berücksichtigung von Quasiteilchenkorrekturen berechnet wurden, die entsprechenden Resultate werden diskutiert. Der Einfluss von Quasi- und Vielteilcheneffekten auf die optischen Spektren wird im sechsten Kapitel besprochen, der aktuelle Stand dieser Rechnungen wird erläutert. Im siebten und letzten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf zukünftige Ziele gegeben.

## 2. Grundlagen

Bevor die Ergebnisse dieser Arbeit in insgesamt vier Kapiteln vorgestellt und diskutiert werden, fasst sich dieser erste Teil zunächst mit den notwendigen Grundlagen. Das Problem wird in seinem quantenmechanischen (Abschnitt 2.1) und feldtheoretischen (Abschnitt 2.3) Kontext erläutert. In 2.2 wird die Betrachtung von lediglich elektronischen Wellenfunktionen begründet. Die Tatsache, dass letztlich die elektronische Grundzustandsdichte das Problem vollständig beschreibt, wird in 2.4 bewiesen, auch Näherungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie werden diskutiert. Es schließt sich ein Abschnitt 2.5 über Pseudopotentiale und die sogenannte PAW-Methode an, welche beide die numerische Behandlung der Coulomb-Singularität der Kerne vereinfachen. In 2.6 wird die Klassifizierung der resultierenden elektronischen Einteilchenzustände erläutert. Ansätze, die über das Einteilchenbild bzw. die Näherung unabhängiger Teilchen hinausgehen, werden mit Hilfe der Greenschen Funktionen in Abschnitt 2.7 vorgestellt.

Zusätzlich zur jeweils zitierten Fachliteratur wurde zur Erarbeitung dieses Abschnitts intensiv mit den Vorlesungsskripten [5, 6, 7], den Diplomarbeiten [8, 9] sowie der Dissertation [10] gearbeitet.

### 2.1. Quantenmechanik: Vorstellung des zu lösenden Problems

Seit ungefähr Mitte der zwanziger Jahre des vorigen Jahrhunderts ist sich die Physik der Tatsache bewusst, dass das Verhalten von Materie im atomaren und subatomaren Bereich nicht allein im Rahmen der klassischen Mechanik und der Elektrodynamik zu beschreiben ist. In dieser Zeit entstand die Quantenmechanik, die auch die Grundlage dieser Arbeit ist. Dies wird im folgenden kurz konkretisiert:

1. Es soll eine Beschränkung auf die nichtrelativistische Quantenmechanik ausreichen, was sich in der Verwendung der Schrödinger-Gleichung statt der Dirac-Gleichung (und damit Wellenfunktionen statt Dirac-Spinoren) äußert. Das hat unter anderem die Vernachlässigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung/Hyperfeinstruktur oder relativistischen Elektronenmassen zur Folge – beides Effekte, welche mit zunehmender Ordnungszahl (und damit zunehmender Kernmasse) der betrachteten Elemente an Bedeutung gewinnen.
2. Der Elektronenspin wird nur durch Absummieren über die beiden Einstellungsmöglichkeiten berücksichtigt. Dies kommt einer ausschließlichen Betrachtung von Systemen spingepaarter Elektronen gleich und schließt Spinpolarisation sowie Magnetismus bedingt durch die Elektronenspins aus.
3. Die transversale Wechselwirkung der Elektronen soll vernachlässigt werden (mechanischer statt kanonischer Impuls). Eine solche würde über ein von magnetischen Momenten bzw. Stromdichten (der Elektronen und Kerne) erzeugtes Vektorpotential vermittelt, welches hier vernachlässigt wird. Dies ist zumindest für die Betrachtung des Grundzustands nicht para- bzw. ferromagnetischer Materialien mit verschwindendem Erwartungswert der Stromdichten gerechtfertigt. In Anwesenheit äußerer elektromagnetischer Felder wird dies aufgrund der Kopplung der Elektronenspins ans elektromagnetische Feld zu überdenken sein.

Eine erste Aufgabe ist es, einen Hamilton-Operator  $\hat{H}$  zu suchen, welcher das System von Elektronen und Kernen beschreibt. Dieser wird zeitunabhängig gewählt, sodass die stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

für die Gesamtwellenfunktion  $|\Psi\rangle$  zu lösen ist. Als Beiträge zu  $\hat{H}$  werden die kinetischen Energien der Elektronen  $T_e(\mathbf{r})$  und Kerne  $T_K(\mathbf{R})$ , die elektrostatischen Wechselwirkungsenergien der Elektronen  $U_{ee}(\mathbf{r})$  und Kerne  $U_{KK}(\mathbf{R})$  sowie die Wechselwirkungsenergie von Elektronen und Kernen  $V_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  berücksichtigt. Dabei sind  $\mathbf{r}$  alle elektronischen Koordinaten (einschließlich Spin):  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \sigma_1; \dots\}$ , und  $\mathbf{R}$  steht in analoger Weise für alle Kernkoordinaten. Der resultierende Hamilton-Operator hat also die Gestalt:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{U}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{T}_K(\mathbf{R}) + \hat{U}_{KK}(\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

Mittels des Bohrschen Korrespondenzprinzips folgen aus den klassischen Potentialen Operatoren, indem Ort und Impuls durch die quantenmechanischen Operatoren ersetzt werden. Dazu werden die einzelnen Terme in (2.2) für  $N$  Elektronen der Masse  $m$  und  $M$  Kerne mit den Kernladungszahlen  $Z_s$  und Kernmassen  $M_s$  ( $s = 1, \dots, M$ ) folgendermaßen spezifiziert:

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} \quad (2.3)$$

$$\hat{U}_{ee}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^M \frac{Z_s}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{R}}_s|} \quad (2.5)$$

$$\hat{T}_K(\mathbf{R}) = \sum_{s=1}^M \frac{\hat{\mathbf{p}}_s^2}{2M_s} \quad (2.6)$$

$$\hat{U}_{KK}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{s \neq t}^M \frac{Z_s Z_t}{|\hat{\mathbf{R}}_s - \hat{\mathbf{R}}_t|} \quad (2.7)$$

Nun wird dieses Problem vereinfacht und genähert, sodass eine Lösung möglich wird.

## 2.2. Elektronen und Kerne: Zwei getrennte Probleme?

Als erste Vereinfachung soll eine Aufspaltung in zwei separate Probleme – eines für die Kerne oder (im Hinblick auf die weitere Behandlung) *Gitter-Ionen* und eines für die Elektronen – erfolgen. Eine einfache Produktdarstellung der Wellenfunktion ist unmöglich, da  $\hat{H}$  aufgrund von  $\hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  nicht in zwei unabhängige (nur von  $\mathbf{r}$  oder  $\mathbf{R}$  abhängige) Teile zerfällt. Dennoch wird eine separate Behandlung durch unsere intuitive, klassische Vorstellung von um „feste“ Kerne kreisenden Elektronen motiviert und verschiedentlich durch Tatsachen untermauert: Im Experiment werden mehr oder weniger fixe Gleichgewichtspositionen  $\mathbf{R}_0$  gefunden, aus denen die Kerne nur wenig ausgelenkt sind (was eine Störungsentwicklung um Gleichgewichtspositionen nahelegt, jedoch noch nichts über deren theoretische Rechtfertigung aussagt). Oft wird der große Massenunterschied von Elektronen und Kernen als Begründung für eine Aufspaltung herangezogen, in dem Sinne, dass die „schnellen“ Elektronen den „langsamen“ (an ihren Gleichgewichtspositionen fixierten) Kernen instantan bzw. *adiabatisch* folgen. Besonders letztere Argumentation ist quantenmechanisch nicht haltbar, da feste (und damit *exakt* bekannte) Kernpositionen unendliche Unschärfe der *Kernimpulse* zur Folge haben, was deren störungstheoretische Vernachlässigung fraglich erscheinen lässt.

Die verschiedenen Methoden der Entkopplung, z.B. die *statische Näherung* oder die *adiabatische Näherung*, werden oft mit der *Born-Oppenheimer-Approximation* (BOA, eine Störungsentwicklung um die Gleichgewichtslagen der Atome) begründet, was in Wirklichkeit (aufgrund der Inkonsistenz der BOA) keine Begründung ist. Letztlich wird die Vernachlässigbarkeit der Kernimpulse in der Störungsentwicklung eher gefordert statt begründet. Der Erfolg jedoch gibt Näherungen dieser Art recht, Details dazu sind in einem Artikel von Albert Haug [11] zu finden.



### 2.2.1. Die statische Näherung

Nach Haug wird das Problem für in den Gleichgewichtslagen  $\mathbf{R}_0$  fixierte Kerne als statische Näherung bezeichnet. Wesentlich ist ein Produktansatz für die Wellenfunktion, welcher in Anlehnung an [12] begründet werden soll. Dazu wird der modifizierte Hamilton-Operator

$$\hat{H}_0^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) := \{\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{T}_K(\mathbf{R})\}|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \quad (2.8)$$

betrachtet, bei dem die kinetische Energie der Kerne abgespalten wird und die Kernpositionen an  $\mathbf{R}_0$  fixiert sind. Das zugehörige Eigenwertproblem wird als gelöst vorausgesetzt:

$$\hat{H}_0^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) |\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_\alpha^{\mathbf{R}_0} |\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})\rangle \quad (2.9)$$

Als Eigenzustände zu  $\hat{H}_0^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})$  sind die  $|\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})\rangle$  bezüglich der elektronischen Koordinaten vollständig, was eine Entwicklung eines Eigenzustandes  $|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$  des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  (2.2) der Art

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_\alpha |\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})\rangle \langle \psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_\alpha \chi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{R}) |\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})\rangle \quad (2.10)$$

erlaubt. Diese Entwicklung wird nun in die stationäre Schrödingergleichung (2.1) für  $\hat{H}$  eingesetzt. Die  $\mathbf{R}$ - bzw.  $\mathbf{r}$ -Abhängigkeiten der  $\chi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{R})$  und  $|\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})\rangle$  werden nicht explizit ausgeschrieben:

$$\begin{aligned} E |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle &= \hat{H} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \\ &= \left( \hat{H}_0^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) + \hat{T}_K(\mathbf{R}) - [\hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) - \hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \right) \sum_\alpha \chi_\alpha^{\mathbf{R}_0} |\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}\rangle \\ &= \sum_\alpha \epsilon_\alpha^{\mathbf{R}_0} \chi_\alpha^{\mathbf{R}_0} |\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}\rangle + (\hat{T}_K(\mathbf{R}) \chi_\alpha^{\mathbf{R}_0}) |\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}\rangle \\ &\quad - \sum_\alpha [\hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) - \hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \chi_\alpha^{\mathbf{R}_0} |\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}\rangle \\ &= E \sum_\alpha \chi_\alpha^{\mathbf{R}_0} |\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}\rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dabei ist zu beachten, dass  $\hat{H}_0^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})$  auf die  $\chi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{R})$  nicht wirkt, da er bezüglich der Kernkoordinaten als Einheitsoperator wirkt, ebenso wirkt  $\hat{T}_K(\mathbf{R})$  nur auf die  $\chi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{R})$  in der Entwicklung (2.10). Weiterhin ist  $\hat{V}_{eK}$  von  $\mathbf{R}$  abhängig, statt nur von  $\mathbf{R}_0$ , was zu dem Differenzterm in eckigen Klammern führt. Das Skalarprodukt von (2.11) mit  $\langle \psi_\beta^{\mathbf{R}_0} |$  liefert die Gleichungen zur Bestimmung der  $\chi_\beta^{\mathbf{R}_0}$ :

$$(E - \epsilon_\beta^{\mathbf{R}_0} - \hat{T}_K(\mathbf{R})) \chi_\beta^{\mathbf{R}_0} = \sum_\alpha \langle \psi_\beta^{\mathbf{R}_0} | [\hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)] \chi_\alpha^{\mathbf{R}_0} | \psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}\rangle \quad (2.12)$$

Wäre dieses System lösbar, so wäre mit (2.10) die exakte Lösung zu  $\hat{H}$  auch bezüglich der Kernbewegung gefunden. Daran ist nicht zu denken, stattdessen werden im Rahmen der *statischen* Näherung auf den rechten Seiten von (2.12) die Nichtdiagonalelemente ( $\alpha \neq \beta$ , d.h. Terme, die einen Teil der Elektron-Gitter-Wechselwirkung ausmachen) vernachlässigt. Das führt auf das Gleichungssystem

$$(E_{(0)} - \epsilon_\beta^{\mathbf{R}_0} - \hat{T}_K(\mathbf{R})) \chi_{\beta,(0)}^{\mathbf{R}_0} = \langle \psi_\beta^{\mathbf{R}_0} | [\hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)] | \psi_\beta^{\mathbf{R}_0}\rangle \chi_{\beta,(0)}^{\mathbf{R}_0} \quad (2.13)$$

Gleichung (2.13) kann wiederum als Schrödingergleichung für die Kerne interpretiert werden, da nur noch  $\mathbf{R}$  als Variable auftritt. Es gehen die Eigenwerte des elektronischen Problems als potentielle Energie sowie das Matrixelement auf der rechten Seite ein. Dennoch liegen zwei getrennte Gleichungen vor, und ab jetzt interessiert lediglich das „elektronische Problem“ in einem äußeren Potential (verursacht durch die Kerne an  $\mathbf{R}_0$ ). Dieses ergibt sich aus (2.9) durch Abspaltung von

$\hat{U}_{\text{KK}}(\mathbf{R}_0)$ . Für die Eigenwerte in (2.9) hat dies lediglich eine Verschiebung um eine Konstante zur Folge. Der interessierende (elektronische) Hamilton-Operator ist somit:

$$\hat{H}_{\text{el}}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) := \hat{H}_0^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) - \hat{U}_{\text{KK}}(\mathbf{R}_0) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{U}_{\text{ee}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{eK}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \quad (2.14)$$

In der statischen Näherung wurde der dynamische Anteil der Elektron-Gitter-Wechselwirkung vernachlässigt, dieser soll aber im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle spielen.

Während sich nach Haug der Begriff „statische Näherung“ lediglich auf Kerne in Gleichgewichtslagen bezieht, wird das Problem später in dieser Arbeit noch etwas anders betrachtet. Vom mathematischen Standpunkt war in obiger Herleitung lediglich die Tatsache relevant, dass die Kerne an  $\mathbf{R}_0$  fixiert blieben, der Gleichgewichtsaspekt spielte keine Rolle. Im Prinzip können  $\mathbf{R}_0$  auch andere (aber fixierte) Koordinaten sein, für die das elektronische Problem gelöst wird. Für einen geänderten Satz an Kernkoordinaten ist auch das elektronische Problem neu zu lösen.

### 2.3. Feldtheoretische Darstellung: Zweite Quantisierung

Aus der quantenmechanischen Betrachtung ununterscheidbarer Teilchen folgt, dass die elektronische Wellenfunktion antisymmetrisch unter Vertauschung zweier Elektronen sein muss, eine Eigenschaft, aus der z.B. das Pauli-Prinzip folgt. Mit Hilfe des feldtheoretischen Formalismus kann sie in die  $|\psi_\alpha^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})\rangle$  implementiert werden. Dabei erzeugt ein Erzeugungsoperator  $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$  aus dem Vakuumzustand ein Teilchen am Ort  $\mathbf{r}$  mit dem Spin  $\sigma$ , und ein Vernichtungsoperator  $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) = (\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}))^\dagger$  vernichtet ein solches Teilchen. Für Fermionen führt die Antisymmetrieforderung auf folgende Vertauschungsrelationen dieser beiden sogenannten *Feldoperatoren* (Details z.B. in [13]):

$$[\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}')]_+ = [\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = 0 \quad (2.15)$$

$$[\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\sigma\sigma'} \quad (2.16)$$

Erzeuger und Vernichter vermitteln jeweils zwischen Hilberträumen zu verschiedenen Teilchenzahlen. Diese Operatoren sind auf dem sogenannten Fock-Raum  $\mathcal{H}_F$  definiert, welcher sich aus den verschiedenen Hilberträumen  $\mathcal{H}_N$  mit fester Teilchenzahl  $N$  konstruieren lässt:

$$\mathcal{H}_F = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \dots$$

Damit ist die Teilchenzahl nicht mehr fest vorgegeben, sondern wird ebenfalls zur Variable. Es ist nun möglich, jeden beliebigen Operator  $\hat{A}$  nach den antisymmetrisierten  $N$ -Teilchen-Zuständen zu entwickeln. Dies führt auf folgende Darstellung für Ein- bzw. Zweiteilchenoperatoren (siehe [13]):

$$\sum_{i=1}^N \hat{A}_1^i = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \langle \mathbf{r}_1 \sigma_1 | \hat{A}_1 | \mathbf{r}_2 \sigma_2 \rangle \hat{\psi}_{\sigma_1}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}(\mathbf{r}_2) \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{A}_2^{ij} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} \int \int \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \times \\ &\times \langle \mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2 | \hat{A}_2 | \mathbf{r}_3 \sigma_3, \mathbf{r}_4 \sigma_4 \rangle \hat{\psi}_{\sigma_1}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}^\dagger(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_4}(\mathbf{r}_4) \hat{\psi}_{\sigma_3}(\mathbf{r}_3) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Mit dieser Vorschrift wird aus den drei verbleibenden Operatoren (2.3), (2.4) und (2.5) im Hamilton-Operator (2.14) des elektronischen Problems:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\sigma}^\dagger(\mathbf{r}) \Delta \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

$$\hat{U}_{\text{ee}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_1}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}^\dagger(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_2}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1) \quad (2.20)$$

$$\hat{V}_{\text{eK}} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \hat{\psi}_{\sigma}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Darin sind  $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  und  $v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$ :

$$u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.22)$$

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{s=1}^M \frac{Z_s}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0,s}|} = -\sum_{s=1}^M Z_s u(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{0,s}) \quad (2.23)$$

## 2.4. Das elektronische Problem: Dichtefunktionaltheorie

Im Rahmen der statischen Näherung ist zwar „nur“ noch das Vielteilchenproblem (2.14) für  $N$  über das Coulombpotential wechselwirkende Elektronen in einem äußeren Potential  $\hat{V}_{eK}$  zu lösen, aber auch das ist für Systeme realistischer Größe nicht exakt durchführbar: Die Wellenfunktion in einem  $N$ -Elektronensystem hängt von  $3N$  Koordinaten ab. Nach einer Abschätzung von W. Kohn in [14] wächst die Dimension des Parameterraums, in welchem zur Lösung ein Minimum zu finden ist (und damit der rechentechnische Aufwand), exponentiell mit  $N$ .

Im Jahre 1964 bewiesen Hohenberg und Kohn in [15], dass statt der komplizierten Vielteilchenwellenfunktion die (hier spingemittelte) Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  im Grundzustand  $|\psi\rangle$  eines elektronischen Systems für feste Kernkoordinaten

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \langle \psi | \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) | \psi \rangle \quad (2.24)$$

als Basisvariable betrachtet werden kann. Die Dichte ist eine Funktion von nur noch drei (Orts-) Variablen! Außerdem zeigten Hohenberg und Kohn, dass die Grundzustandsenergie  $E$  bei einem gegebenem Hamilton-Operator  $\hat{H}[n]$  (dieser sei zunächst beliebig, wird aber später durch  $\hat{H}_{el}^{R_0}(\mathbf{r})$  nach (2.14) spezifiziert) als ein Funktional der Dichte  $\tilde{n}$  darstellbar ist. Darauf wird nun etwas detaillierter eingegangen.

### 2.4.1. Hohenberg-Kohn-Theorem I

Ausgangspunkt für die Betrachtungen sei der elektronische Hamilton-Operator nach (2.14), bestehend aus den drei Operatoren (2.19)–(2.21). Die Konkretisierung (2.23) ist dabei vorerst unnötig,  $\hat{V}_{eK}$  soll lediglich ein *externes* Potential repräsentieren und nur im Spezialfall als durch die Kerne erzeugt betrachtet werden. Die Dichte  $n(\mathbf{r})$  nach (2.24) (als Grundzustandserwartungswert des Dichteoperators) ist natürlich eine Funktion von  $v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  in  $\hat{V}_{eK}$ . Das grundlegende Lemma von Hohenberg und Kohn besagt nun, dass umgekehrt auch  $v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  (bis auf eine unwichtige, additive Konstante) eine eindeutige Funktion der Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  ist. Es wird hier im wesentlichen dem Originalpaper [15] gefolgt, d.h. der Beweis wird indirekt und nur für nichtentartete Grundzustände geführt.

*Beweis von HK 1.* Es seien  $v$  und  $v'$  Matrixelemente zweier Potentiale, die sich nicht lediglich um eine Konstante unterscheiden:  $v - v' \neq \text{const}$ . Beide führen über (2.14) und (2.21) auf Hamilton-Operatoren  $\hat{H}$  und  $\hat{H}'$  und über die entsprechenden Schrödingergleichungen auf verschiedene (da  $v - v' \neq \text{const}$ ) Grundzustände  $|\psi\rangle$  und  $|\psi'\rangle$  mit den Grundzustandsenergien  $E$  und  $E'$ . Die Annahme ist nun, dass beide Grundzustände auf die gleiche Grundzustandsdichte  $n$  führen. Aufgrund der Minimumseigenschaft des Grundzustands (Rayleigh-Ritzsches Variationsprinzip) gilt dann:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' - \hat{V}' + \hat{V} | \psi' \rangle \\ &= E' + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} E' &= \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} - \hat{V} + \hat{V}' | \psi \rangle \\ &= E + \langle \psi | \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (2.26)$$

Wegen der Annahme gleicher Grundzustandsdichten  $n$  von  $|\psi\rangle$  und  $|\psi'\rangle$  und der Form (2.21) der Potentiale heben sich die Erwartungswerte  $\langle\psi'|\hat{V}-\hat{V}'|\psi'\rangle$  und  $\langle\psi|\hat{V}'-\hat{V}|\psi\rangle$  bei einer Addition von (2.25) und (2.26) gegenseitig auf, sodass dadurch die Annahme zum Widerspruch geführt wird:

$$E' + E < E + E'$$

Beide Grundzustände können unter den gegebenen Voraussetzungen nicht auf die gleiche Dichte führen.  $\square$

Damit ist also bei gegebener Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  das externe Potential  $v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  (bis auf eine additive Konstante) eindeutig festgelegt. Das Gleiche gilt, weil  $\hat{T}_e(\mathbf{r})$  und  $\hat{U}_{ee}(\mathbf{r})$  bekannt sind, auch für den hier interessierenden elektronischen Hamilton-Operator  $\hat{H}_{el}^{R_0}$  nach (2.14) und mit der Schrödingergleichung für den gesamten Vielteilchengrundzustand  $|\psi\rangle$ :

$$|\psi\rangle = |\psi[n]\rangle, \hat{H}_{el}^{R_0} = \hat{H}_{el}^{R_0}[n], E = \langle\psi[n]|\hat{H}_{el}^{R_0}[n]|\psi[n]\rangle = E[n] \quad (2.27)$$

Das Hohenberg-Kohn-Theorem (HK 1) begründet die Basisvariablen-Eigenschaft der Grundzustandsdichte: Alle aus  $\hat{H}_{el}^{R_0}(\mathbf{r})$  ableitbaren Eigenschaften sind in  $n(\mathbf{r})$  implizit enthalten. Dies gilt neben Grundzustandserwartungswerten von Observablen auch für Anregungseigenschaften, sofern diese in Zusammenhang mit Lösungen der Schrödingergleichung (und damit Eigenzuständen des Hamilton-Operators  $\hat{H}_{el}^{R_0}$ ) stehen [16]. Jedoch ist dies nur eine formale Vereinfachung. Die Existenz der entsprechenden Funktionale ist zwar gezeigt, aber es ist nichts darüber bekannt, wie diese zu konstruieren sind. Der komplizierte Vielteilchencharakter des Problems legt bereits die Vermutung nahe, dass dabei Näherungen erforderlich sein werden. Die Methode der Greenschen Funktionen (Abschnitt 2.7) kann solche Funktionale für Anregungseigenschaften liefern, für die Grundzustandsenergie geschieht das im nächsten Abschnitt.

### 2.4.2. Hohenberg-Kohn-Theorem II

Für die weiteren Betrachtungen soll der Erwartungswert eines Hamilton-Operators  $\hat{H} = \hat{H}[n]$  im Zustand  $|\psi[\tilde{n}]\rangle$  folgendermaßen aufgespalten werden:

$$\langle\psi[\tilde{n}]|\hat{T}_e + \hat{U}_{ee}|\psi[\tilde{n}]\rangle + \langle\psi[\tilde{n}]|\hat{V}_{eK}[n]|\psi[\tilde{n}]\rangle =: F[\tilde{n}] + \langle\psi[\tilde{n}]|\hat{V}_{eK}[n]|\psi[\tilde{n}]\rangle \quad (2.28)$$

Das so definierte  $F[\tilde{n}]$  ist nach HK 1 ein eindeutiges Funktional von  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  und hängt nicht vom externen Potential  $v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  ab. Es ist in diesem Sinne universell gültig für alle Systeme wechselwirkender Elektronen mit der Dichte  $\tilde{n}$ . Wegen HK 1 ist auch der Erwartungswert eines Hamilton-Operators  $\hat{H}[n]$  im Zustand  $|\psi[\tilde{n}]\rangle$  ein eindeutiges Funktional von  $\tilde{n}$ :

$$E[\tilde{n}] = \langle\psi[\tilde{n}]|\hat{H}[n]|\psi[\tilde{n}]\rangle \quad (2.29)$$

Das Hohenberg-Kohn-Theorem besagt weiterhin (HK 2), dass das Funktional (2.29) sein Minimum an der zu  $\hat{H}$  gehörenden Grundzustandsdichte  $n$  annimmt. Die Basisvariableneigenschaft von  $n(\mathbf{r})$  wird auf das Variationsprinzip übertragen: die Variation nach  $|\psi\rangle$  wird zu einer Variation nach  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ ! Der Beweis ist einfach:

*Beweis von HK 2.* Das Rayleigh-Ritzsche Variationsprinzip besagt, dass die Grundzustandswellenfunktion  $|\psi[n]\rangle$  die Energie minimiert. Für jede andere Wellenfunktion  $|\psi[\tilde{n}]\rangle$  gilt:

$$\langle\psi[n]|\hat{H}[n]|\psi[n]\rangle = E[\psi[n]] = E[n] < \langle\psi[\tilde{n}]|\hat{H}[n]|\psi[\tilde{n}]\rangle = E[\psi[\tilde{n}]] = E[\tilde{n}] \quad (2.30)$$

Dabei sichert HK 1 die eineindeutige Zuordnung von Wellenfunktion und Grundzustandsdichte, womit der Beweis erbracht ist.  $\square$

### 2.4.3. Einige (nicht nur mathematische) Bemerkungen

Beide Beweise sind nur unter den folgenden Voraussetzungen gültig:

1. Der Grundzustand ist nicht entartet.
2. Die Grundzustandsdichte  $n$  ist  $v$ -darstellbar, d.h. es gibt ein Potential  $v$ , welches über die Schrödingergleichung auf einen Grundzustand und mit (2.24) auf  $n$  führt.

Es gibt mathematisch anspruchsvollere und allgemeinere Beweise, jedoch sind diese nicht unbedingt instruktiver, deswegen wurde hier aus Gründen der Einfachheit darauf verzichtet. Eine schöne (teilweise auch die zeitliche Entwicklung verdeutlichende) Übersicht ist z.B. in [16] zu finden. Es soll jedoch zumindest eine Diskussion der obigen beiden Punkte erfolgen:

Die Verallgemeinerung auf entartete Grundzustände stellt kein Problem dar. Dann kann jedoch der Fall eintreten, dass verschiedene Grundzustände auf die gleiche Dichte führen und damit der Grundzustandserwartungswert eines Operators nicht mehr als eindeutiges Dichtefunktional betrachtet werden kann. Wie gezeigt wurde (z.B. siehe [16]), hat dies für die Energie und damit für das Variationsprinzip keine Auswirkungen.

Problematischer ist die  $v$ -Darstellbarkeit, denn nur dann sichert HK 1, dass es jeweils einen eindeutigen Grundzustand  $|\psi[n]\rangle$  gibt. Das Funktional  $F[n]$  in der Form (2.28) ist also über den Grundzustand  $|\psi[n]\rangle$  ebenfalls nur für  $v$ -darstellbare Dichten definiert. Als *physikalisch sinnvolle* Dichten bezeichnet man jedoch bereits alle stetigen Funktionen  $f(\mathbf{r})$ , für die gilt:

$$f(\mathbf{r}) \geq 0 \text{ und } \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = N \quad (2.31)$$

Von Levy und Lieb wurde 1982 unabhängig gezeigt, dass nicht alle physikalisch sinnvollen Dichten auch  $v$ -darstellbar sind, was bei der Minimierung von (2.29) zu Problemen führt. Da für nicht- $v$ -darstellbare Dichten  $F[n]$  nicht definiert ist, kommt die Frage nach einer Erweiterung dieses Funktionals für nicht- $v$ -darstellbare Dichten auf. Levy empfiehlt in [17] die Methode des *Constrained Search* als mögliche Variante. Es wird zunächst eine Testdichte  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  gewählt, egal ob  $v$ -darstellbar oder nicht. Mit  $|\psi_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^\alpha\rangle$  seien dann alle (antisymmetrischen) Testwellenfunktionen bezeichnet, welche auf  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  führen. Diese seien durch  $\alpha$  numeriert. Damit wird das Energieminimum bei fester Dichte  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  definiert:

$$E[\tilde{n}(\mathbf{r})] := \min_{\alpha} \langle \psi_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^\alpha | \hat{H} | \psi_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^\alpha \rangle = \int v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \min_{\alpha} \langle \psi_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^\alpha | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \psi_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^\alpha \rangle \quad (2.32)$$

Der Vergleich mit (2.28) macht die erweiterte Definition von  $F[n]$  nach Levy und Lieb deutlich, welche für  $v$ -darstellbare Dichten äquivalent zu (2.28) ist:

$$F_{LL}[\tilde{n}(\mathbf{r})] := \min_{\alpha} \langle \psi_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^\alpha | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \psi_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^\alpha \rangle \quad (2.33)$$

Nun wird der Ausdruck (2.32) bezüglich  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  minimiert:

$$E = \min_{\tilde{n}(\mathbf{r})} E[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (2.34)$$

Ebenfalls physikalisch sinnvoll sind die sogenannten *Ensemble- $v$ -darstellbaren* Dichten:

$$n(\mathbf{r}) = \text{Spur} \{ \hat{\rho} \hat{n}(\mathbf{r}) \} = \sum_i d_i \langle \psi_i | \hat{n}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \quad (2.35)$$

Diese resultieren aus einer Dichtematrix  $\hat{\rho}$  und es gilt wie üblich für die Gewichte  $d_i$ :

$$d_i \geq 0 \text{ und } \sum_i d_i = 1 \quad (2.36)$$

Für Dichten dieses Typs existiert ebenfalls eine Verallgemeinerung des Funktionals  $F$ :

$$F_L[\tilde{n}] = \inf_{\hat{\rho}_{\tilde{n}}} \text{Spur} \{ \hat{\rho}_{\tilde{n}} (\hat{T}_e + \hat{U}_{ee}) \} \quad (2.37)$$

Darin sind die  $\hat{\rho}_{\tilde{n}}$  alle Dichtematrizen, die auf  $\tilde{n}$  führen. Mittlerweile wurde gezeigt, dass alle physikalisch vernünftigen Dichten durch reine Zustände darstellbar sind (und deswegen  $F_{LL}$  genügen würde), jedoch wird sich  $F_L$  im nächsten Abschnitt als günstig erweisen. Nochmals sei für eine ausführliche Darstellung dieser Probleme auf [16] verwiesen.

An (2.33) wird deutlich, wieso es sich bei der Verwendung von  $n(\mathbf{r})$  als Basisvariable zunächst um einen formalen Fortschritt handelt: Es ist wieder nach den komplizierten Vielteilchenwellenfunktionen zu minimieren – Ziel war eine Minimierung bezüglich der Dichte! Dennoch ist der wichtige Schritt getan und die formale Dichteabhängigkeit gezeigt.

#### 2.4.4. Kohn-Sham-Gleichungen

Das im vorigen Abschnitt behandelte Funktional  $F[n]$  enthält sozusagen den Vielteilchencharakter. Die exakte Auswertung scheint aussichtslos, sodass Näherungen notwendig sind. Die Idee von Kohn und Sham [18] war, das System wechselwirkender Elektronen im externen Potential  $v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  auf ein System nichtwechselwirkender Teilchen in einem effektiven Potential  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  abzubilden. Voraussetzung ist, dass jede  $v$ -darstellbare Dichte wechselwirkender Systeme auch nichtwechselwirkend  $v_{\text{eff}}$ -darstellbar ist. Das Dichtefunktional eines nichtwechselwirkenden Systems, welches von der Grundzustandsdichte  $n_s(\mathbf{r})$  nichtwechselwirkender Teilchen minimiert wird, lautet:

$$E_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (2.38)$$

Dabei ist  $T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  das universelle Funktional der kinetischen Energie nichtwechselwirkender Teilchen zunächst analog zu  $F[n]$  in (2.28) definiert. Die Minimierung von (2.38) bezüglich der Dichte (unter Berücksichtigung der Teilchenzahlerhaltung mittels eines Lagrange-Multiplikators  $\zeta$ ) führt auf

$$0 = \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \left[ E_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] - \zeta \int \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n_s(\mathbf{r})} = \left[ v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \frac{\delta T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \right]_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n_s(\mathbf{r})} - \zeta \quad (2.39)$$

Für eine gegebene Dichte  $n_s$  ist so dasjenige Potential  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  bestimmbar, für welches  $n_s$  Grundzustandsdichte eines nichtwechselwirkenden Systems ist:

$$[v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)]_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n_s(\mathbf{r})} - \zeta = \left[ -\frac{\delta T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \right]_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n_s(\mathbf{r})} \quad (2.40)$$

Wäre nun die Existenz der rechten Seite dieser Gleichung auch für alle Dichten wechselwirkender Teilchen gesichert, so wäre die Abbildung des wechselwirkenden auf das nichtwechselwirkende System geschafft, da die Eindeutigkeit aus HK 1 folgt. Wie in [16] näher ausgeführt, lassen sich entsprechende Erweiterungen von  $T_s$  definieren. Eine Variante, bei welcher auch die in (2.40) auftauchende Funktionalableitung möglich ist, stammt von Lieb:

$$T_s^L[\tilde{n}] = \inf_{\hat{\rho}_{\tilde{n}}} \text{Spur} \{ \hat{\rho}_{\tilde{n}} \hat{T}_e \} \quad (2.41)$$

Damit ist die Existenz der rechten Seite von (2.40) sichergestellt, und die Grundzustandsdichten  $n_s(\mathbf{r})$  und  $n(\mathbf{r})$  können wie gewünscht identifiziert werden. Zur verbleibenden Bestimmung von  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  werden Hartree-Potential  $V_H$  und Hartree-Energie  $E_H$  benutzt:

$$V_H[n](\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n(\mathbf{r}_2) \quad (2.42)$$

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_H[n](\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) \quad (2.43)$$

Die Minimierung des Energiefunktional (2.28) für das wechselwirkende System unter Berücksichtigung der Teilchenzahl (Lagrange-Multiplikator  $\xi$ ) führt bei Verwendung von  $F_L$  auf:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \left[ \int v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_L[\tilde{n}(\mathbf{r})] - \xi \int \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} \\ &= \left[ v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \frac{\delta T_s^L[\tilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} + V_H[\tilde{n}](\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}[\tilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \right]_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} - \xi \end{aligned} \quad (2.44)$$

Dabei wurde das sogenannte *Austausch(X)-Korrelations(C)-Funktional*  $E_{XC}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  eingeführt:

$$E_{XC}[\tilde{n}(\mathbf{r})] := F_L[\tilde{n}(\mathbf{r})] - T_s^L[\tilde{n}(\mathbf{r})] - E_H[\tilde{n}] \quad (2.45)$$

$$V_{XC}[n](\mathbf{r}) := \left. \frac{\delta E_{XC}[\tilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \right|_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} \quad (2.46)$$

Der bei Benutzung von (2.41) mögliche Vergleich der rechten Seite von (2.40) und dem entsprechenden Teil von (2.44) liefert nun (bis auf eine unwichtige Konstante, welche die Vernachlässigung der Lagrange-Multiplikatoren rechtfertigt) das gesuchte  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$ :

$$[v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)]_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} = [v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + V_H[\tilde{n}](\mathbf{r}) + V_{XC}[\tilde{n}](\mathbf{r})]_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} \quad (2.47)$$

Für dieses Potential resultiert eine effektive Eielektronen-Schrödingergleichung, deren Lösungen  $|\psi\rangle$  aufgrund des nichtwechselwirkenden Charakters durch Produktwellenfunktionen aus Einteilchenwellenfunktionen  $\Phi_I(\mathbf{r})$  darstellbar sind. Letztere erfüllen jeweils die Einteilchen-Schrödingergleichungen (Kohn-Sham(KS)-Gleichungen):

$$\hat{H}^{\text{KS}} \Phi_I(\mathbf{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right) \Phi_I(\mathbf{r}) = \epsilon_I \Phi_I(\mathbf{r}) \quad (2.48)$$

Es ist möglich, dass der zugehörige Grundzustand entartet ist, dennoch ergibt sich die Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  des wechselwirkenden Systems aus den Lösungen  $\epsilon_I$  und  $\Phi_I$  von (2.48) mit den Besetzungszahlen  $\gamma_I$ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{I=1}^{\infty} \gamma_I |\Phi_I(\mathbf{r})|^2 \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} \gamma_I &= 1 && \text{für } \epsilon_I < \mu \\ 0 \leq \gamma_I &\leq 1 && \text{für } \epsilon_I = \mu \\ \gamma_I &= 0 && \text{für } \epsilon_I > \mu \end{aligned} \quad \sum_{I=1}^{\infty} \gamma_I = N \quad (2.50)$$

Dabei ist  $\mu$  die Energie des höchsten besetzten Einteilchenzustands. Die Grundzustandsenergie des wechselwirkenden Systems ergibt sich nach:

$$E = T_s^L[n] + E_H[n] + E_{XC}[n] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) n(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

Die kinetische Energie nichtwechselwirkender Teilchen wird nun unter Benutzung von (2.38) sowie der obigen Einteilchenwellenfunktionen und -energien eliminiert:

$$E = \sum_{I=1}^{\infty} \gamma_I \epsilon_I - E_H[n] - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{XC}[n](\mathbf{r}) + E_{XC}[n] \quad (2.52)$$

Wäre  $E_{XC}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  exakt bekannt, so wären die Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  nach (2.49) und die Grundzustandsenergie  $E$  mit dem Funktional (2.52) für das wechselwirkende System exakt berechenbar. Es ist dagegen nicht klar, wie der Erwartungswert einer beliebigen Observablen aus der Dichte zu berechnen ist, und für die Grundzustandsenergie verbleibt die Frage nach  $E_{XC}[n]$ .

### 2.4.5. Das Austausch-Korrelations-Funktional

In diesem Abschnitt soll die Austausch-Korrelationsenergie  $E_{XC}[n]$  behandelt und spezifiziert werden. Bereits im Originalpaper [18] von Kohn und Sham sind Approximationen vorgeschlagen worden. Bevor darauf eingegangen wird, folgt zunächst die Ableitung einiger allgemeiner Eigenschaften von  $E_{XC}[n]$ , welche bei der Konstruktion solcher Funktionale Richtlinien geben und auch Defizite von konkreten Approximationen aufdecken können.

#### A. Umschreibung mit Korrelationsfunktionen

Der Erwartungswert des Hamilton-Operators  $\hat{H}_{el}^{R_0}(\mathbf{r})$  nach (2.14) lässt sich mit der Definition der spingemittelten Ein- und Zweiteilchenmatrix sowie der Paar-Korrelationsfunktion

$$n_\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\sigma} \langle \psi | \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}_2) | \psi \rangle \quad (2.53)$$

$$m_\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \langle \psi | \hat{\psi}_{\sigma_2}^{\dagger}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_1}^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}(\mathbf{r}_2) | \psi \rangle \quad (2.54)$$

$$= \langle \psi | \hat{n}(\mathbf{r}_2) \hat{n}(\mathbf{r}_1) - \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \hat{n}(\mathbf{r}_1) | \psi \rangle \quad (2.55)$$

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{m_\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{n_\psi(\mathbf{r}_1) n_\psi(\mathbf{r}_2)} \quad (2.56)$$

unter Abspaltung der klassischen Hartree-Energie umschreiben:

$$E[\psi] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r}_1 \{ \Delta_{r_2} n_\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \}_{r_2=r_1} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) n_\psi(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

$$+ E_H[n_\psi] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n_\psi(\mathbf{r}_1) n_\psi(\mathbf{r}_2) [g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1]$$

In der Literatur wird oft der letzte Term als Austausch-Korrelationsenergie bezeichnet, doch diese Definition ist nicht identisch mit der KS-Austausch-Korrelationsenergie. Ein Unterschied zwischen (2.51) und (2.57) besteht im ersten Term: In (2.51) ist das die kinetische Energie nichtwechselwirkender Teilchen, in (2.57) hingegen die wechselwirkender Teilchen. Es lässt sich zeigen, dass die Differenz aus beiden Termen nichtnegativ ist, jedoch auch nicht zwingend Null. Die Verbindung zwischen nichtwechselwirkendem und wechselwirkendem System kann mit der Methode der *Adiabatic Connection* hergestellt werden [19]. Die Idee ist dabei, dass die Wechselwirkung mittels eines Parameters  $\lambda$  ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ) „adiabatisch eingeschaltet“ wird:

$$\hat{H}^\lambda = \hat{T}_e + \lambda \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{eK}^\lambda \quad (2.58)$$

Gleichzeitig skaliert das äußere Potential  $V^\lambda$  so mit, dass die Dichte für alle  $\lambda$  gleich der wahren Dichte bleibt (daher die Bezeichnung „adiabatisch“):

$$n^\lambda(\mathbf{r}) = \langle \psi^\lambda | \hat{n}(\mathbf{r}) | \psi^\lambda \rangle = n(\mathbf{r}) \quad (2.59)$$

Die Existenz der Potentiale  $V^\lambda$  sei hier als vorausgesetzt angenommen, auch wenn sie in Wirklichkeit unklar ist. Die Eindeutigkeit folgt dann aus dem Hohenberg-Kohn-Theorem. Das Energiefunktional (2.29) lässt sich damit folgendermaßen schreiben:

$$E[n] = \langle \psi^1 | \hat{H}^1 | \psi^1 \rangle = \langle \psi^0 | H^0 | \psi^0 \rangle + \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi^\lambda | H^\lambda | \psi^\lambda \rangle \quad (2.60)$$

Mittels des Hellmann-Feynman-Theorems

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi^\lambda | H^\lambda | \psi^\lambda \rangle = \left\langle \psi^\lambda \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} H^\lambda \right| \psi^\lambda \right\rangle$$



wird aus (2.58) und (2.60):

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \psi^0 | H^0 | \psi^0 \rangle + \int_0^1 d\lambda \langle \psi^\lambda | \hat{U}_{ee} | \psi^\lambda \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (v^1(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) - v^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)) \\ &= \langle \psi^0 | \hat{T}_e | \psi^0 \rangle + \int_0^1 d\lambda \langle \psi^\lambda | \hat{U}_{ee} | \psi^\lambda \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v^1(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \end{aligned} \quad (2.61)$$

Der Vergleich mit dem KS-Energiefunktional (2.51) liefert folgenden Ausdruck für  $E_{XC}[n]$ :

$$E_H[n] + E_{XC}[n] = \int_0^1 d\lambda \langle \psi^\lambda | \hat{U}_{ee} | \psi^\lambda \rangle \quad (2.62)$$

Dies lässt sich mit (2.54), (2.55) und (2.59) umschreiben:

$$\begin{aligned} E_{XC}[n] &= \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \\ &\quad \int_0^1 d\lambda \{ \langle \psi^\lambda | \hat{n}(\mathbf{r}_2) \hat{n}(\mathbf{r}_1) - \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \hat{n}(\mathbf{r}_1) | \psi^\lambda \rangle - n^\lambda(\mathbf{r}_1) n^\lambda(\mathbf{r}_2) \} \end{aligned} \quad (2.63)$$

Damit lässt sich  $E_{XC}[n]$  mit der Paar-Verteilungsfunktion (2.56) folgendermaßen darstellen:

$$E_{XC}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n(\mathbf{r}_2) \int_0^1 d\lambda \{ g^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \} \quad (2.64)$$

Die Integration über  $\lambda$  führt auf eine gemittelte Paar-Korrelationsfunktion  $\bar{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  statt  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  wie in (2.57):

$$E_{XC}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n(\mathbf{r}_2) \{ \bar{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \} \quad (2.65)$$

$$=: \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n(\mathbf{r}_1) n_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.66)$$

$$=: \int d\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_1) \epsilon_{XC}(\mathbf{r}_1) \quad (2.67)$$

Dabei wurde eine Austausch-Korrelationsdichte  $n_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  eingeführt

$$n_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_2) \{ \bar{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \} \quad (2.68)$$

mit der die Form der Austausch-Korrelationsenergie an die klassische Hartree-Energie erinnert. Weiterhin wurde  $\epsilon_{XC}(\mathbf{r}_1)$  definiert, für welches noch konkrete Approximationen gesucht werden:

$$\epsilon_{XC}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n(\mathbf{r}_2) \{ \bar{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \} \quad (2.69)$$

## B. Sphärisches Mittel und Summenregel

Für diese bisher exakte Form der Austausch-Korrelationsenergie lässt sich, da die Coulombwechselwirkung  $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  lediglich von  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  abhängt, eine allgemeine Eigenschaft herleiten, welche den Erfolg mancher approximativen Form teilweise begründen kann. Eine Entwicklung von  $n_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  nach Kugelflächenfunktionen liefert:

$$n_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{l,m} n_{XC}^{l,m}(\mathbf{r}_1, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) Y_l^m(\Omega(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) \quad (2.70)$$

Dies kann in (2.66) eingesetzt und die Differenz  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  substituiert werden. Wird noch

$$\int d\Omega Y_0^0 Y_l^m = \delta_{0l} \delta_{0m}$$

in (2.72) benutzt, so folgt:

$$E_{XC}[n] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{x} u(|\mathbf{x}|) n(\mathbf{r}_1) \sum_{l,m} n_{XC}^{l,m}(\mathbf{r}_1, |\mathbf{x}|) Y_l^m(\Omega(\mathbf{x})) \quad (2.71)$$

$$= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_1) \int dx x^2 u(x) \sum_{l,m} n_{XC}^{l,m}(\mathbf{r}_1, x) d\Omega(\mathbf{x}) Y_l^m(\Omega(\mathbf{x})) \quad (2.72)$$

$$= \sqrt{\pi} \int d\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_1) \int dx x^2 u(x) n_{XC}^{0,0}(\mathbf{r}_1, x) \quad (2.73)$$

Es geht nur der erste Entwicklungskoeffizient (Monopolteil) von  $n_{XC}$  in  $E_{XC}$  ein. Entsprechend muss jede Approximation von  $n_{XC}$  die „wirkliche“ Austausch-Korrelationsdichte auch nur im sphärischen Mittel reproduzieren.

Zusätzlich lässt sich noch eine Summenregel zeigen. Eine Integration von  $n_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  über  $\mathbf{r}_2$  liefert:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_2 n_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \int d\mathbf{r}_2 n(\mathbf{r}_2) \{ \bar{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \} \\ &= \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}_2 \left\{ n(\mathbf{r}_2) \frac{\langle \psi^\lambda | \hat{n}(\mathbf{r}_2) \hat{n}(\mathbf{r}_1) - \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \hat{n}(\mathbf{r}_1) | \Psi^\lambda \rangle}{n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2)} - 1 \right\} \\ &= \int_0^1 d\lambda (N - 1 - N) = -1 \end{aligned} \quad (2.74)$$

$$= \int d\mathbf{x} \sum_{l,m} n_{XC}^{l,m}(\mathbf{r}_1, |\mathbf{x}|) Y_l^m(\Omega(\mathbf{x})) = \sqrt{4\pi} \int dx x^2 n_{XC}^{0,0}(\mathbf{r}_1, x) \quad (2.75)$$

Die gesamte Austausch-Korrelationsdichte ergibt nach (2.74) also genau „ein Loch“ (daher das negative Vorzeichen). Dieses sogenannte Austausch-Korrelationsloch bildet sich, anschaulich gesprochen, um ein herausgegriffenes Elektron infolge von Austausch (Fermi-Statistik) und Korrelation (Coulomb-Wechselwirkung) aus. Mit der Entwicklung von  $n_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  nach Kugelflächenfunktionen folgt, dass diese Summenregel ebenfalls nur im sphärischen Mittel erfüllt werden muss (2.75).

### C. LDA/LSDA

Eine Idee, welche zumindest für räumlich nicht zu stark variierende Dichten funktionieren sollte, ist die Lokaldichte-Approximation (für nicht verschwindende Spinpolarisation  $\zeta$ : lokale Spindichte-Approximation). An jedem Raumpunkt wird  $\epsilon_{XC}$  der XC-Energie pro Elektron eines homogenen Elektronengases der Dichte  $n(\mathbf{r})$  an diesem Raumpunkt gleichgesetzt [18]:

$$\epsilon_{XC}(\mathbf{r}) := \epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) \quad (2.76)$$

Diese kann in einen Austausch- und einen Korrelations-Anteil zerlegt werden. Es gilt bei verschwindender Spinpolarisation  $\zeta = 0$  (in atomaren Einheiten:  $e^2 = \hbar = m = 1$ ):

$$\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) = \epsilon_X^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_C^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4\pi} \cdot (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{1/3} + \epsilon_C^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) \quad (2.77)$$

Mittels verschiedener Methoden lässt sich nun der Korrelationsanteil für variierende Dichten bestimmen, am genauesten sind Quanten-Monte-Carlo-Resultate, z.B. [20]. Es existieren verschiedene Parametrisierungen für  $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))$ , welche in (2.67) eingesetzt werden können. Die damit verbundene Forderung, dass sich die Dichte auf einer Längenskala vom mittleren Elektronenabstand nicht zu stark ändert, ist in der Realität selten erfüllt. Dennoch wurde und wird die LDA vielfach angewandt, da die Resultate erstaunlich gut sind. Kohäsionsenergien werden im Bereich von 10% wiedergegeben, während Molekülgeometrien (Bindungslängen) eine Genauigkeit von 1% erreichen. Auch Bulk moduli können oft bis auf wenige Prozent genau berechnet werden. Eine exakte Begründung gibt

es *a priori* nicht, doch Plausibilitaterklarungen im Nachhinein sind möglich. So erfüllt die LDA im wesentlichen die wichtige Normierungs-Summenregel (2.74) und auch wenn die Form des XC-Lochs nicht korrekt beschrieben wird, so wird doch das sphärische Mittel hinreichend gut reproduziert. Der Erfolg der LDA wurde vielfach untersucht (z.B. [16]), was hier nicht nachvollzogen werden soll. Es seien lediglich noch zwei Tendenzen erwähnt: kernnahe Elektronen werden in Atomen zu schwach gebunden, Atome in Molekülen und Festkörpern dagegen zu stark [21].

#### D. GGA

Zusatztliche Informationen über das homogene Elektronengas kommen zum Tragen, wenn neben der Dichte auch Dichtegradienten eine Rolle in  $E_{XC}[n]$  spielen. Der erste Ansatz dazu war die GEA (*Gradient Expansion Approximation*), welche jedoch oft versagte, da u.a. die angesprochene Summenregel (2.74) nicht erfüllt war [16]. Hier wird die sogenannte GGA (*Generalized Gradient Approximation*) eingesetzt:

$$E_{XC}^{GGA}(n) = \int d\mathbf{r} f(n, \nabla n) \quad (2.78)$$

Im Rahmen dieser Arbeit kommt das PW GGA II Funktional [21, 22] von Perdew und Wang zum Einsatz. Dieses weist folgende Form auf (ebenfalls für  $\zeta = 0$ ):

$$E_X^{PW\ GGA\ II}(n) = \int d\mathbf{r} \epsilon_X^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) \cdot F(s) \quad (2.79)$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{(24\pi^2 n^4)^{1/3}}$$

$$E_C^{PW\ GGA\ II}(n) = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \{ \epsilon_C(n(\mathbf{r})) + H(n(\mathbf{r}), t) \} \quad (2.80)$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{4n} \cdot \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{1/6}$$

Für  $\epsilon_C(n(\mathbf{r}))$  gibt es in der Literatur verschiedene analytische Darstellungen (z.B. von Perdew und Wang [23]), ebenso wie zu Details über  $F(s)$  und  $H(n(\mathbf{r}), t)$  in [21]. Das in dieser Arbeit verwendete Funktional erfüllt nun auch die wichtige Summenregel (2.74), und so werden die Nachteile der GEA umgangen. Es unterschätzt die Bindung jedoch, was zu große Gitterkonstanten (ca. 1%) und zu kleine Kompressionsmoduli und Kohäsionsenergien zur Folge hat.

#### E. SIC

Wie Fermi und Amaldi schon 1934 feststellten [24], verschwindet für Eielektronen-Systeme die Hartree-Energie nach (2.43) nicht. Der Grund ist die sogenannte Selbstenergie: Bei einer Summation der einzelnen Terme für Punktladungen wird die Selbstwechselwirkung explizit ausgeschlossen („ $i \neq j$ “), die Integration tut dies jedoch nicht. Da die Hartree-Energie (2.43) bei der Definition von  $E_{XC}$  aus  $F[n]$  abgespalten wurde, muss in  $E_{XC}$  die entsprechende „Selbstwechselwirkungs-Korrektur“ noch enthalten sein. Für konkrete Approximationen ist dies jedoch nicht immer erfüllt: Ein Problem von LDA und GGA ist eben diese unzureichende Korrektur. In [24] wird dieses Problem von Perdew und Zunger ausfurhlich untersucht. Im Falle von hinreichend schwach variierenden Dichten ist auch die LDA exakt. Insbesondere bei stark lokalisierten Zuständen (wie die in dieser Arbeit relevanten *d*-Zustände) machen sich jedoch Defizite bemerkbar. Folgende Methode der Korrektur des XC-Funktionalis wird in [24] vorgeschlagen, wobei  $E_{XC}^{\text{approx}}$  die unkorrigierte XC-Approximation ist und  $n_\uparrow/n_\downarrow$  die Dichten für beide Spinkomponenten sind:

$$E_{XC}^{\text{approx, SIC}} [n_\uparrow, n_\downarrow] = E_{XC}^{\text{approx}} [n_\uparrow, n_\downarrow] - \sum_{l, m_s} (E_H [n_{l, m_s}] + E_{XC}^{\text{approx}} [n_{l, m_s}, 0]) \quad (2.81)$$

Darin ist  $l$  der KS-Orbitalindex und  $m_s$  die Spinquantenzahl mit  $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ . Mit (2.81) liegt ein SIC-Funktional vor, welches orbitalabhängig und damit nichtlokal ist. Die selbstkonsistente Anwendung dieses Funktionals ist numerisch anspruchsvoll, deswegen muss für Oberflächen oder Grenzflächen meist ein anderer Weg gegangen werden. Vogel *et al.* knüpfen in [25] an die Idee von Perdew und Zunger in [24] an und verwenden nichtlokale *Pseudopotentiale* (PP) aus atomaren SIC-Rechnungen. Diese werden wie in [26] beschrieben konstruiert und dann für die Bulk-LDA-Rechnungen verwendet. Einer der Vorteile ist, dass die Gittersymmetrie erhalten bleibt, obwohl wesentliche Effekte der SIC-Korrektur erfasst sind.

Da die  $d$ -Elektronen bei Betrachtung als Valenzelektronen explizit in den Rechnungen enthalten sind, wird dieser Fall in dieser Arbeit als Rechnung *mit*  $d$ -Elektronen bezeichnet und der Rumpfelektronen-Fall als Rechnung *ohne*  $d$ -Elektronen. Es werden in dieser Arbeit SIC-Potentiale in Form der PP ohne  $d$ -Elektronen verwendet. Die Erzeugung dieser PP beginnt mit einer Allelektronen-Rechnung. Diese wird unter Verwendung der SIC-Korrektur durchgeführt, deswegen sind insbesondere die  $d$ -Elektronen stärker (realistischer) lokalisiert, was eine stärkere (realistischere) Abschirmung für die äußeren Valenzelektronen zur Folge hat. Im Anschluss werden die Core-Zustände (siehe Frozen Core Approximation in Abschnitt 2.5.1) im fertigen PP fixiert. Da auf diese Weise auch die Lokalisierung der  $d$ -Elektronen und die stärkere Abschirmung fixiert wird, sind die  $s$ - und  $p$ -Niveaus in den späteren Rechnungen weniger stark gebunden. Eine unterschätzte Abschirmung als Folge einer unterschätzten  $d$ -Elektronen-Lokalisierung hätte also zu stark gebundene Valenzelektronen zur Folge.

## 2.5. Ionen und Valenzelektronen: Pseudopotentiale

### 2.5.1. Gitter-Ionen – Näherung unveränderlicher Ionen

Bei der Abspaltung des elektronischen Problems in Abschnitt 2.2 fiel auf, dass in (2.13) auch elektronische Energien als potentielle Energien eingehen. Anschaulich ist vorstellbar, dass manche Elektronen (bestimmte  $\beta$  in (2.13)) besonders starken Einfluss haben, und damit auch zusammen mit den jeweiligen Kernen als *Gitter-Ionen* (in Haug [12] auch *Gitterteilchen*, Kerne mit „quasi-gebundenen“ Elektronen (auch *Rumpfelektronen*)) betrachtet werden können, die anderen sind dann „quasifreie“ Elektronen (*Valenzelektronen*). Die Bindungsenergien der Rumpfelektronen liegen nicht nur deutlich über denen der Valenzelektronen, sondern damit auch außerhalb des für die Chemie (und auch für die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Eigenschaften) typischen Energiebereichs. Die Einteilung ist jedoch nicht immer offensichtlich – insbesondere bei Übergangsmetallen (wie z.B. Zn) liegen die  $d$ -Elektronen energetisch im Bereich der Valenzelektronen.

Der Idee von Rumpf- und Valenzelektronen folgend, wird die Dichte anhand von (2.49) in eine Rumpf- und eine Valenzelektronendichte unterteilt:

$$n = n_c + n_v \quad (2.82)$$

Ziel ist es, diese Unterteilung auch in der Schrödingergleichung (2.48) und damit für  $v_{\text{eff}}$  (2.47) sowie für die Gesamtenergie (2.52) vorzunehmen. Einsetzen von (2.82) in (2.47) liefert:

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}[n_c + n_v](\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + V_H[n_c](\mathbf{r}) + V_H[n_v](\mathbf{r}) + V_{XC}[n_c + n_v](\mathbf{r}) \\ &= v_c[n_c, n_v](\mathbf{r}) + V_H[n_v](\mathbf{r}) + V_{XC}[n_v](\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.83)$$

$$\text{mit: } v_c[n_c, n_v](\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + V_H[n_c](\mathbf{r}) + V_{XC}[n_c + n_v](\mathbf{r}) - V_{XC}[n_v](\mathbf{r}) \quad (2.84)$$

Falls die beiden Dichten  $n_c$  und  $n_v$  räumlich separierbar sind und  $V_{XC}$  lokal ist, so folgt

$$V_{XC}[n_c + n_v](\mathbf{r}) - V_{XC}[n_v](\mathbf{r}) \approx V_{XC}[n_c](\mathbf{r}) \quad (2.85)$$

und damit:

$$v_c[n_c, n_v](\mathbf{r}) \approx v_c[n_c](\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + V_H[n_c](\mathbf{r}) + V_{XC}[n_c](\mathbf{r}) \quad (2.86)$$

Damit ist die Unterteilung in eine Dichte *aller* Rumpfelektronen und eine Dichte *aller* Valenzelektronen erreicht. Die Differenz auf der linken Seite von (2.85), der Core-Valence-XC-Beitrag, *muss* nicht gleich der rechten Seite gesetzt werden, er kann (und wird in dieser Arbeit) auf LDA- oder Hartree-Fock(HF)-Niveau ausgewertet werden [27]. Dem Gitter-Ionen-Vorbild folgend, soll  $n_c$  noch als Summe der Dichten  $n_c^s$  (alle Rumpfelektronen des  $s$ -ten Kerns) dargestellt werden:

$$n_c = \sum_s n_c^s \quad (2.87)$$

Wird wiederum gefordert, dass die Rumpfelektronendichten zu verschiedenen Kernen nicht überlappen, folgt für  $v_c[n_c](\mathbf{r})$ :

$$\begin{aligned} v_c[n_c](\mathbf{r}) &= v_c \left[ \sum_s n_c^s \right] (\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \sum_s V_H [n_c^s] (\mathbf{r}) + V_{XC} \left[ \sum_s n_c^s \right] (\mathbf{r}) \\ &\approx v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \sum_s V_H [n_c^s] (\mathbf{r}) + \sum_s V_{XC} [n_c^s] (\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.88)$$

Diese Näherung wird als *Näherung unveränderlicher Ionen* oder auch *Frozen Core Approximation* bezeichnet. Gefordert wird, dass die Rumpfelektronendichte unabhängig von der chemischen Umgebung ist. Das entspricht der obigen Forderung nach verschwindendem Überlapp der verschiedenen Rumpfelektronendichten unabhängig von der chemischen Umgebung.

Für die Gesamtenergie inklusive der statischen Gitterenergie  $U_{KK}$  ergibt sich nach (2.51):

$$E_{\text{ges}} = E + U_{KK} =: E_{\text{klass}} + T_s^L[n] + E_{XC}[n] \quad (2.89)$$

Einsetzen von (2.82) und (2.87) liefert für die in (2.89) definierten klassischen Terme  $E_{\text{klass}}$ :

$$\begin{aligned} E_{\text{klass}} &= \frac{1}{2} \sum_{s \neq t} Z_s Z_t u(\mathbf{R}_s, \mathbf{R}_t) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left( n_v(\mathbf{r}_1) + \sum_i n_c^i(\mathbf{r}_1) \right) \left( n_v(\mathbf{r}_2) + \sum_j n_c^j(\mathbf{r}_2) \right) \\ &\quad - \int d\mathbf{r} \sum_s Z_s u(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{0,s}) \left( n_v(\mathbf{r}) + \sum_k n_c^k(\mathbf{r}) \right) \end{aligned} \quad (2.90)$$

Eine teilweise Vernachlässigung der Selbstenergie in folgender Art und Weise

$$\begin{aligned} - \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \sum_{s,t} Z_s \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{0,s}) u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n_c^t(\mathbf{r}_2) &\Rightarrow - \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \sum_{s \neq t} \dots \\ \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \sum_{i,j} n_c^i(\mathbf{r}_1) n_c^j(\mathbf{r}_2) u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &\Rightarrow \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \sum_{i \neq j} \dots \end{aligned}$$

begünstigt die Verwendung der Definition von *Ionen*-Dichten und eines Potentials aller *Ionen*:

$$n_{\text{ion}}^j(\mathbf{r}) := Z_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0,j}) - n_c^j(\mathbf{r}) \quad (2.91)$$

$$v_{\text{ion}}(\mathbf{r}) := - \int d\mathbf{r}_2 \sum_j u(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) n_{\text{ion}}^j(\mathbf{r}_2) \quad (2.92)$$

Insgesamt ergibt sich damit für die klassischen Terme  $E_{\text{klass}}$  ausgehend von (2.90):

$$E_{\text{klass}} = E_H[n_v] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ion}}(\mathbf{r}) n_v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sum_{i \neq j} n_{\text{ion}}^i(\mathbf{r}_1) n_{\text{ion}}^j(\mathbf{r}_2) \quad (2.93)$$

Das Potential aller Ionen kann auf die Summe der Potentiale der einzelnen Ionen zurückgeführt werden. Letztere können für jedes Element durch eine einzige Rechnung bestimmt und dann universell zur Lösung des Problems für die Valenzelektronen eingesetzt werden. Die klassischen Terme sind dann lediglich von der Valenzelektronendichte abhängig. Für die Gesamtenergie folgt:

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{klass}}[n_v] + T_s^L[n_v] + E_{\text{XC}}[n_v] + (T_s^L[n] - T_s^L[n_v]) + (E_{\text{XC}}[n] - E_{\text{XC}}[n_v]) \quad (2.94)$$

Der Term in der letzten Klammer ist bei vernachlässigbarem Überlapp von Rumpf- und Valenzdichten nur von den atomaren Dichten abhängig und damit gleich einer Konstanten, die zu Null gewählt werden kann. Für die Differenz der kinetischen Energien (vorletzte Klammer) gilt dies nicht, jedoch kompensieren sich die Fehler, die bei der Vernachlässigung entstehen, im Rahmen der PP-Methode [8]. Damit ist auch die Gesamtenergie in nur von Rumpf- oder Valenzdichte abhängige Terme aufgespalten. Das Ziel, nur noch die Valenzdichten selbstkonsistent bestimmen zu müssen, ist erreicht und der numerische Aufwand dadurch reduziert. Weiterhin ist der Betrag der selbstkonsistent zu bestimmenden Energie deutlich kleiner und somit ist die absolute Genauigkeit für die Valenzdichten/Energien bei gleicher relativer Genauigkeit deutlich höher.

### 2.5.2. Darstellung der Wellenfunktionen und Pseudopotential-Idee

In diesem Abschnitt werden analog zu [28] verschiedene Methoden der Darstellung von Wellenfunktionen kurz beleuchtet.

1. Chemiker betrachten das Problem eher vom atomaren Standpunkt aus: Die Wellenfunktionen werden aus Atomorbitalen aufgebaut. Letztlich gilt es, einen Kompromiss zwischen numerischer Handhabbarkeit und guter Problem-Angepasstheit der Wellenfunktionen zu finden.
2. Eine andere Möglichkeit ist die Entwicklung der Wellenfunktionen in ein beliebiges (orthonormiertes) Funktionensystem, z.B. ebene Wellen. Eine solche Entwicklung ist aufgrund der Orthogonalität und Vollständigkeit dieses Funktionensystems immer möglich und exakt. Da aber die Entwicklung in der Praxis nur endlich viele ebene Wellen enthalten kann, stellt das Coulombpotential in Kernnähe ein Problem dar: Die Wellenfunktionen weisen dort starke Oszillationen auf und diese erfordern eine entsprechend große Zahl ebener Wellen. Dadurch wird die Konvergenz endlicher Entwicklungen verschlechtert. Die PP-Methode ist ein Ansatz, der entwickelt wurde, um diesem Problem zu begegnen.
3. Weiterhin ist ein Mischansatz – die sogenannte *Augmented Wave*-Methode (AW-Methode) – denkbar: Der Raum wird in zwei Gebiete unterteilt, in beiden werden die Wellenfunktionen unterschiedlich dargestellt. In Kernnähe (*Atomic* oder *Augmentation Region*) werden die Wellenfunktionen aus atomaren Funktionen aufgebaut oder auf räumlichen Grids dargestellt und im Bindungsbereich (*Interstitial Region*) in ebene Wellen entwickelt.

Die Idee der PP-Methode ist, den  $1/r$ -Coulombverlauf des Potentials innerhalb eines bestimmten (kleinen) Rumpfradius  $r_c$  durch ein PP zu ersetzen, da der kernnahe Bereich wenig zur chemischen Bindung beitragen sollte. Außerhalb von  $r_c$  sind das wahre Potential und das PP identisch. Letzteres wird dabei so gewählt, dass die resultierenden Wellenfunktionen knotenfrei sind und somit eine Ebene-Wellen-Entwicklung leicht möglich ist. Die für diese Arbeit verwendete *Projector Augmented Wave*-Methode stellt eine Verbindung zwischen PP- und AW-Methode her.

### 2.5.3. Die PAW-Methode

#### A. Wahre vs. Pseudowellenfunktionen

Ziel der PAW-Methode [28, 29] ist es, Allelektronen-Wellenfunktionen für die Valenzelektronen zu erzeugen. Zentrale Größe ist dabei eine lineare Transformation  $\mathcal{T}$ , die die Verbindung zwischen

der physikalisch relevanten Einteilchenwellenfunktion  $|\Phi_I\rangle$  nach (2.48) und dem numerisch einfach handhabbaren Pendant, der Pseudowellenfunktion  $|\tilde{\Phi}_I\rangle$ , herstellt. Der Index  $I$ , welcher den Einteilchenzustand näher charakterisiert (z.B. bezüglich Bandindex,  $\mathbf{k}$ -Punkt, ...) wird zunächst unterdrückt:

$$|\Phi\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\Phi}\rangle \quad (2.95)$$

Mittels der Transformation  $\mathcal{T}$  sind aus den Pseudowellenfunktionen die wahren Wellenfunktionen rekonstruierbar. Alle physikalischen Eigenschaften (insbesondere Erwartungswerte) können aus den wahren Wellenfunktionen abgeleitet werden, wie es auch bei den AW-Methoden geschieht. Die PAW-Methode ist deswegen die formale Verbindung zwischen AW- und PP-Methode, bei letzterer werden Erwartungswerte aus den Pseudowellenfunktionen berechnet.

Der Transformationsoperator  $\mathcal{T}$  muss jedoch noch spezifiziert werden: Dazu wird der Raum in Augmentation Region und Interstitial Region unterteilt. Die Augmentation Region besteht aus atomaren Bereichen  $\Omega_R$  ( $R$  ist der Atom-Index). Innerhalb der atomaren Bereiche können sich wahre und Pseudowellenfunktion unterscheiden, außerhalb sind sie identisch, deswegen lässt sich  $\mathcal{T}$  aus einzelnen Beiträgen  $\mathcal{S}_R$  der Gebiete  $\Omega_R$  aufbauen:

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R \mathcal{S}_R \quad (2.96)$$

Außerhalb der  $\Omega_R$  wirkt  $\mathcal{T}$  als Identität. Die einzelnen  $\mathcal{S}_R$  werden nun mit den Lösungen der Schrödingergleichung  $|\phi_i\rangle$  für das jeweilige Atom  $R$  spezifiziert. Der Index  $i$  numeriert alle diese Lösungen, d.h. er enthält also neben dem Atomindex  $R$  auch den Drehimpuls, und numeriert noch die verschiedenen Lösungen zu gleichem  $R$  und gleichem Drehimpuls. Die  $|\phi_i\rangle$  werden auch als *Partial Waves* bezeichnet. Für jedes  $|\phi_i\rangle$  wird nun eine numerisch leicht zu behandelnde Pseudo-Partial Wave  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  gewählt, zwischen beiden vermittelt  $\mathcal{S}_R$ :

$$|\phi_i\rangle = (1 + \mathcal{S}_R) |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.97)$$

$$\mathcal{S}_R |\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.98)$$

Details zur konkreten Wahl von  $|\phi_i\rangle$  und  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  finden sich z.B. in [29]. Außerhalb des zu  $i$  gehörenden  $\Omega_R$  sind  $|\phi_i\rangle$  und  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  identisch:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \quad \text{für: } \mathbf{r} \notin \Omega_R \quad (2.99)$$

Innerhalb der  $\Omega_R$  soll eine Pseudowellenfunktion  $|\tilde{\Phi}\rangle$  nach den  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  entwickelbar sein:

$$|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Phi}\rangle \quad (2.100)$$

Dabei wurden die sogenannten Projektoren  $\langle \tilde{p}_i |$  eingeführt. Diese sind dual zu den Pseudo-Partial Waves  $|\tilde{\phi}_i\rangle$ , d.h. es sollen für zu  $\Omega_R$  gehörende  $\tilde{\phi}_i, \tilde{p}_i$  innerhalb von  $\Omega_R$  folgende Relationen gelten:

$$\sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | = 1 \quad (2.101)$$

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.102)$$

Die Kombination von (2.98) und (2.100) liefert die Anwendung von  $\mathcal{S}_R$  auf Pseudowellenfunktionen:

$$\mathcal{S}_R |\tilde{\Phi}\rangle = \sum_{i \in R} \mathcal{S}_R |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Phi}\rangle = \sum_{i \in R} (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Phi}\rangle \quad (2.103)$$

Damit folgt für den Transformationsoperator ( $i$  beinhaltet nun alle Partial-Waves aller Atome):

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{\rho}_i| \quad (2.104)$$

Die wahren Wellenfunktionen ergeben sich aus den Pseudowellenfunktionen:

$$|\Phi\rangle = |\tilde{\Phi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{\rho}_i | \tilde{\Phi}\rangle = |\tilde{\Phi}\rangle + \sum_R (|\Phi_R^1\rangle - |\tilde{\Phi}_R^1\rangle) \quad (2.105)$$

$$|\Phi_R^1\rangle := \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{\rho}_i | \tilde{\Phi}\rangle \quad (2.106)$$

$$|\tilde{\Phi}_R^1\rangle := \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{\rho}_i | \tilde{\Phi}\rangle \quad (2.107)$$

Im Originalpaper [29] wird eine Methode angegeben, wie die  $|\phi_i\rangle$  aus einer Rechnung für ein Einzelatom bestimmt werden, und wie weiterhin die  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  und die  $|\tilde{\rho}_i\rangle$  gewählt werden können. Es wird auch beschrieben, wie daraus das PP folgt. Ebenfalls sehr detailliert wird auf diese Punkte in [30] eingegangen, und die AW-, PAW- und PP-Methode werden miteinander verglichen. Insgesamt können mittels der PAW-Methode Rechnungen analog zur PP-Methode durchgeführt werden, jedoch mit dem Vorteil, dass die wahre Wellenfunktion (auch innerhalb der Augmentation Region!) zugänglich bleibt. Das macht einen weiteren Vorteil gegenüber der PP-Methode deutlich: Der *Core-Valenz-Austausch* (siehe Abschnitt 2.5.1) kann auch auf HF-Niveau ausgewertet werden [27].

## B. Erwartungswerte

Erwartungswerte können aufgrund der Transformation  $\mathcal{T}$  der PAW-Methode direkt aus den wahren Wellenfunktionen oder aus den Pseudowellenfunktionen berechnet werden. Mit den Besetzungszahlen  $\gamma_I$  nach (2.49) für die Zustände folgt

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_I \gamma_I \langle \Phi_I | \hat{A} | \Phi_I \rangle = \sum_I \gamma_I \langle \tilde{\Phi}_I | \mathcal{T}^\dagger \hat{A} \mathcal{T} | \tilde{\Phi}_I \rangle \quad (2.108)$$

Mit (2.105) folgt für räumlich lokale Operatoren:

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \langle \tilde{\Phi} | \hat{A} | \tilde{\Phi} \rangle + \sum_R (\langle \Phi_R^1 | \hat{A} | \Phi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\Phi}_R^1 | \hat{A} | \tilde{\Phi}_R^1 \rangle) \quad (2.109)$$

Mit (2.109) lässt sich (2.108) folgendermaßen schreiben:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_I \gamma_I \langle \tilde{\Phi}_I | \hat{A} | \tilde{\Phi}_I \rangle + \sum_R \sum_{i,j \in R} \rho_{i,j} (\langle \phi_j | \hat{A} | \phi_i \rangle - \langle \tilde{\phi}_j | \hat{A} | \tilde{\phi}_i \rangle) \quad (2.110)$$

Darin ist  $\rho_{i,j}$  die *One-Center-Dichtematrix*:

$$\rho_{i,j} = \sum_I \gamma_I \langle \tilde{\Phi}_I | \tilde{\rho}_j \rangle \langle \tilde{\rho}_i | \tilde{\Phi}_I \rangle \quad (2.111)$$

Die Dichte in Ortsdarstellung (als Erwartungswert des Ortsprojektionsoperators) lässt sich damit folgendermaßen schreiben (Summation über  $(i,j)$  bedeutet  $\sum_R \sum_{i,j \in R}$ ):

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}) \quad (2.112)$$

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_I \gamma_I \tilde{\Phi}_I^*(\mathbf{r}) \tilde{\Phi}_I(\mathbf{r}) \quad (2.113)$$

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_{(i,j)} \rho_{i,j} \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.114)$$

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_{(i,j)} \rho_{i,j} \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \quad (2.115)$$



Auch für die Gesamtenergie ist eine Zerlegung wie in (2.110) möglich. Dies soll ähnlich wie in [31] vorgeführt werden, hier jedoch noch ohne Frozen Core Approximation. Dazu wird die Hartree-Energie der gesamten Dichte  $n_T$  (Summe aus elektronischer Dichte  $n$  und Dichte der Punktladungen der Kerne  $n_Z$ ) berechnet. Außerdem wird eine Kompensationsdichte  $\hat{n}$  eingeführt, die so gewählt wird, dass  $n^1$  die gleichen Multipolmomente wie  $\tilde{n}^1 + \hat{n}$  hat:

$$n_T = n + n_Z = (\tilde{n} + \hat{n}) + (n^1 + n_Z) - (\tilde{n}^1 + \hat{n}) \quad (2.116)$$

Wie in [31] lässt sich zeigen, dass für die Hartree-Energie dann gilt:

$$E_H [n_T] = E_H [\tilde{n} + \hat{n}] + E_H [n^1 + n_Z] - E_H [\tilde{n}^1 + \hat{n}] \quad (2.117)$$

Nur für nicht vollständige Projektoren  $p_i$  ist dies eine Approximation. Ähnlich wird die Zerlegung für die (lokale oder semilokale) Austausch-Korrelations-Energie vorgenommen, jedoch nur mit der elektronischen Dichte  $n$  (ohne  $n_Z$ ):

$$\begin{aligned} E_{XC} [n] &= E_{XC} [(\tilde{n} + \hat{n}) + (n^1) - (\tilde{n}^1 + \hat{n})] \\ &= E_{XC} [\tilde{n} + \hat{n}] + E_{XC} [n^1] - E_{XC} [\tilde{n}^1 + \hat{n}] \end{aligned} \quad (2.118)$$

Insgesamt lässt sich die Gesamtenergie also folgendermaßen aufteilen:

$$\begin{aligned} E &= \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1 \quad (2.119) \\ \tilde{E} &= \sum_I \gamma_I \langle \tilde{\Phi}_I | \hat{T}_e | \tilde{\Phi}_I \rangle + E_H [\tilde{n} + \hat{n}] + \int d\mathbf{r} \bar{v}(\mathbf{r}) (\tilde{n}(\mathbf{r}) + \hat{n}(\mathbf{r})) + E_{XC} [\tilde{n} + \hat{n}] \\ E^1 &= \sum_{(i,j)} \rho_{i,j} \langle \phi_j | \hat{T}_e | \phi_i \rangle + E_H [n^1 + n_Z] + E_{XC} [n^1] \\ \tilde{E}^1 &= \sum_{(i,j)} \rho_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | \hat{T}_e | \tilde{\phi}_i \rangle + E_H [\tilde{n}^1 + \hat{n}] + \int d\mathbf{r} \bar{v}(\mathbf{r}) (\tilde{n}^1(\mathbf{r}) + \hat{n}(\mathbf{r})) + E_{XC} [\tilde{n}^1 + \hat{n}] \end{aligned}$$

Es ist damit eine Trennung von Augmentation Region und Interstitial Region erreicht, da keine Terme auftreten, die zwischen beiden mischen. Für vollständige Projektoren ist dies keine Approximation. Zusätzlich wurde mit  $\bar{v}$  ein Potential eingeführt, welches die Coulomb-Singularität aus der Ebene-Wellen-Entwicklung entfernt. Voraussetzung ist, dass  $\bar{v}$  in den Augmentation Regions lokalisiert ist. In diesem Falle kann man ausnutzen, dass das Hinzuaddieren eines Terms der Form

$$\hat{B} - \sum_{(i,j)} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | \hat{B} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j| \quad (2.120)$$

zum Operator  $\mathcal{T}^+ \hat{A} \mathcal{T}$  auf der rechten Seite von (2.108) nichts an der linken Seite (also dem Erwartungswert) ändert, da der Erwartungswert von (2.120) für alle Pseudowellenfunktionen verschwindet.  $\hat{B}$  muss dabei in der Augmentation Region lokalisiert sein (siehe [29]). Ein Potential welches außerhalb der Augmentation Region gleich dem wirklichen Potential ist, und im Inneren die Coulomb-Singularität entfernt, liefert einen solchen Operator, da die Differenz  $\bar{v}$  zum wirklichen Potential wie gewünscht lokalisiert ist und die Singularität in der Augmentation Region entfernt.

### C. Kohn-Sham-Gleichungen und Hamiltonoperator

Ausgehend von der KS-Gleichung (2.48) für die wahren KS-Orbitale  $|\Phi_I\rangle$  folgt mit (2.95)

$$\hat{H}^{KS} |\Phi_I\rangle = \epsilon_I |\Phi_I\rangle \quad (2.121)$$

$$\hat{H}^{KS} \mathcal{T} |\tilde{\phi}_I\rangle = \epsilon_I \mathcal{T} |\tilde{\phi}_I\rangle \quad (2.122)$$

$$\mathcal{T}^+ \hat{H}^{KS} \mathcal{T} |\tilde{\phi}_I\rangle = \tilde{H}^{KS} |\tilde{\phi}_I\rangle = \epsilon_I \mathcal{T}^+ \mathcal{T} |\tilde{\phi}_I\rangle \quad (2.123)$$

Dabei wird  $\tilde{H}^{\text{KS}}$  über die Ableitung der Energie nach dem Pseudo-Dichte-Operator  $\tilde{\rho}$

$$\frac{dE[\mathcal{T}|\tilde{\Phi}\rangle]}{d\tilde{\rho}} = \tilde{H}^{\text{KS}}$$

bestimmt [29, 31]. Für den Hamilton-Operator  $\tilde{H}^{\text{KS}}$  folgt in lockerer Analogie zu [31]:

$$\tilde{H}^{\text{KS}} = \hat{T}_e + \tilde{v}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \sum_{(i,j)} |\tilde{\rho}_i\rangle (\hat{D}_{i,j} + D_{i,j}^1 - \tilde{D}_{i,j}^1) \langle \tilde{\rho}_j| \quad (2.124)$$

$$\hat{D}_{i,j} = \sum_{l,m} \int d\mathbf{r} \tilde{v}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \hat{Q}_{i,j}^{l,m}(\mathbf{r}) \quad (2.125)$$

$$\tilde{v}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_H [\tilde{n}_v + \hat{n} + \tilde{n}_c] + v_{\text{XC}} [\tilde{n}_v + \hat{n} + \tilde{n}_c] + \bar{v} \quad (2.126)$$

$$D_{i,j}^1 = \langle \phi_i | \hat{T}_e + v_{\text{eff}}^1 | \phi_j \rangle \quad (2.127)$$

$$v_{\text{eff}}^1(\mathbf{r}) = v_H [n_v^1 + n_Z + n_c^1] + v_{\text{XC}} [n_v^1 + n_c^1] \quad (2.128)$$

$$\tilde{D}_{i,j}^1 = \langle \tilde{\phi}_i | \hat{T}_e + \tilde{v}_{\text{eff}}^1 | \tilde{\phi}_j \rangle + \sum_{l,m} \int d\mathbf{r} \tilde{v}_{\text{eff}}^1(\mathbf{r}) \hat{Q}_{i,j}^{l,m}(\mathbf{r}) \quad (2.129)$$

$$\tilde{v}_{\text{eff}}^1(\mathbf{r}) = v_H [\tilde{n}_v^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c^1] + v_{\text{XC}} [\tilde{n}_v^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c^1] + \bar{v} \quad (2.130)$$

$$\hat{Q}_{i,j}^{l,m}(\mathbf{r}) = g_l (|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_l^m(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \int d\mathbf{r} (\phi_i^* \phi_j - \tilde{\phi}_i^* \tilde{\phi}_j) |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^l Y_l^{m*}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.131)$$

In diesen Ausdrücken wurde die Frozen Core Approximation berücksichtigt, wie an den Dichten gekennzeichnet wurde. Deswegen laufen die  $(i, j)$ -Summen entsprechend. Mit dem Hamilton-Operator  $\tilde{H}^{\text{KS}}$  können nun die KS-Gleichungen gelöst werden.

In den Arbeiten [29, 31] wird auf Fehler bei der Verwendung nicht vollständiger Sätze von Projektoren eingegangen, was in der Praxis natürlich notwendig ist.

## 2.6. Einteilchenzustände: Symmetrien, Klassifizierung, Basis

### 2.6.1. Symmetrien elektronischer Zustände

Während bei der Behandlung eines Elektrons im Zentralkraftfeld die Einteilung nach Drehimpuls-Eigenzuständen bestimmter Symmetrie durch eine Entwicklung in Kugelflächenfunktionen möglich war, müssen im Kristall andere Methoden der Charakterisierung zur Anwendung kommen. Der mächtige Apparat der Gruppentheorie kann ein nützliches Hilfsmittel sein, um die elektronischen Zustände bzw. Kristallwellenfunktionen nach ihren Raumsymmetrien zu klassifizieren. In diesem Abschnitt wird weitestgehend [32, 33] gefolgt.

#### A. Klassifizierung der Zustände

Um das Prinzip der Klassifizierung der elektronischen Zustände zu umreißen, werden nun Lösungen der Einteilchen-Schödingergleichung oder Kohn-Sham-Gleichung untersucht, die nach dem Blochschen Satz (siehe z.B. [34]) durch Bandindex  $n$  und  $\mathbf{k}$ -Punkt charakterisiert sind. Die beiden Quantenzahlen  $n, \mathbf{k}$  lösen von nun an den KS-Orbitalindex  $l$  ab. Die Betrachtungen erfolgen hier lediglich für  $\mathbf{k} = 0$ .

Zuvor wird noch die sogenannte *reguläre Darstellung* einer Gruppe erläutert: Die Menge aller Symmetrieeoperationen (z.B. Spiegelung, Drehung, ...) bildet die sogenannte Punktgruppe, falls keine Schraubenachsen oder Gleitspiegelebenen existieren (ansonsten kann die zweifache Anwendung einer solchen Operation einer Translation entsprechen, welche jedoch Element der Translationsgruppe ist). Hier werden nur Fälle ohne Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen betrachtet, d.h. die Translations- und Punktgruppe sind Untergruppen der Raumgruppe. Die reguläre Darstellung wird

ausgehend von einer speziellen Lösung  $y$  der Schrödingergleichung aufgebaut, wobei  $y$  zunächst keine bestimmte Symmetrie haben soll. Durch die Anwendung aller Operationen  $A_1, \dots, A_n$  der Punktgruppe ergeben sich aus  $y$  neue Funktionen  $y_{A_1}, \dots, y_{A_n}$ . Auf alle diese Funktionen wird nun erneut eine bestimmte Operation  $A_i$  angewendet, das Resultat sind die  $n$  Funktionen  $y_{A_i \circ A_1}, \dots, y_{A_i \circ A_n}$ . Werden nun alle  $y_{A_j}$  und auch alle  $y_{A_i \circ A_j}$  für festes  $A_i$  als  $n$ -komponentige Spaltenvektoren geschrieben, dann stehen im Vektor der  $y_{A_i \circ A_j}$  die gleichen Elemente wie in dem der  $y_{A_j}$ , jedoch in einer anderen Reihenfolge. Die Anwendung von  $A_i$  auf einen Vektor entspricht also einer  $n \times n$ -Matrix. Alle diese Matrizen (für jedes  $A_i$  eine) bilden die (reduzible) reguläre Darstellung und lassen sich alle durch die gleiche Transformation auf folgende Form bringen:

$$\Gamma'(R) = \begin{pmatrix} \Gamma^{(1)}(R) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \Gamma^{(2)}(R) & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \Gamma^{(3)}(R) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} * & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & * & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & ** & 0 & \dots \\ 0 & 0 & ** & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & ** & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.132)$$

Die rechte Seite von (2.132) lässt folgende Interpretation zu: Das Auftreten lediglich einer Zahl auf der Diagonale (durch einen \* gekennzeichnet) bedeutet, dass die zugehörige Funktion  $u_i$  im Spaltenvektor durch alle Punktgruppenoperationen (ggf. bis auf das Vorzeichen) auf sich selbst abgebildet wird. Tritt eine  $2 \times 2$ -Matrix auf der Diagonale auf, existieren zwei Linearkombinationen  $u_1$  und  $u_2$  der  $y_{A_i}$ , welche entweder ineinander oder in sich selbst überführt werden. Die zugehörigen Lösungen sind zweifach entartet.

Bei Matrizen auf der Diagonalen gilt es, zwischen äquivalenten und inäquivalenten Matrizen zu unterscheiden. Äquivalente Matrizen können ineinander transformiert werden, haben also gleiche Charaktere. Weiterhin gibt es einen Satz, der besagt, dass die Anzahl äquivalenter Matrizen in der regulären Darstellung gleich ihrer Ordnung ist. Das Erscheinen von zwei  $2 \times 2$ -Matrizen bedeutet dementsprechend nicht, dass es zwei verschiedene Paare entarteter Funktionen gibt. Ist dies der Fall, so müssen in der regulären Darstellung vier  $2 \times 2$ -Matrizen erscheinen.

Damit ist also die Dimension einer irreduziblen Darstellung mit dem Entartungsgrad der zugehörigen Lösungen verknüpft. Da das Einselement der Punktgruppe stets durch Einheitsmatrizen der entsprechenden Dimension dargestellt wird, gibt sein Charakter die Dimension der Darstellung und damit den Entartungsgrad an. Aus den (tabelliert vorliegenden) Charaktertafeln können also Entartungen bestimmt werden, und ggf. können dann aufgrund der Eindeutigkeit solcher Entartungen die jeweiligen Symmetrien ebenfalls eindeutig zugeordnet werden. Für diese Betrachtungen ist lediglich die Kenntnis der Symmetrien des Kristall-Potentials notwendig, nicht die genaue funktionelle Form. Existiert eine Punktgruppe, ist  $\Gamma$  der Punkt höchster Symmetrie. Allgemein (mit Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen) ist dies nicht der Fall. Dennoch können auch dann, wie hier für Zustände am  $\Gamma$ -Punkt erklärt, die Zustände an anderen Hochsymmetriepunkten und in der gesamten Brillouin-Zone (BZ) klassifiziert werden [32].

Ist die Symmetrie der Wellenfunktionen an beispielsweise zwei Hochsymmetriepunkten der BZ bekannt, ergeben sich daraus Schlussfolgerungen bezüglich der Symmetrien entlang des Verbindungsweges der beiden Punkte. Diese tauchen in der Literatur als *Kompatibilitätsrelationen* auf.

### 2.6.2. Ebene-Wellen-Basis

Eine Entwicklung der Wellenfunktionen nach ebenen Wellen hat verschiedene Vorteile: Der Zusammenhang mit der Fouriertransformation ist numerisch günstig und auftretende Überlappungsintegrale können analytisch ausgeführt werden. Außerdem ist für endliche Sätze von Basisfunktionen, wie sie in der Praxis zwangsläufig auftauchen, bei ebenen Wellen die Vollständigkeit besser gegeben.

Besonders vorteilhaft ist dieses Basissystem jedoch bei translationsinvarianten Systemen, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht werden, da die ebenen Wellen von vornherein die vom Blochschen Satz geforderte Form aufweisen. Genutzt wird weiterhin, dass sich die Wellenvektoren als Summe eines reziproken Gittervektors  $\mathbf{G}$  und eines Vektors  $\mathbf{k}'$  aus der BZ darstellen lassen. Die Entwicklung wird ausgehend von (2.123) durchgeführt:

$$\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{G}'} \langle \mathbf{k}''\mathbf{G}'' | \tilde{H}^{\text{KS}} - \epsilon_l \mathcal{T}^+ \mathcal{T} | \mathbf{k}'\mathbf{G}' \rangle \langle \mathbf{k}'\mathbf{G}' | \tilde{\Phi}_l \rangle = 0 \quad (2.133)$$

Mit der Darstellung der ebenen Wellen ( $V$  ist das Grundgebiet periodischer Randbedingungen)

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k}\mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.134)$$

ergeben sich die Koeffizienten  $\langle \mathbf{k}'\mathbf{G}' | \tilde{\Phi}_l \rangle$  aus der Fouriertransformation:

$$\langle \mathbf{k}'\mathbf{G}' | \tilde{\Phi}_l \rangle = \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{k}'\mathbf{G}' | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Phi}_l \rangle = \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}'+\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} \tilde{\Phi}_l(\mathbf{r}) \quad (2.135)$$

Die noch zu bestimmenden Matrixelemente des Hamilton-Operators  $\tilde{H}^{\text{KS}}$  nach (2.123) und des Überlapp-Operators  $\mathcal{T}^+ \mathcal{T}$  ergeben sich ebenfalls durch Fouriertransformation, diese ist zumindest numerisch ausführbar:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}''\mathbf{G}'' | \tilde{H}^{\text{KS}} - \epsilon_l \mathcal{T}^+ \mathcal{T} | \mathbf{k}'\mathbf{G}' \rangle &= \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle \mathbf{k}''\mathbf{G}'' | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{H}^{\text{KS}} - \epsilon_l \mathcal{T}^+ \mathcal{T} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k}'\mathbf{G}' \rangle \\ &= \frac{1}{V} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i(\mathbf{k}''+\mathbf{G}'') \cdot \mathbf{r}} \{ \tilde{H}^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \epsilon_l \mathcal{T}^+ \mathcal{T} \} e^{i(\mathbf{k}'+\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}'} \end{aligned}$$

In der Praxis wird die Entwicklung oberhalb einer *Cutoff-Energie* abgebrochen, d.h. es werden nur Wellenvektoren berücksichtigt, für die gilt:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \leq E_{\text{cutoff}}$$

### 2.6.3. Spezielle Punkte der Brillouin-Zone

Aufgrund der Fourier-Darstellung des Problems sind  $\mathbf{k}$ -Summen entscheidend für die Berechnung von Größen wie Gesamtenergie oder Ladungsdichte. Wegen des Blochschen Satzes (Gitterperiodizität) können diese auf  $\mathbf{k} \in \text{BZ}$  beschränkt werden und periodische Randbedingungen schränken die erlaubten Werte für  $\mathbf{k}$  weiter ein. Für die zu berechnenden Mittelwerte gilt:

$$\bar{f} = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} f(\mathbf{k}) = \frac{V_{\text{BZ}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} f(\mathbf{k}) \quad (2.136)$$

Die  $\mathbf{k}$ -Zustände liegen für  $V \rightarrow \infty$  noch dicht und praktisch ist eine Beschränkung notwendig. Dazu werden die Fourierkoeffizienten  $f(\mathbf{k})$  nach symmetrisierten ebenen Wellen  $A_m(\mathbf{k})$

$$A_m(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_m}} \sum_{|\mathbf{R}|=C_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (2.137)$$

entwickelt (siehe [35]). Der Index  $m$  numeriert die *Sterne*  $S(\mathbf{R})$  aller Gittervektoren nach aufsteigendem Betrag von  $\mathbf{R}$  durch. Als Stern  $S(\mathbf{R})$  eines Gittervektors  $\mathbf{R}$  wird die Menge aller Gittervektoren  $\mathbf{R}'$  bezeichnet, die durch die Punktsymmetrioperationen des Gitters aus  $\mathbf{R}$  hervorgehen. Die Beträge  $C_i$  und  $C_j$  der Vektoren zweier verschiedener Sterne können aus Symmetriegründen gleich

sein. Die  $A_m(\mathbf{k})$  sind symmetrisch unter den Operationen der Punktgruppe und darüberhinaus orthogonal und vollständig in der BZ. Die Entwicklung der Fourierkoeffizienten sieht folgendermaßen aus:

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\mathbf{k}) \quad (2.138)$$

$$f_m = \frac{V_{\text{BZ}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} A_m^\dagger(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) \quad (2.139)$$

Zur Realisierung der erwähnten Beschränkung der  $\mathbf{k}$ -Punkt-Anzahl führen Monkhorst und Pack (MP) in [35] spezielle  $\mathbf{k}$ -Punkte ein. Mit den  $\mathbf{b}_i$  als reziproken Gittervektoren folgen  $q^3$  äquidistant (eine Eigenschaft, die leicht verallgemeinert werden kann) in der BZ verteilte Punkte:

$$u_r = \frac{2r - q - 1}{2q} \quad (r = 1, 2, \dots, q) \quad (2.140)$$

$$\mathbf{k}_{uvw} = u_u \cdot \mathbf{b}_1 + u_v \cdot \mathbf{b}_2 + u_w \cdot \mathbf{b}_3 \quad (2.141)$$

Wird nun die Entwicklung (2.138) in (2.136) eingesetzt und die Orthogonalität genutzt, folgt für den Mittelwert:

$$\bar{f} = f_1 \approx \frac{1}{q^3} \sum_{u,v,w} f(\mathbf{k}_{uvw}) = \sum_{k_i \in \text{IBZ}} w_i f(\mathbf{k}_i) \quad (2.142)$$

Im letzten Schritt wird nur noch über  $\mathbf{k}$ -Punkte aus dem irreduziblen Teil der BZ summiert, wofür die Gewichte  $w_i$  eingeführt wurden. Dadurch kann die Zahl der tatsächlich zu berechnenden Punkte nochmals deutlich reduziert werden. In dieser Arbeit wurden vorwiegend solche MP- $\mathbf{k}$ -Punkt-Sätze ( $\mathbf{k}$ -Meshs) verwendet, falls nicht, ist extra darauf hingewiesen. In [35] wird auch der Fehler untersucht, der bei der Verwendung von MP-Meshs auftritt.

## 2.7. Angeregte Zustände: Vielteilchenbild und Green-Funktionen

### 2.7.1. Motivation und Einführung

Wie bereits in Abschnitt 2.4.4 erläutert, liefern die KS-Gleichungen zunächst lediglich die Grundzustandsdichte als physikalisch relevante Größe. Die auftretenden „Einteilchenenergien“ sind nur Parameter und zunächst *ohne* physikalische Bedeutung. Für das  $\epsilon_l$  des höchsten besetzten Zustands lässt sich zeigen, dass es sich dabei um die Ionisierungsenergie handelt [36], jedoch geht eine Interpretation aller  $\epsilon_l$  als Anregungsenergien zu weit. Teilweise sind die relativen Positionen zwar in akzeptabler Übereinstimmung mit dem Experiment (zumindest für die besetzten Zustände), das Gap beispielsweise wird jedoch oft deutlich unterschätzt, da der Anregungsaspekt vernachlässigt wird [37]. Weiterhin wurde in Abschnitt 2.4.1 angedeutet, dass stattdessen Dichtefunktionale zu finden sind, welche die gesuchten Größen (auch Anregungseigenschaften, sofern diese aus Lösungen der Schrödingergleichung berechenbar sind) ausgehend von der Grundzustandsdichte liefern. In diesem Kontext sind die Greenschen Funktionen vorstellbar, was nun näher erläutert werden soll. Dazu wird sich dem Problem zunächst vom bekannten thermodynamisch-statistischen Standpunkt genähert. Das System wird im Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$  und angekoppelt an ein Teilchenreservoir mit dem chemischen Potential  $\mu$  angenommen. Entsprechend ist im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit zu mitteln, mit deren Dichtematrix  $\hat{\rho}$  der Erwartungswert beliebiger Observabler  $\hat{A}$  bestimmt wird:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Spur} \{ \hat{\rho} \hat{A} \} \quad (2.143)$$

Im Falle wechselwirkender Systeme werden jedoch die Eigenwerte und Eigenzustände des Hamiltonoperators (und damit die Dichtematrix) nicht exakt bekannt sein. Die Methode der Greenschen

Funktionen gestattet eine Bestimmung von Erwartungswerten ohne explizite Kenntnis der Zustandssumme, natürlich werden für reale Anwendungen Approximationen notwendig sein [13]. Die Greenfunktion in dieser Arbeit soll die Reaktion des Systems (Änderung einer Observablen) auf Störungen (Änderung einer anderen Observablen) beschreiben.

In dieser Arbeit kommt der Vielteilchenformalismus aus zwei Gründen zum Einsatz: Auf der einen Seite sollen Quasiteilchenenergien bestimmt werden, um Bandstrukturen zu erhalten, die mit dem Experiment verglichen werden können. Für Vergleiche mit experimentellen Resultaten steht andererseits die Berechnung (des Imaginärteils) der dielektrischen Funktion im Vordergrund, diese Größe ist auch gemeint, wenn von *Spektren* die Rede ist. Diese dielektrischen Funktionen werden hier aufgrund verschwindender Photonenwellenvektoren im optischen Grenzfall  $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$ ,  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  betrachtet.

### 2.7.2. Greenfunktion und Bewegungsgleichung

Mit der Form der statistischen Mittelung (2.143) wird die Einteilchen-Greenfunktion definiert. Im zweiten Schritt wird die zeitliche Homogenität ausgenutzt, der Spinindex sei in  $\mathbf{r}$  enthalten:

$$G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = G(\mathbf{r}\mathbf{r}', t - t') = \frac{1}{i\hbar} \langle \hat{T} \{ \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t') \} \rangle \quad (2.144)$$

Dabei ist  $\hat{T}$  der Wicksche Zeitordnungsoperator in seiner Verallgemeinerung auf komplexe Zeiten [38]. Im Heisenberg-Bild (in dem die Zeitabhängigkeit von den Operatoren getragen wird) lautet die Bewegungsgleichung der Feldoperatoren

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\Psi}(\mathbf{r}, t) = [\hat{\Psi}(\mathbf{r}, t), \hat{H}_{\text{el}}^{\text{R}_0}(\mathbf{r})] \quad \hat{\Psi} \in \{ \hat{\psi}, \hat{\psi}^\dagger \} \quad (2.145)$$

Dabei ist  $\hat{H}_{\text{el}}^{\text{R}_0}$  hier die Heisenberg-Darstellung von (2.14). Die Vertauschungsrelationen (2.15) und (2.16) gelten für die nicht explizit zeitabhängigen Feldoperatoren im Schrödinger-Bild und auch für die kanonisch zeitabhängigen Feldoperatoren im Heisenberg-Bild. Damit wird aus (2.145):

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) + v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t) \hat{\psi}(\mathbf{r}_2, t) \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \quad (2.146)$$

Mit der Definition der Greenfunktion (2.144) und des Zeitordnungsoperators (siehe [38]) ergibt sich die Bewegungsgleichung durch bloßes Ableiten nach  $t$ :

$$i\hbar \frac{dG(\mathbf{r}\mathbf{r}', t - t')}{dt} = \left\langle \hat{T} \left\{ \frac{d\hat{\psi}(\mathbf{r}, t)}{dt} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t') \right\} \right\rangle + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (2.147)$$

Die Verwendung von (2.146) liefert:

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') = \left[ i\hbar \frac{d}{dt} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r - v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right] G(\mathbf{r}\mathbf{r}', t - t') - \frac{1}{i\hbar} \int d\mathbf{r}'' u(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \langle \hat{T} \{ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{r}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t') \} \rangle \quad (2.148)$$

Der Term in der letzten Zeile erinnert an die Definition der Greenfunktion, jedoch treten nicht zwei sondern vier Feldoperatoren auf. Es lässt sich eine sogenannte Zweiteilchen-Greenfunktion definieren (siehe [38]), für welche ebenfalls die Bewegungsgleichung aufgestellt werden kann. Auf diese Weise tauchen Greenfunktionen immer höherer Ordnung auf und es entsteht eine unendliche Gleichungshierarchie, welche durch verschiedene Approximationen entkoppelt und dann gelöst werden

kann. Unter Ausnutzung der Kommutatorrelationen (2.15) und (2.16) sowie der vereinfachenden Schreibweise

$$(1) := (\mathbf{r}_1, t_1) \quad (1^+) := (\mathbf{r}_1, t_1 - i\epsilon) \quad u(1-2) := u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2)$$

wird aus (2.148):

$$\delta(1-1') = \left[ i\hbar \frac{d}{dt} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right] G(11') + i\hbar \int d2u(1-2)G(12, 1'2^+) \quad (2.149)$$

Durch Definition der (i.A. räumlich und zeitlich nichtlokalen) *Selbstenergie*  $\tilde{\Sigma}$  kann das Problem formal auf ein Einteilchenproblem (es taucht nur die Einteilchen-Greenfunktion auf) zurückgeführt werden. Sämtliche Informationen über die Wechselwirkung stecken dann in  $\tilde{\Sigma}$ :

$$\int d2\tilde{\Sigma}(12)G(21') = -i\hbar \int d2u(1-2)G(12, 1'2^+) \quad (2.150)$$

Von  $\tilde{\Sigma}$  lässt sich nun noch der Hartree-Anteil  $\Sigma_H$  abspalten, sodass von nun an nur noch  $\Sigma = \tilde{\Sigma} - \Sigma_H$  als Selbstenergie bezeichnet wird.

### 2.7.3. Fundamentales Gleichungssystem

Die Lösung des Problems durch sukzessive Behandlung der Hierarchie der Bewegungsgleichungen konvergiert schlecht mit steigender Ordnung der Greenfunktionen. Die Methode der Variationsableitungen [38], bei der die Reaktion des Systems auf ein äußeres Störpotential  $U$  untersucht wird, kann Abhilfe schaffen. Insbesondere ergibt sich folgende Gleichung, welche die Zweiteilchen-Greenfunktion mit der Variation der Einteilchen-Greenfunktion verbindet:

$$\frac{\delta G(11'; U)}{\delta U(2^+)} = G(11'; U)G(22^+; U) - G(12, 1'2^+; U) \quad (2.151)$$

Letztlich ist das von Hedin [39] eingeführte Gleichungssystem ein guter Ausgangspunkt zur Behandlung der Eigenschaften eines wechselwirkenden Elektronensystems:

$$\Sigma(11') = -i\hbar \int \int d2d3 G(12)W(31^+)\Gamma(21'; 3) \quad (2.152)$$

$$W(11') = u(1-1') + \int \int d2d3 W(13)P(23)u(1'-2) \quad (2.153)$$

$$P(12) \equiv P(11^+, 22^+) = i\hbar \int \int d3d4 G(13)G(41^+)\Gamma(34; 2) \quad (2.154)$$

$$\Gamma(11'; 2) = -\delta(1-1')\delta(1-2) + \int \int \int \int d3d4d5d6 \frac{\delta \Sigma(11')}{\delta G(34)} G(35)G(64)\Gamma(56; 2) \quad (2.155)$$

Dabei ist  $P$  in (2.154) die Polarisationsfunktion, welche die Reaktion auf eine äußere Störung beschreibt, und  $\Gamma$  in (2.155) heißt Vertexfunktion. Die in (2.154) angedeutete Verallgemeinerung von  $P$  auf vier Feldoperatoren geschieht mittels (2.151).

Zwischen der Selbstenergie und der inversen mikroskopischen dielektrischen Funktion  $\epsilon^{-1}$  besteht bei Beschränkung auf lineare Response eine Verbindung über die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung  $W$ :

$$W(11') = \int d2\epsilon^{-1}(12)u(2-1') \quad (2.156)$$

Für die dielektrische Funktion in (2.156) kann noch ein Zusammenhang zur Polarisationsfunktion  $P$  hergestellt werden:

$$\epsilon(11') = \delta(1-1') - \int d2u(1-2)P(21') \quad (2.157)$$

### 2.7.4. GW-Approximation der Selbstenergie

Im Sinne einer Entwicklung nach dem abgeschirmten Coulomb-Potential  $W$  folgt nach der einfachsten Näherung  $\Sigma \equiv 0$  (RPA) im nächsten Schritt die *GW-Approximation* der Selbstenergie:

$$\Sigma^{GW}(11') = i\hbar G(11') W(1'1^+) \quad (2.158)$$

Dabei ist in (2.158) zunächst  $W(1'1^+) \equiv W^{\text{RPA}}(1'1^+)$ . Die Approximation (2.158) der Selbstenergie beeinflusst die in dieser Arbeit zu berechnenden Spektren einerseits über die zugehörige Bewegungsgleichung der Greenfunktion, andererseits ermöglicht sie auch eine Erweiterung der Polarisationsfunktion über die der RPA hinaus. Dazu wird die Definition der Vertexfunktion (2.155) mit Hilfe von (2.158) ausgewertet. Bei der dabei auftretenden Variation  $\delta\Sigma(11')/\delta G(34)$  der Selbstenergie wird nur der erste Term berücksichtigt und die Variation  $\delta W(1'1^+)/\delta G(34)$  des abgeschirmten Potentials vernachlässigt:

$$\frac{\delta\Sigma(11')}{\delta G(34)} \approx i\hbar W(1'1^+) \delta(1-3) \delta(1'-4) \quad (2.159)$$

Nach [10] ist dies für Festkörper mit hinreichend stark dispersiven Bändern gerechtfertigt. Mit (2.159) und der Vertexfunktion (2.155) folgt für die Vierpunkt-Polarisationsfunktion in *GW*-Näherung folgende Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE):

$$P(11', 22') = -i\hbar G(12') G(21') + i\hbar \int \int d3d4 G(13) G(41') W(3^+4) P(34, 22') \quad (2.160)$$

Nach [9, 10] ist die Berücksichtigung von Lokalfeldeffekten (mikroskopische Reaktion auf eine makroskopische Störung) einfach möglich, indem in (2.160) der Kern  $W(3^+4)$  durch folgenden Kern ersetzt wird:

$$\Xi(3456) = \delta(3-5)\delta(4-6)W(3^+4) - \delta(3-4)\delta(5-6)\bar{u}(35) \quad (2.161)$$

Darin ist  $\bar{u}$  das Coulomb-Potential ohne langreichweitigen Anteil:

$$\bar{u}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \begin{cases} u(\mathbf{q} + \mathbf{G}) & \mathbf{G} \neq 0 \\ 0 & \mathbf{G} = 0 \end{cases} \quad (2.162)$$

Mit diesem (wegen des Fehlens von  $\mathbf{G} = 0$ ) kurzreichweitigen Potential wird aus (2.160):

$$P(11^+, 22^+) = -i\hbar G(12) G(21^+) + i\hbar \int \int \int \int d3 d4 d5 d6 G(13) G(41^+) \Xi(3456) P(34, 22^+) \quad (2.163)$$

Jetzt ist  $P$  die Polarisationsfunktion, welche die makroskopische dielektrische Funktion regiert. Die Gleichung (2.163) dient dazu, Exzitoneneffekte mit in die Berechnung des Spektrums einzubeziehen. Der Weg dazu führt wieder über die Gleichung für die dielektrische Funktion (2.157).

### 2.7.5. Quasiteilchenenergien und -shifts

Für die Green-Funktion lässt sich sowohl bei Behandlung von Austausch und Korrelation auf KS-Niveau als auch bei Berücksichtigung der vollen Selbstenergie  $\Sigma$  jeweils eine Bewegungsgleichung wie (2.149) aufstellen. Die Bewegungsgleichungen führen auf folgende Dyson-Gleichung:

$$G_{nn'}(\mathbf{k}, z_m) = G_{nn'}^{\text{KS}}(\mathbf{k}, z_m) \left( \delta_{nn'} + \sum_{n''} \langle n\mathbf{k} | \Sigma - V_{\text{XC}} | n''\mathbf{k} \rangle G_{n''n'}(\mathbf{k}, z_m) \right) \quad (2.164)$$



Das Matricelement darin

$$\langle n\mathbf{k} | \Sigma - V_{XC} | n'\mathbf{k} \rangle = \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Phi_{n\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{r}) (\Sigma(\mathbf{r}\mathbf{r}', z_m) - V_{XC}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \Phi_{n'\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (2.165)$$

ist nichtdiagonal im Bandindex und damit liegt ein unendliches gekoppeltes System algebraischer Gleichungen vor. Aufgrund der Kleinheit der Nichtdiagonalelemente ist eine Entkopplung möglich, wodurch sich (2.164) auf folgende Gleichung reduziert:

$$G_{nn}(\mathbf{k}, z_m) = G_{nn}^{KS}(\mathbf{k}, z_m) (1 + \langle n\mathbf{k} | \Sigma - V_{XC} | n\mathbf{k} \rangle G_{nn}(\mathbf{k}, z_m)) \quad (2.166)$$

Diese Gleichung soll mit Hilfe der Blomberg-Bergersen-Methode gelöst werden. Dazu wird noch eine dritte Green-Funktion mit dem Bloch-Fourier-Koeffizienten  $G_{nn}^0(\mathbf{k}, z_m)$  eingeführt:

$$G_{nn}^0(\mathbf{k}, z_m) = \frac{1}{\hbar z_m - \epsilon_n^{QP}(\mathbf{k})} \quad \text{mit: } \epsilon_n^{QP}(\mathbf{k}) := \epsilon_n(\mathbf{k}) + \Delta_n(\mathbf{k}) \quad (2.167)$$

Die darin auftretende Quasiteilchenenergie  $\epsilon_n^{QP}(\mathbf{k})$  setzt sich aus dem KS-Eigenwert  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  und dem Quasiteilchenshift  $\Delta_n(\mathbf{k})$  zusammen. Mit (2.167) wird aus der Dyson-Gleichung (2.166):

$$G_{nn}(\mathbf{k}, z_m) = G_{nn}^0(\mathbf{k}, z_m) \{1 + [\langle n\mathbf{k} | \Sigma - V_{XC} | n\mathbf{k} \rangle - \Delta_n(\mathbf{k})] G_{nn}(\mathbf{k}, z_m)\} \quad (2.168)$$

Der Shift soll dabei so gewählt sein, dass bereits die erste Iterierte dieser Gleichung hinreichend gute Ergebnisse liefert. In diesem Fall ergibt sich der Shift aus folgender Gleichung:

$$\Delta_n(\mathbf{k}) = \Re \{ \langle n\mathbf{k} | \Sigma (\epsilon_n^{QP}(\mathbf{k})) - V_{XC} | n\mathbf{k} \rangle \} \quad (2.169)$$

Da die Quasiteilchenenergien natürlich noch unbekannt sind, ist dieses ein selbstkonsistentes Verfahren zur Bestimmung der Shifts. Eine lineare Entwicklung um die Kohn-Sham-Energien ist möglich, wenn die Shifts klein genug sind. In diesem Falle ergibt sich der Shift nach:

$$\Delta_n(\mathbf{k}) = \frac{\langle n\mathbf{k} | \Sigma (\epsilon_n(\mathbf{k})) - V_{XC} | n\mathbf{k} \rangle}{1 - \frac{\partial \Sigma(\epsilon_n(\mathbf{k}))}{\partial \epsilon_n(\mathbf{k})}} \quad (2.170)$$

Der Nenner in (2.170) wird auch als Quasiteilchenrenormierungsfaktor bezeichnet. Die nach dieser Methode resultierenden Quasiteilchenenergien können direkt mit experimentellen Werten verglichen werden.

Bei der praktischen Berechnung wird die Selbstenergie im Matricelement noch verschiedentlich vereinfacht. Eine solche Näherung stammt z.B. schon von Hedin [39]: die *COHSEX-Approximation*. Weitere Vereinfachungen betreffen die auftauchende Abschirmfunktion (dielektrische Funktion). Bei Vernachlässigung deren Frequenzabhängigkeit wird von *statischen Approximationen* gesprochen. Auch ist ein Ersetzen der dielektrischen Funktion durch Modellfunktionen typisch. Dies vereinfacht die Rechnungen erheblich – in dieser Arbeit wird ebenfalls eine Modellfunktion benutzt (siehe [40]). Diese macht sich die Tatsache zunutze, dass der Imaginärteil der inversen dielektrischen Funktion von Kristallen in der Nähe der Plasmafrequenz eine ausgeprägte Peakstruktur aufweist, weswegen auch von *Plasmon-Pol-Approximation* die Rede ist.

Wird auf die Iteration von (2.168) wie in dieser Arbeit verzichtet, und die Greenfunktion und das abgeschirmte Potential lediglich mit KS-Wellenfunktionen und -Eigenwerten gebildet, wird in der Literatur auch von  $G_0W_0$ -Approximation der Selbstenergie gesprochen. Die Näherung der dielektrischen Funktion durch eine Modellfunktion ist eine zusätzliche Näherung.

Abschließend ist noch zu bemerken, dass der sogenannte *Scissor-Shift* eine Alternative zur Berechnung des  $n$ - und  $\mathbf{k}$ -abhängigen  $\Delta_n(\mathbf{k})$  darstellen kann, insbesondere wenn die dielektrische Funktion unter Berücksichtigung von Quasiteilchenenergien berechnet werden soll. Dabei werden die Leitungsbänder alle um einen konstanten Betrag zu höheren Energien verschoben. Der jeweilige Betrag wird z.B. so gewählt, dass nach der Verschiebung das Gap mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Dieser Ansatz kann insbesondere aufgrund seiner Einfachheit als sinnvoller erster Schritt dienen.

### 2.7.6. Dielektrische Funktion unabhängiger (Quasi-)Teilchen

In einem ersten Schritt soll die dielektrische Funktion in der Näherung unabhängiger KS-Teilchen berechnet werden. Dies umfasst zwei Aspekte: Die Selbstenergie wird durch das meist räumlich und zeitlich lokale Kohn-Sham-XC-Potential  $V_{XC}(\mathbf{r})$  ersetzt

$$\Sigma(11') \equiv V_{XC}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t') \quad (2.171)$$

und Vertexkorrekturen in der Polarisationsfunktion (2.154) werden vernachlässigt:

$$\Gamma(11'; 2) \equiv -\delta(1 - 1')\delta(1 - 2) \text{ und damit: } P(12) = -i\hbar G(12^+)G(21^+) \quad (2.172)$$

Letztere Gleichung für die Polarisationsfunktion resultiert im Rahmen der RPA und ist eigentlich nur unter vollständiger Vernachlässigung von Austausch und Korrelation gültig. Um dennoch so viel von Austausch und Korrelation mitzunehmen wie möglich, wird hier  $V_{XC}$  (auf KS-Niveau) benutzt. Insgesamt wird nicht von RPA gesprochen, sondern von der *Näherung unabhängiger Teilchen*.

Mit dem Ansatz (2.171) ist mit den Matsubara-Frequenzen  $z_m$  (Polstellen der Fermi-Funktion  $f(\epsilon)$ ) folgende sogenannte Lehmann-Darstellung der Green-Funktion aus KS-Wellenfunktionen möglich:

$$G^{KS}(\mathbf{r}\mathbf{r}', z_m) = \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{\Phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\Phi_{n,\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{r}')}{\hbar z_m - \epsilon_n(\mathbf{k})} \quad (2.173)$$

Diese zeitlich fouriertransformierte Green-Funktion kann benutzt werden, nachdem (2.157) räumlich und zeitlich fouriertransformiert wurde, denn im Fourierkoeffizienten  $P(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; z_n)$  von (2.172) tauchen ebenfalls die zeitlich fouriertransformierten Green-Funktionen auf. Der Zusammenhang zwischen der mikroskopischen dielektrischen Funktion (2.157) und dem frequenzabhängigen makroskopischen dielektrischen *Tensor*  $\epsilon_M(\omega)$  wird nach Adler [41] und Wiser [42] im optischen Grenzfall folgendermaßen hergestellt:

$$\epsilon_M\left(\hat{\mathbf{q}} := \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}, \omega\right) = \hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\epsilon}_M(\omega) \cdot \hat{\mathbf{q}} = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega)} \Big|_{\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0} \quad (2.174)$$

Wenn die kartesischen Koordinaten mit den Hauptachsen des Kristalls zusammenfallen, ist dieser Tensor diagonal [43]. Für kubische Kristalle wurde die Äquivalenz der Diagonalelemente gezeigt [41], es bleibt als unabhängige Komponente lediglich ein Skalar  $\epsilon(\omega) = \epsilon_{xx}(\omega) = \epsilon_{yy}(\omega) = \epsilon_{zz}(\omega)$  übrig. Bei den hexagonalen Kristallen gibt es zwei nichtäquivalente Komponenten, die zwei nichtäquivalenten Richtungen des Photonenwellenvektors entsprechen.

Da die dielektrische Funktion an messbaren Frequenzen  $\omega$  studiert werden soll, werden die Frequenzen  $\omega + i\eta$  in der oberen komplexen Halbebene durch  $\eta \rightarrow 0^+$  der reellen Achse angenähert. Mit (2.173) ergibt sich so für die dielektrische Funktion bei Vernachlässigung von Lokalfeldkorrekturen ( $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$ , Näherung der zweifachen Inversion in (2.174)) aber noch ohne optischen Grenzfall die Ehrenreich-Cohen-Formel [44]:

$$\epsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}; \omega) = 1 - \frac{2e^2}{\Omega\epsilon_0 |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{n',\mathbf{k}'} B_{n,n'}^{k,k'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{n,n'}^{k,k'\dagger}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \times \frac{f(\epsilon_n(\mathbf{k})) - f(\epsilon_{n'}(\mathbf{k}'))}{\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_{n'}(\mathbf{k}') - \hbar(\omega + i\eta)} \quad (2.175)$$

Darin kommen die Bloch-Integrale vor, diese sind folgendermaßen definiert:

$$B_{n,n'}^{k,k'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \int d\mathbf{r} \Phi_{n,\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \Phi_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \quad (2.176)$$

Im optischen Grenzfall und für vollständig gefüllte Bänder sind nur noch Interband-Beiträge relevant. Die Blochintegrale lassen sich in diesem Falle mit Hilfe der KS-Wellenfunktionen und des KS-Hamilton-Operators weiter umformen, und aus (2.175) wird:

$$\varepsilon(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 - \frac{2e^2 \hbar^2}{\Omega \varepsilon_0 m^2} \sum_{\mathbf{k}, n, n'} \frac{|\hat{\mathbf{q}} \cdot \langle n\mathbf{k} | \hat{\mathbf{p}} | n'\mathbf{k} \rangle|^2}{(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}))^2} \frac{f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) - f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}))}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}) - \hbar(\omega + i\eta)} \quad (2.177)$$

Diese Gleichung kann mit Hilfe der Wellenfunktionen aus der PAW-Methode wie in [45] beschrieben behandelt werden.

### 2.7.7. Dielektrische Funktion auf Zweiteilchenniveau

Für die von zwei Zeitdifferenzen abhängige Polarisationsfunktion lässt sich eine Entwicklung nach KS-Wellenfunktionen durchführen, die sogenannte Blochdarstellung. Diese Entwicklung von (2.163) führt auf folgende BSE für die Entwicklungskoeffizienten ( $\lambda$  und  $\kappa$  bezeichnen abkürzend die Indizes  $\{n, \mathbf{k}\}$  der Bloch-Wellenfunktionen):

$$P(\lambda_1 \lambda'_1, \lambda_2 \lambda'_2, z_m \tilde{z}_{m'}) = -i\hbar G_{\lambda_1 \lambda'_2}(z_m + \tilde{z}_{m'}) G_{\lambda_2 \lambda'_1}(z_m) - \frac{1}{\beta} \sum_{\kappa_1, \kappa'_1, \kappa_2, \kappa'_2} \sum_{n'} G_{\lambda_1 \kappa'_2}(z_m + \tilde{z}_{m'}) G_{\kappa_2 \lambda'_1}(z_m) \Xi_{\kappa_2 \kappa'_1}^{\kappa'_2 \kappa_1}(z_m - z'_m) P(\kappa_2 \kappa'_1, \lambda_2 \lambda'_2, z'_m \tilde{z}_{m'}) \quad (2.178)$$

Diese Darstellung soll von vornherein lediglich in statischer Näherung weiter ausgewertet werden, d.h. die Dynamik der Abschirmung wird vernachlässigt:

$$\Xi_{\kappa_2 \kappa'_1}^{\kappa'_2 \kappa_1}(z_n - z'_n) \approx \Xi_{\kappa_2 \kappa'_1}^{\kappa'_2 \kappa_1}(0) \equiv \Xi_{\kappa_2 \kappa'_1}^{\kappa'_2 \kappa_1} \quad (2.179)$$

Letztlich erscheint in der Gleichung lediglich der nullte Fourier-Koeffizient  $\Xi_{\kappa_2 \kappa'_1}^{\kappa'_2 \kappa_1}$ , und es soll eine Beschränkung auf banddiagonale Einteilchen-Greenfunktionen erfolgen. Nach [46] wird zur Beschreibung von Paaranregungen nahe des Hauptquasiteilchenpeaks die Einteilchen-Greenfunktion (2.167) verwendet. Diese entspricht der nullten Iterierten von Gleichung (2.168). Damit wird einem unphysikalischen Verlieren von spektralem Gewicht entgegengewirkt [7]. Es resultiert endlich folgende Schrödinger-ähnliche Gleichung:

$$\sum_{\kappa, \kappa'} \left\{ H(\lambda_1 \lambda'_1, \kappa \kappa') - \hbar \tilde{z} \delta_{\lambda_1 \kappa} \delta_{\lambda'_1 \kappa'} \right\} P(\kappa \kappa', \lambda_2 \lambda'_2; \tilde{z}) = \left[ f(\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(\varepsilon_{\lambda'_1}^{\text{QP}}) \right] \delta_{\lambda_1 \lambda'_2} \delta_{\lambda'_1 \lambda_2} \quad (2.180)$$

$$H(\lambda_1 \lambda'_1, \lambda_2 \lambda'_2) = \left( \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}} - \varepsilon_{\lambda'_1}^{\text{QP}} \right) \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{\lambda'_1 \lambda'_2} + \left[ f(\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(\varepsilon_{\lambda'_1}^{\text{QP}}) \right] \Xi_{\lambda_1 \lambda'_2}^{\lambda_2 \lambda'_1} \quad (2.181)$$

Dabei suggeriert die Bezeichnungsweise „ $H$ “ in beiden Gleichungen, dass es sich bei diesem Operator um einen Hamilton-Operator zur Beschreibung von Paaranregungen handelt. Das ist jedoch nur im Grenzfall vollständig besetzter bzw. unbesetzter Bänder der Fall, da  $H$  nur hermitesch ist, wenn die Differenz der beiden Fermi-Funktionen zu 1 bzw.  $-1$  wird. Dies soll nun vorausgesetzt werden und eine Beschränkung auf teilchenzahlerhaltende Prozesse – genauer gesagt Paaranregungen – erfolgen. Dabei bezeichnet  $c$  einen Leitungsband- und  $v$  einen Valenzband-Zustand. Damit lassen sich die Bloch-Indizes am Fourier-Koeffizienten  $\Xi$  noch spezifizieren und es folgt für den resonanten Teil des Operators (2.181) nach [10]

$$H(c\nu\mathbf{k}, c'\nu'\mathbf{k}') = [\varepsilon_c^{\text{QP}}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}')] \delta_{cc'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - \Xi(c\nu\mathbf{k}, c'\nu'\mathbf{k}') \quad (2.182)$$

Auch der optische Grenzfall ist hier schon enthalten, d.h. es tragen nur senkrechte Übergänge bei. Der Hamilton-Operator (2.182) ist jetzt auch hermitesch, folglich genügt er dem Eigenwertproblem

$$\sum_{c', \nu', \mathbf{k}'} H(c\nu\mathbf{k}, c'\nu'\mathbf{k}') A_{\Lambda}(c'\nu'\mathbf{k}') = E_{\Lambda} A_{\Lambda}(c\nu\mathbf{k}) \quad (2.183)$$

mit dem vollständigen System der Eigenwerte und -vektoren. Deswegen ist folgende Darstellung des Entwicklungskoeffizienten der Bloch-Darstellung der Polarisationsfunktion möglich:

$$P(c\nu\mathbf{k}, c'\nu'\mathbf{k}', \tilde{z}) = - \sum_{\Lambda} \frac{A_{\Lambda}(c\nu\mathbf{k})A_{\Lambda}^{\dagger}(c'\nu'\mathbf{k}')}{E_{\Lambda} - \hbar\tilde{z}} \quad (2.184)$$

Mit dieser spektralen Darstellung ist es nicht mehr nötig, Gleichung (2.180) für jede Frequenz zu invertieren, um sie nach den Entwicklungskoeffizienten aufzulösen. Im optischen Limes und unter ausschließlicher Berücksichtigung von Interbandübergängen wird aus (2.157) zunächst:

$$\epsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \tilde{z}) = 1 - \frac{2e^2\hbar^2}{\Omega\epsilon_0m^2} \sum_{\lambda_1, \lambda'_1, \lambda_2, \lambda'_2} \frac{\langle \lambda_1 | \hat{\mathbf{q}}\mathbf{p} | \lambda'_1 \rangle^{\dagger} \langle \lambda'_2 | \hat{\mathbf{q}}\mathbf{p} | \lambda_2 \rangle}{\epsilon_{\lambda_1} - \epsilon_{\lambda'_1} \quad \epsilon_{\lambda'_2} - \epsilon_{\lambda_2}} P(\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2; \tilde{z}) \quad (2.185)$$

Mit (2.184) wird daraus:

$$\epsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \tilde{z}) = 1 + \frac{2e^2\hbar^2}{\Omega\epsilon_0m^2} \sum_{\Lambda} \left| \sum_{c, \nu, \mathbf{k}} \frac{\langle c\mathbf{k} | \hat{\mathbf{q}}\mathbf{p} | \nu\mathbf{k} \rangle^{\dagger}}{\epsilon_c(\mathbf{k}) - \epsilon_{\nu}(\mathbf{k})} A_{\Lambda}(c\nu\mathbf{k}) \right|^2 \cdot \left( \frac{1}{E_{\Lambda} - \hbar\tilde{z}} + \frac{1}{E_{\Lambda} + \hbar\tilde{z}^{\dagger}} \right) \quad (2.186)$$

Mittels dieser Gleichung ist es möglich, den Einfluss von Paaranregungen (Exzitonen) auf das optische Spektrum zu untersuchen. Die dazu nötigen Eigenwerte und -vektoren aus Gleichung (2.183) können direkt durch Diagonalisierung von (2.182) gewonnen werden, oder aber das Problem wird auf ein äquivalentes Anfangswertproblem transformiert und durch Zeitentwicklung gelöst (siehe [47, 48]).

### 3. Grundzustandsrechnungen

Such calculations are often laborious and, not infrequently, can only be carried out with the aid of digital computers.

H. Jones

In diesem Kapitel sollen erste Ergebnisse vorgestellt werden. Nachdem in Abschnitt 3.1 kurz das verwendete Software-Paket VASP erwähnt und die benutzten PP vorgestellt werden, erfolgt in 3.2 eine Besprechung der verschiedenen Kristallstrukturen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Ein wichtiges Qualitätskriterium jeglicher theoretischer Rechnungen ist die Konvergenz bezüglich verschiedener, einzuschränkender Parameter. Darauf wird in Abschnitt 3.3 eingegangen und die Rechnungen bezüglich der jeweiligen Konvergenz untersucht. Die resultierenden Gleichgewichtsstrukturen werden zusammen mit den sie bestimmenden Parametern in 3.4 präsentiert. Weiterhin werden die drei Oxide auch hinsichtlich möglicher Hochdruckphasen untersucht (siehe Abschnitt 3.5). Schließlich wird im letzten Teil 3.6 das Verhalten von MgO und CdO bei biaxialer Verspannung studiert.

#### 3.1. VASP: Allgemeines und PAW Pseudopotentiale

	mit $d$	ohne $d$
Mg	–	$2p^6$ : -46,70 eV $3s^2$ : -4,72 eV
Zn	$3d^{10}$ : -10,23 eV $4s^2$ : -6,03 eV	– $4s^2$ : -5,72 eV
Cd	$4d^{10}$ : -11,80 eV $5s^2$ : -5,70 eV	– $5s^2$ : -5,55 eV
O	–	$2s^1$ : -25,24 eV $2s^1$ : -21,64 eV $2p^2$ : -10,94 eV $2p^1$ : -9,00 eV $2p^1$ : -7,53 eV

Tabelle 3.1.: Valenzelektronen in den verwendeten PP und deren atomare Allelektronen-KS-Eigenwerte mit PW91; Aufspaltung beim Sauerstoff: siehe Text

Die expliziten Rechnungen für diese Arbeit wurden mit Hilfe des *Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP)* [49] durchgeführt. Diese Software ermöglicht Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Die Wellenfunktionen werden durch ebene Wellen dargestellt und u.a. ist auch die PAW-Methode zur Behandlung der Elektron-Kern-Wechselwirkung implementiert und für diese Arbeit verwendet worden. Als XC-Funktional kommt hier die GGA-Variante PW91 [21, 22] zum Einsatz, da die Ergebnisse beispielsweise für die Gesamtenergie besser als in LDA sind [16] und die elektronischen Eigenschaften nicht an Qualität einbüßen. Die für die Grundzustandsrechnungen verwendeten PAW-PP sind für Zn und Cd mit  $d$ -Elektronen als Valenzelektronen konstruiert. Dadurch ist die Übereinstimmung der berechneten Gitterkonstanten mit experimentellen Werten deutlich besser [50]. Das ist für die über die Strukturoptimierung hinausgehenden Rechnungen notwendig, da beispielsweise das Energie-Gap auch von der Gitterkonstante abhängt. Wenn also diese Rechnungen nicht von

vornherein unter Verwendung von experimentellen Gitterkonstanten durchgeführt werden sollen, müssen berechnetes und experimentelles Resultat hinreichend gut übereinstimmen. Außerdem soll gerade der Einfluss der  $d$ -Elektronen auf Bandstrukturen und optische Spektren untersucht werden. In Tabelle 3.1 sind nochmals explizit die Elektronen (zusammen mit ihren atomaren Eigenwerten)

aufgeführt, die in dieser Arbeit als Valenzelektronen behandelt werden. Dabei wird zwischen den PP mit und ohne  $d$ -Elektronen unterschieden. Letztere wurden, wie in Teil E von Abschnitt 2.4.5 erläutert, mit SIC-Korrekturen konstruiert. Die atomaren Eigenwerte stammen aus (bezüglich Ebene-Wellen-Cutoff und Superzellengröße) konvergierten Rechnungen für die Einzelatome. Für die Atome mit voll gefüllten Schalen (Mg, Zn, Cd) sind beim Vergleich von spinpolarisierter und nicht spinpolarisierter Rechnung weder für die Gesamtenergien noch die atomaren Eigenwerte Unterschiede zu erkennen. Da die Eigenwerte für Mg, Zn und Cd in allen durchgeführten Rechnungen entartet waren, sind sie in Tabelle 3.1 nicht getrennt angegeben. Bei Sauerstoff hingegen ist das anders (siehe Tabelle 3.1). Der atomare Grundzustand von Sauerstoff ist nach den Hundschen Regeln spinpolarisiert, deswegen befinden sich in der Tabelle die aufgespaltenen atomaren Eigenwerte aus der spinpolarisierten Rechnung.

Weiterhin ermöglicht das Paket VASP ionische Relaxationen, d.h. durch Optimieren der Ionenpositionen werden die Hellmann-Feynman-Kräfte auf die Ionen minimiert [46]. Diese Prozedur wurde zur Bestimmung der Gleichgewichtsstrukturen durchgeführt, und die resultierenden Atompositionen werden hier als „relaxierte Positionen“ bezeichnet.

### 3.2. Atomanordnung: Die betrachteten Kristallstrukturen

Die drei Gruppe-II-Oxide werden zunächst hinsichtlich ihrer Grundzustandseigenschaften untersucht. Ziel dabei ist es, die Kristallstruktur im Gleichgewicht sowie deren Parameter zu bestimmen. Dazu werden verschiedene, für diese Verbindungen experimentell vorgefundene Strukturen untersucht und es werden Kristallstrukturen chemisch ähnlicher Verbindungen in Betracht gezogen. Weiterhin ist es möglich, sich an Voraussagen anderer Modelle zu orientieren. Alex Zunger hat zum Beispiel in [51] ein Modell vorgeschlagen, welches ausgehend von atomaren  $s$ - und  $p$ -Niveau-Radien der beteiligten Atome in binären Verbindungen die Grundzustandsstruktur voraussagen kann.

Schlussendlich heißt das: Für ZnO und CdO werden die CsCl-, NaCl-, ZnS- und Wurtzit-Struktur betrachtet. Im Falle von MgO kommen noch die NiAs- und die BN-Struktur hinzu. Eine Übersicht über die verwendeten Kristallstrukturen mit berechneten Parametern, Bezeichnungen, etc. befindet sich in Tabelle 3.2 und orientiert sich im wesentlichen an [52]. Besonders hervorzuheben ist die lokale Ähnlichkeit von ZnS- und Wurtzit-Struktur. In beiden Fällen befindet sich ein Atom der Sorte A im Raumzentrum eines Tetraeders von Atomen der Sorte B, lediglich die Anordnung dieser Tetraeder ist in beiden Fällen unterschiedlich (und somit die Anordnung der übernächsten Nachbarn). Die Wurtzit-Struktur entspricht im Falle des idealen Verhältnis  $c/a = \sqrt{8/3}$  einer hexagonalen dichtesten Packung.

Die ZnS- und die NaCl-Struktur (beide kubisch) stimmen im Bravais-Gitter überein, jedoch sind anionisches und kationisches Teilgitter verschieden stark ( $1/4$  Raumdiagonale für ZnS,  $1/2$  Raumdiagonale für NaCl) gegeneinander verschoben.

Bei der graphit-ähnlichen  $h$ -MgO-Struktur sitzen auf den Ecken eines Hexagons immer abwechselnd Anionen bzw. Kationen. Die  $c$ -Gitterkonstante ist in diesem Falle annähernd gleich dem Anion-Kation-Abstand in der Ebene, sodass 5-fache Koordination vorliegt.

Zur Untersuchung der Oxide in den jeweiligen Strukturen wird die Gesamtenergie  $E$  als Funktion des Zellvolumens  $V$  bestimmt. Diese Abhängigkeit lässt sich in einem kleinen Bereich um das Gleichgewichtsvolumen an die Murnaghan-Zustandsgleichung

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0 (1 - B'_0)} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - (1 - B'_0) \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) \right] \quad (3.1)$$

anfitzen [53]. Die Parameter dieses Fits liefern dann für das betrachtete Material in der jeweiligen Kristallstruktur im Gleichgewicht die Energie  $E_0 = E(V_0)$ , das Volumen  $V_0$ , den isothermen Kompressionsmodul (*bulk modulus*)  $B_0$  und dessen Druckableitung  $B'_0 = \left( \frac{\partial B_0}{\partial p} \right)_{p=0}$ .

Bezeichnungen	Einheitszelle/ Elementarzelle	Gitter, Basis Raumgruppe	berechnete Oxide	Gitter- Parameter
NaCl <i>rs</i> <i>B1</i>		fcc 2-atomig $Fm\bar{3}m$	MgO ZnO CdO	$a_0$
CsCl – <i>B2</i>		sc 2-atomig $Pm\bar{3}m$	MgO ZnO CdO	$a_0$
ZnS <i>zb</i> <i>B3</i>		fcc 2-atomig $F\bar{4}3m$	MgO ZnO CdO	$a_0$
Wurtzit <i>w</i> <i>B4</i>		hexagonal 4-atomig $P6_3mc$	MgO ZnO CdO	$a, c, u$
NiAs – <i>B8_1</i>		hexagonal 4-atomig $P6_3/mmc$	MgO	$a, c$
BN <i>h</i> -MgO <i>B_k</i>		hexagonal 4-atomig $P6_3/mmc$	MgO	$a, c, u$

Tabelle 3.2.: Die betrachteten Kristallstrukturen: verschiedene Bezeichnungen (Prototyp, Kurzform, *Strukturbericht*-Bezeichnung), Einheitszelle, darin Elementarzelle (Kation: rot; Anion: grün; kräftig gefärbt sind die Atome der atomaren Basis), Gittertyp, Anzahl der Basisatome, Raumgruppe (internationale Bezeichnung), Aufzählung der Oxide, für die die Struktur untersucht wurde, sowie berechnete Parameter der Gitter

### 3.3. Konvergenz I: Optimierung verschiedener Parameter

Bevor die eigentlichen Rechnungen durchgeführt werden, muss zunächst die Konvergenz der Ebene-Wellen-Entwicklung bezüglich des Cutoffs  $E_{\text{cutoff}}$  und die Konvergenz bezüglich des verwendeten  $\mathbf{k}$ -Punkt-Satzes sichergestellt werden. Dazu werden für verschiedene  $E_{\text{cutoff}}$  und für verschiedene  $\mathbf{k}$ -Meshs die  $E(V)$ -Kurven berechnet und an (3.1) gefittet. Die resultierenden  $E(V)$ -Abhängigkeiten sollten relativ stabil gegen weitere Erhöhung von  $E_{\text{cutoff}}$  sowie der  $\mathbf{k}$ -Punkt-Anzahl sein, um von gut konvergierten Rechnungen zu sprechen. Es wird versucht, die größtmögliche Konvergenz bei kleinstmöglichem rechentechnischen Aufwand zu erreichen. Die  $E(V)$ -Abhängigkeit sollte in der Umgebung des Gleichgewichtsvolumens außerdem annähernd parabolische Form haben, was ebenfalls als Kriterium für vernünftige Rechnungs-Parameter dienen kann. In Abbildung 3.2 ist gut zu erkennen, dass diese Anforderung je nach Cutoff und  $\mathbf{k}$ -Mesh unterschiedlich gut erfüllt ist.

Weiterhin ist die Darstellung der aus dem Fit resultierenden Parameter in Abhängigkeit vom gewählten  $E_{\text{cutoff}}$  und  $\mathbf{k}$ -Mesh hilfreich, um die Konvergenz zu beurteilen – exemplarisch sind diese Darstellungen in Abbildung 3.1 für ZnO (Wurtzit) zu finden. Günstig ist es, Cutoffs und  $\mathbf{k}$ -Meshs in diese Tests mit einzubeziehen, die man guten Gewissens als „konvergiert“ oder zumindest als „rechentechnisch nicht mehr sinnvoll“ bezeichnen kann. Diese dienen dann gewissermaßen als Benchmark, anhand derer man die Konvergenz der gewünschten, rechentechnisch günstigeren Parameter abschätzen kann. In den Tabellen 3.3, 3.4 und 3.5 sind die letztlich für diese Arbeit gewählten Werte von  $E_{\text{cutoff}}$  sowie die gewählten MP- $\mathbf{k}$ -Meshs (siehe Abschnitt 2.6.3) zusammengestellt. Weiterhin wurde noch für jede Kristallstruktur und jedes der drei Oxide die Dimension der Gitter fixiert, auf denen Fouriertransformationen durchgeführt werden. Diese würden zwar auch von VASP automatisch geeignet gewählt, damit sie jedoch in den verschiedenen Rechnungen (insbesondere für verschiedene Zellvolumina) konstant bleiben, wurden auch diese Parameter fixiert.

	<i>rs</i>	CsCl	<i>zb</i>
$E_{\text{cutoff}} / \text{eV}$	400	400	450
$\mathbf{k}$ -Mesh	$8 \times 8 \times 8$	$8 \times 8 \times 8$	$8 \times 8 \times 8$
	<i>w</i>	NiAs	<i>h</i> -MgO
$E_{\text{cutoff}} / \text{eV}$	400	400	400
$\mathbf{k}$ -Mesh	$12 \times 12 \times 7$	$12 \times 12 \times 7$	$12 \times 12 \times 7$

Tabelle 3.3.:  $E_{\text{cutoff}}$  und  $\mathbf{k}$ -Mesh für die MgO-Strukturen

	<i>rs</i>	CsCl	<i>zb</i>	<i>w</i>
$E_{\text{cutoff}} / \text{eV}$	450	450	400	400
$\mathbf{k}$ -Mesh	$8 \times 8 \times 8$	$8 \times 8 \times 8$	$8 \times 8 \times 8$	$12 \times 12 \times 7$

Tabelle 3.4.:  $E_{\text{cutoff}}$  und  $\mathbf{k}$ -Mesh für die ZnO-Strukturen

	<i>rs</i>	CsCl	<i>zb</i>	<i>w</i>
$E_{\text{cutoff}} / \text{eV}$	400	450	450	400
$\mathbf{k}$ -Mesh	$8 \times 8 \times 8$	$8 \times 8 \times 8$	$8 \times 8 \times 8$	$12 \times 12 \times 7$

Tabelle 3.5.:  $E_{\text{cutoff}}$  und  $\mathbf{k}$ -Mesh für die CdO-Strukturen

Im Rahmen dieser Konvergenztests für MgO trat noch ein interessanter Effekt auf: Bei der Bestimmung der  $E(V)$ -Kurve der Wurtzit-Struktur für  $E_{\text{cutoff}}=700$  eV wurde mit großen Zellvolumina



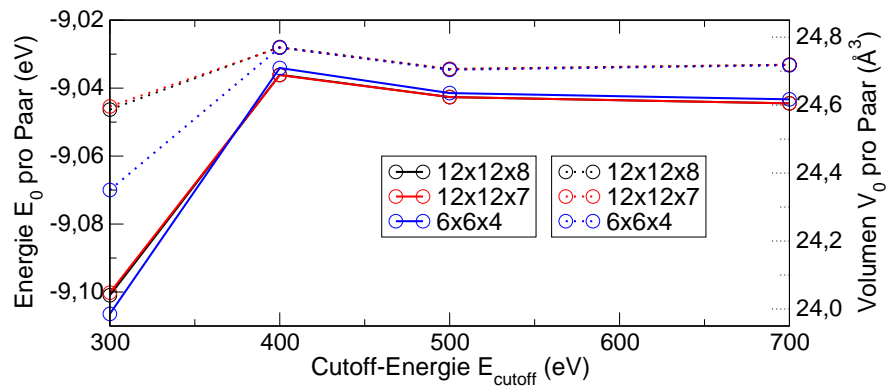


Abbildung 3.1.: Energie  $E_0$  und Volumen  $V_0$  (jeweils pro Paar) für ZnO (Wurtzit) aus dem Murnaghan-Fit in Abhängigkeit von  $E_{\text{cutoff}}$

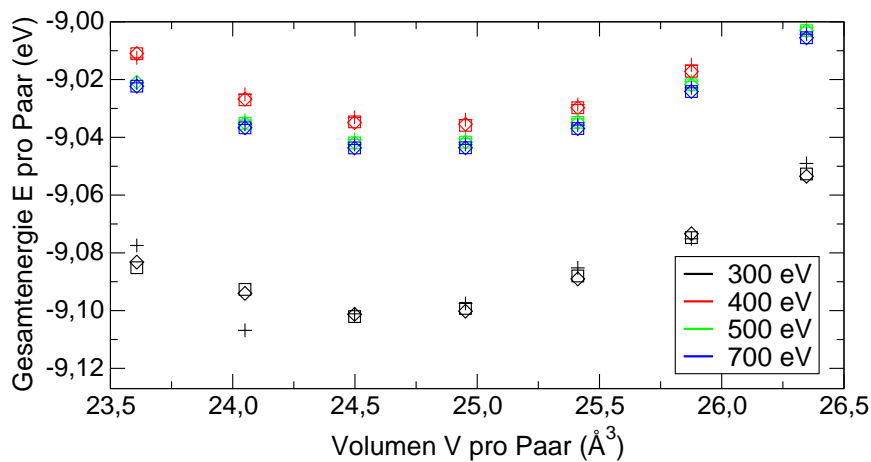


Abbildung 3.2.: Abhängigkeit der Gesamtenergie  $E$  vom Zellvolumen  $V$  (jeweils pro Paar) für ZnO (Wurtzit); für jedes  $E_{\text{cutoff}}$  sind Werte für drei  $\mathbf{k}$ -Meshes eingezeichnet: Symbol für  $12 \times 12 \times 8$ :  $\diamond$ , für  $12 \times 12 \times 7$ :  $\square$  und für  $6 \times 6 \times 4$ :  $+$

begonnen, die dann stückweise verringert wurden. Dabei änderten sich ab einem gewissen Volumen die Ionenpositionen so stark, dass danach keine Wurtzit-Struktur mehr vorlag, sondern der Kristall in eine BN-Struktur übergegangen war. Dies ist auch anhand der Punkte auf den entsprechenden Kurven in Abbildung 3.3(a) erkennbar. Einzig und allein aufgrund dieses Effekts wurde die BN-Struktur mit in die Rechnungen einbezogen.

### 3.4. Gleichgewicht: Kristallstrukturen und Kohäsionsenergien

Zunächst wurden für das jeweilige Material und die verschiedenen Strukturen die  $E(V)$ -Kurven bestimmt, und in Abbildung 3.3 dargestellt. Daraus ist für jedes Material zunächst die im Gleichgewicht energetisch bevorzugte Atomanordnung erkennbar. Für MgO und CdO ist das jeweils das NaCl-Gitter, für ZnO die Wurtzit-Struktur. Diese Resultate decken sich sowohl mit experimentellen Ergebnissen [54, 55] als auch mit den Ergebnissen anderer Rechnungen. Übereinstimmung besteht auch mit den Vorhersagen Zungers [51].

Für alle drei Oxide fällt auf, wie dicht die ZnS- und die Wurtzit-Kurven beieinander liegen. Der

Phase	Gitter-Parameter (Å bzw. dimensionslos)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	Kohäsionsenergie $E_{\text{coh}}$ (eV pro Paar)	Quelle
NaCl	$a_0 =$ 4,254	148,6	4,3	10,17	Exp. [54] Theor. [57]
	4,212	–	–	10,26 [56]	
	4,247	169,1	3,3	10,05	
CsCl	$a_0 =$ 2,661	140,3	4,1	8,67	Theor. [57]
	2,656	152,6	3,4	8,54	
ZnS	$a_0 =$ 4,614	115,2	4,1	9,96	
Wurtzit	$a =$ $c =$ $u =$ 3,322    5,136    0,3916	116,9	2,7	10,02	Theor. [58]
	3,169    5,175    0,3750	137	–	10,85	
<i>h</i> -MgO	$a =$ $c =$ $u =$ 3,523    4,236    0,5002	124,8	4,3	10,09	Theor. [58]
	3,426    4,112    0,5000	148	–	11,09	
NiAs	$a =$ $c =$ 2,959    5,159	142,7	4,1	9,86	

Tabelle 3.6.: Grundzustandseigenschaften der verschiedenen Kristall-Strukturen von MgO

energetische Unterschied ist sehr gering, jedoch wird die Wurtzit-Struktur bevorzugt. Im Falle von CdO liegen die Energien  $E_0$  von NaCl- und Wurtzit-Struktur ebenfalls dicht beieinander.

Für die kubischen Kristalle ergibt sich aus  $V_0$  aus dem Murnaghan-Fit der  $E(V)$ -Kurven (Abbildung 3.3) sofort die Gleichgewichtsgitterkonstante  $a_0$ . Auch die Ionenpositionen verändern sich aus Symmetriegründen bei möglichen Relaxationen der 2-Atom-Zellen nicht. Bei den hexagonalen Kristallen gibt es als zusätzlichen Parameter neben der  $a$ -Gitterkonstante die  $c$ -Gitterkonstante, beide sind unabhängig voneinander zu optimieren. Dies geschah hier, indem in einer getrennten Rechnung das Zellvolumen fixiert blieb, die Zellform und die Ionenpositionen jedoch relaxiert wurden. Auf diese Weise wurde neben  $a$  und  $c$  noch der interne Parameter  $u$ , der die Verschiebung von Anionen- und Kationengitter gegeneinander beschreibt, für die hexagonalen Strukturen optimiert. Alle so bestimmten Strukturparameter sind in den Tabellen 3.6, 3.7 und 3.8 zusammengefasst. Im Falle der NiAs-Struktur veränderte sich  $u$  nicht von seinem idealen Wert von  $u=0,25$ , deswegen taucht der Wert nicht in Tabelle 3.6 auf.

Der Vergleich dieser Gitterparameter mit anderen theoretischen Ergebnissen bzw. experimentellen Werten zeigt in allen Fällen sehr gute Übereinstimmung, mit Abweichungen lediglich im niedrigen Prozentbereich. Zumindest für die Grundzustandsstrukturen existieren für alle drei Oxide experimentelle Resultate. Es fällt auf, dass trotz der deutlich höheren Anzahl an Elektronen vergleichbare Gitterkonstanten in ZnO um etwa 1% kleiner (Wurtzit) bzw. größer (NaCl) – insgesamt also vergleichbar, mit denen in MgO sind. Ein Vergleich von CdO und ZnO zeigt deutlich größere Unterschiede. Der Grund dafür ist eine schwächere Abschirmung des Kernpotentials durch die  $d$ -Elektronen, da diese (verglichen mit den  $s$ -Zuständen) deutlich weniger lokalisiert sind. MgO hat keine  $d$ -Elektronen, aber es fehlen auch die entsprechenden Protonen im Kern, was effektiv „totaler Abschirmung“ entspricht. Deswegen werden die Gitterkonstanten von MgO zu ZnO nicht wesentlich größer, trotz der höheren Elektronenanzahl [64].

Weiterhin sind in Abbildung 3.3 auch mögliche Hochdruckphasen erkennbar, die Phasenübergänge werden im nächsten Abschnitt untersucht. Im Falle von ZnO ist die NaCl- und im Falle von CdO die CsCl-Struktur jeweils als Hochdruckphase experimentell bestätigt worden. Für ZnO – nur dafür wurde die Gitterkonstante auch unter Druck gemessen – zeigt auch die Hochdruck-Gitterkonstante

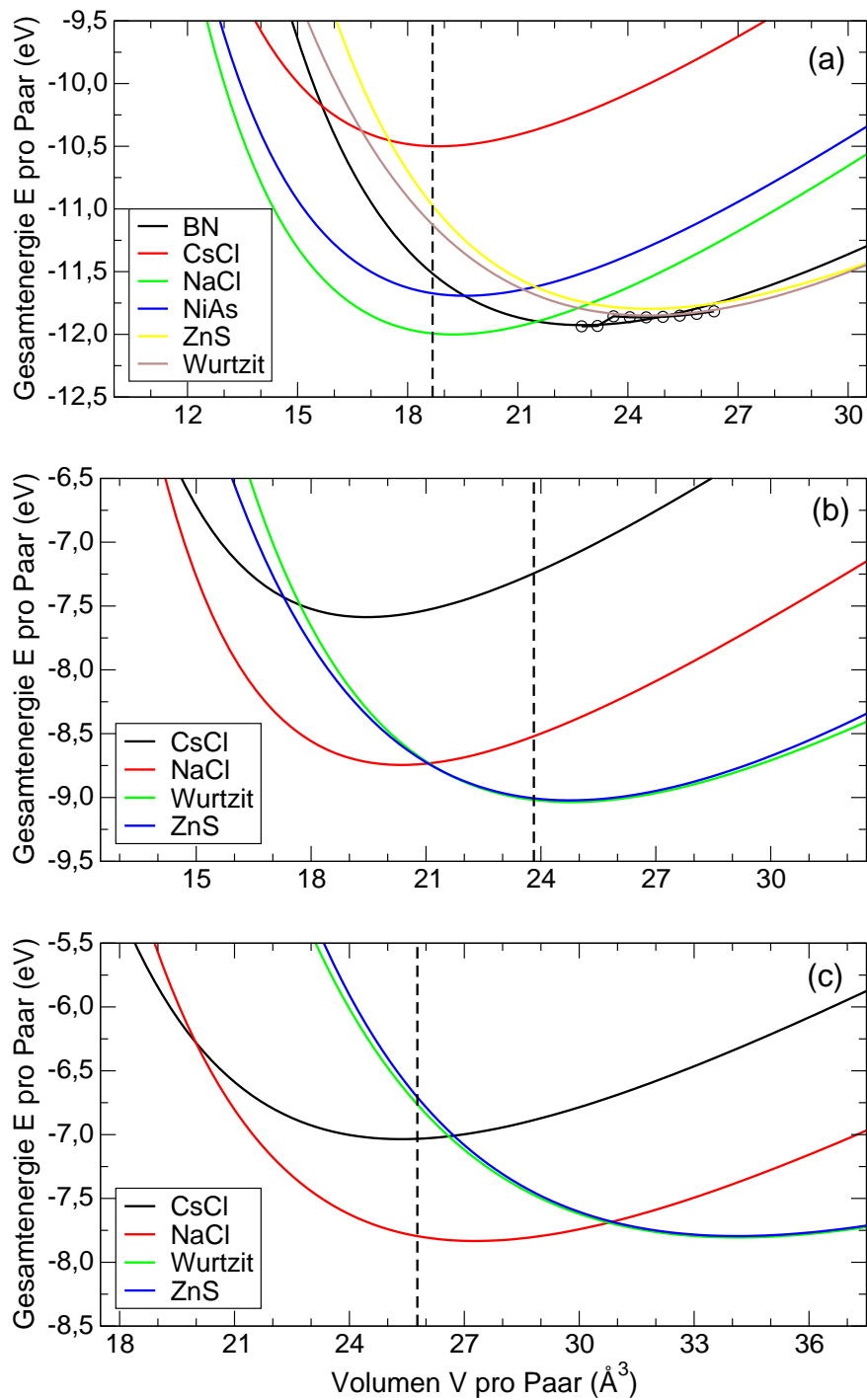


Abbildung 3.3.: Abhängigkeit der Gesamtenergie  $E$  vom Volumen  $V$  (jeweils pro Paar) für MgO (a), ZnO (b) und CdO (c) in verschiedenen Kristallstrukturen; experimentelle Vergleichswerte für die Volumina sind als gestrichelte, senkrechte Linie markiert und stammen aus [54] für MgO bzw. [55] für ZnO und CdO;

Phase	Gitter-Parameter (Å bzw. dimensionslos)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	Kohäsionsenergie $E_{\text{coh}}$ (eV pro Paar)	Quelle
NaCl	$a_0 =$ 4,334	167,8	5,3	6,91	Exp. [59] Theor. [57]
	4,275	194	4,8	–	
	4,345	172,7	3,7	7,46	
CsCl	$a_0 =$ 2,690	162,4	4,7	5,76	Theor. [57]
	2,705	156,9	3,8	6,33	
ZnS	$a_0 =$ 4,627	131,6	3,3	7,19	Theor. [57]
	4,633	135,3	3,7	7,68	
Wurtzit	$a =$ $c =$ $u =$ 3,283    5,309    0,3786	131,5	4,2	7,20	Exp. [60] Theor. [57]
	3,258    5,220    0,382	181	4	7,52 [56]	
	3,292    5,292    0,3802	133,7	3,8	7,69	

Tabelle 3.7.: Grundzustandseigenschaften der verschiedenen Kristall-Strukturen von ZnO

gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Bei der Berechnung der Kohäsionsenergien ist darauf zu achten, dass von der aus dem Fit berechneten Energie  $E_0$  noch die atomaren (ggf. spinpolarisierten) Gesamtenergien  $E^{\text{at}}$  abzuziehen sind. Bei der Erzeugung der PP für die verschiedenen Atome wird ein bestimmter Referenzzustand des Atoms angenommen, der kugelsymmetrisch gewählt wird. Die Kugelsymmetrie ist für Rechnungen in Kristallen günstiger. Die Energie dieses Zustands wird als Nullpunkt gewählt, jedoch muss der Referenzzustand nicht identisch mit dem atomaren Grundzustand sein. Bei Sauerstoff im (spinpolarisierten) Grundzustand ist die Kugelsymmetrie beispielsweise gestört, deswegen beträgt die spinpolarisierte atomare Gesamtenergie  $E_{\text{O}}^{\text{at}} = -1,830$  eV. Bei den anderen Atomen verschwindet im Rahmen der numerischen Genauigkeit die Abweichung von Referenzzustand:  $E_{\text{Mg}}^{\text{at}} = -0,001$  eV,  $E_{\text{Zn}}^{\text{at}} = -0,003$  eV und  $E_{\text{Cd}}^{\text{at}} = -0,005$  eV. Die Kohäsionsenergien in den Tabellen 3.6, 3.7 und 3.8 ergeben sich damit nach:

$$E_{\text{coh}} = - \left( E_0 - \sum_i E_i^{\text{at}} \right) \quad (3.2)$$

Die experimentellen Werte der Kohäsionsenergien sind als Verdampfungswärme (*heat of vaporization*) bzw. Atomisierungsenergie (*heat of atomization*) aus [56] entnommen.

Wie in Teil D von Abschnitt 2.4.5 bereits erwähnt, neigt das hier verwendete GGA-XC-Funktional zu einer leichten Unterschätzung der Bindung, was eine mögliche Erklärung zu großer Atomabstände und zu geringer Kompressionsmoduli sein kann. Die in dieser Arbeit überschätzte *pd*-Abstoßung (siehe Abschnitt 4.2.2) begünstigt diesen Effekt zusätzlich [64]. Die Abweichungen der Gitterkonstanten sind mit ca. 2% gering, die Kohäsionsenergien zeigen größere Abweichungen von maximal 7%. Generell können experimentelle Bedingungen, wie beispielsweise die Qualität der verwendeten Proben als Ursachen für solche Abweichungen nicht ausgeschlossen werden.

### 3.5. Hydrostatischer Druck: Phasenübergänge und Kristallstrukturen

Aus Abbildung 3.3 können auch eventuelle Hochdruckphasen abgelesen und die Übergangsdrukke sowie die dazugehörigen Übergangsvolumina bestimmt werden. Bei der *common tangent construction* wird dazu an die zwei Kurven der am Übergang beteiligten Phasen eine gemeinsame Tangente

Phase	Gitter-Parameter (Å bzw. dimensionslos)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	Kohäsionsenergie $E_{\text{coh}}$ (eV pro Paar)	Quelle
NaCl	$a_0 =$ 4,779	130,5	5,0	6,00	Exp. [61] Theor. [62]
	4,696	148	4	6,40 [56]	
	4,770	130	4,1	5,30	
CsCl	$a_0 =$ 2,938	129,6	4,9	5,20	Exp. [63] Theor. [62]
	–	169	4,7	–	
	2,94	114	4,7	4,47	
ZnS	$a_0 =$ 5,148	93,9	5,0	5,96	Theor. [62]
	5,150	82	3,0	5,18	
Wurtzit	$a =$ $c =$ $u =$ 3,678    5,825    0,3849	92,7	4,7	5,97	Theor. [62]
	3,660    5,856    0,3500	86	4,5	5,30	

Tabelle 3.8.: Grundzustandseigenschaften der verschiedenen Kristall-Strukturen von CdO

gelegt. Zur numerischen Bestimmung der Drücke und Volumina soll hier jedoch ein anderer Weg gegangen werden: Die Minimierung der Enthalpie. In beiden Fällen wird der Darstellung in [65] gefolgt.

### 3.5.1. Konstruktion der gemeinsamen Tangente

Existiert eine gemeinsame Tangente an zwei der  $E(V)$ -Kurven, so folgt aus thermodynamischen Überlegungen, dass deren negativer Anstieg gleich dem Druck an den Berührungspunkten entspricht, da die negative Ableitung der freien Energie nach dem Volumen der Druck ist (siehe [65]):

$$-\frac{\partial F}{\partial V} \approx -\frac{\partial E}{\partial V} = p \quad (3.3)$$

Für niedrige Temperaturen kann statt der freien auch die innere Energie verwendet werden, diese wird hier mit der elektronischen Gesamtenergie gleichgesetzt. Die Existenz einer solchen Tangente besagt also, dass *beide* Phasen bei dem entsprechenden Druck vorliegen – dies ist nur beim Übergangsdruck  $p_t$  der Fall. Aus den Berührungspunkten sind auch die Übergangsvolumina ablesbar, welche sich von den Gleichgewichtsvolumina unterscheiden. Damit überhaupt eine gemeinsame Tangente existiert, müssen sich die Übergangsvolumina unterscheiden, d.h. ein Volumensprung auftreten. Es können deswegen nur Phasenübergänge erster Ordnung gefunden werden. In dieser Arbeit wurde mit Hilfe dieser Methode lediglich ein Überblick über mögliche Phasenübergänge verschafft und der Druck abgeschätzt, die eigentliche Charakterisierung geschah durch Berechnung der Enthalpien.

### 3.5.2. Minimierung der Enthalpie

Bei gegebener Temperatur  $T$  und gegebenem Druck  $p$  ist die Gibbsche (freie) Enthalpie  $G$  mit

$$G = U + pV - TS \quad (3.4)$$

das das System beschreibende thermodynamische Potential. Hier soll eine Beschränkung auf niedrige Temperaturen erfolgen, sodass der letzte Term in (3.4) vernachlässigbar ist, und deswegen auch die Enthalpie verwendet werden kann:

$$G \approx H = U + pV \quad (3.5)$$

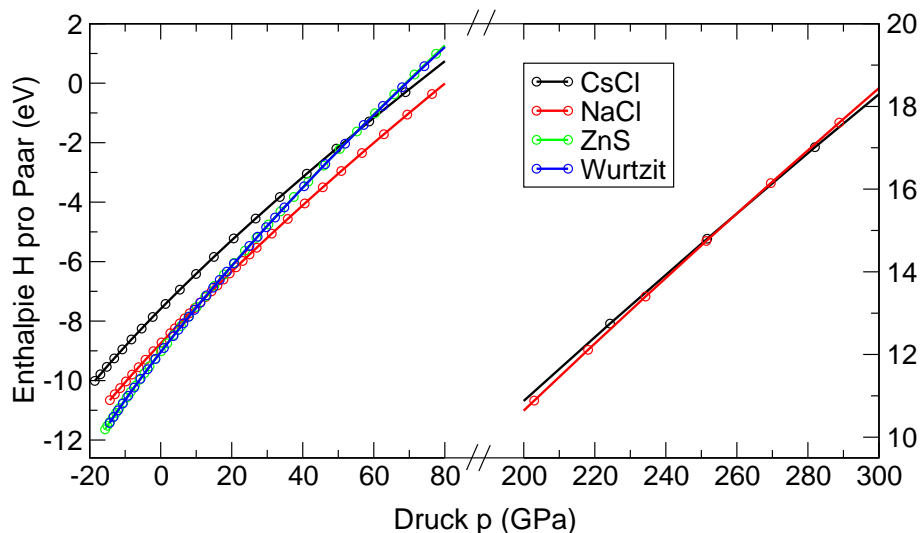


Abbildung 3.4.: Enthalpie  $H$  als Funktion des Drucks  $p$  für verschiedene ZnO-Strukturen

Es wird nur der elektronische Beitrag zur inneren Energie berücksichtigt, damit wird aus (3.5):

$$H \approx E + pV \quad (3.6)$$

Dabei ist  $E$  die elektronische Gesamtenergie der Zelle. Die Kristallstruktur ist nun nur am Gleichgewichtsvolumen spannungsfrei, bei kleineren Volumina ist sie komprimiert. Die dazu notwendigen bzw. dabei auftretenden Drücke werden von VASP als Spur des Spannungstensors berechnet und ausgegeben. Dabei ist zu bemerken, dass die Zahlenwerte der Drücke ein schlechteres Konvergenzverhalten bezüglich der Vollständigkeit der Ebene-Wellen-Basis (also  $E_{\text{cutoff}}$ ) zeigen. Um dem zu begegnen wurde für alle Druckberechnungen  $E_{\text{cutoff}}$  auf 700 eV erhöht. Explizite Konvergenztests wurden nicht durchgeführt, jedoch wurde zumindest sichergestellt, dass bei den gewählten 700 eV der ausgegebene Druck nahe des Gleichgewichtsvolumens ca. 0 kBar war.

Mit den berechneten Drücken, dem zugehörigen Volumen und der Gesamtenergie kann nach (3.6) die Enthalpie für verschiedene Phasen berechnet werden. Am Punkt des Phasenübergangs erster Ordnung schneiden sich die entsprechenden beiden Enthalpie-Kurven, und die Phase, die die Enthalpie minimiert, ist für gegebenen Druck stabil. Mit dieser Methode ist es auch möglich, Phasenübergänge zweiter Ordnung zu finden: In dem Fall berühren sich zwei Enthalpie-Kurven und es schneiden sich die Kurven der Ableitungen nach dem Druck. In dieser Arbeit traten solche Übergänge nicht auf.

In Abbildung 3.4 ist für die verschiedenen ZnO-Strukturen die Enthalpie als Funktion des hydrostatischen Drucks dargestellt. Daraus und aus analogen Darstellungen für MgO und CdO wurden für alle drei Oxide Phasenübergänge und Übergangsdruücke gefunden, diese sind in Tabelle 3.9 zusammengestellt. Ein Vergleich mit experimentellen Resultaten zeigt eine größere Abweichung beim Übergang von Wurtzit  $\rightarrow$  NaCl für ZnO, die Experimente deuten eher auf einen niedrigeren Druck hin. Auch andere theoretische Ergebnisse liefern niedrigere Werte (siehe Tabelle 3.9). Besser hingegen ist die Übereinstimmung für den Übergang NaCl  $\rightarrow$  CsCl von ZnO, jedoch kann hier nur mit dem Ergebnis einer anderen Rechnung verglichen werden (siehe Tabelle 3.9). MgO geht nur bei extrem hohen Drücken von der NaCl- in die CsCl-Struktur über – ein Resultat, welches sich ebenfalls mit dem einer anderen Rechnung deckt. Der gleiche Übergang tritt für CdO schon bei einem deutlich niedrigeren Druck auf, hier liegt hervorragende Übereinstimmung sowohl mit anderen Rechnungen als auch mit dem Experiment vor.

Material	Phasenübergang	$p_t$ (GPa)	$p_t$ (GPa), Theorie	$p_t$ (GPa), Experiment
MgO	NaCl $\rightarrow$ CsCl	508,2	509 [66]	–
ZnO	Wurtzit $\rightarrow$ NaCl	11,8	9,32 [57]	9,1 [67]
	NaCl $\rightarrow$ CsCl	261,0	256 [57]	–
CdO	NaCl $\rightarrow$ CsCl	85,0	89 [61]	90 [63]

Tabelle 3.9.: Phasenübergänge und Übergangsdrücke für MgO, ZnO und CdO

MgO (Wurtzit)			CdO (NaCl)	
$a$ (Å)	$c$ (Å)	$u$	$a$ (Å)	$c$ (Å)
3,283	5,201	0,3856	4,643	8,512

Tabelle 3.10.: Gitterparameter der energetisch bevorzugten, biaxial verspannten MgO- und CdO-Strukturen

### 3.6. Verspannung: MgO und CdO auf ZnO

Für verschiedene Anwendungen, z.B. in der optischen Industrie, werden Heterostrukturen aus Materialien mit verschiedenen Energie-Gaps benötigt. Dazu müssen die verschiedenen Oxide aufeinander aufgewachsen werden können. Günstig sind dafür möglichst ähnliche Gitterkonstanten von Substrat und aufzuwachsendem Material (Reaktand). Da hochwertige ZnO-Substrate relativ kostengünstig kommerziell verfügbar sind, soll in dieser Arbeit die Möglichkeit des Wachstums von MgO und CdO auf ZnO-Wurtzit-Substraten untersucht werden. Dabei wird MgO in der BN-, NaCl- und Wurtzit-Struktur untersucht, und CdO in der Wurtzit-, NaCl- und ZnS-Struktur.

Im Falle der Wurtzit-Struktur ist es leicht möglich, die biaxial verspannte Struktur zu untersuchen: Der Kation-Kation-Abstand des Reaktanden wird auf den Wert  $a=3,283$  Å des Zn-Zn-Abstandes des Wurtzit Substrates gesetzt. Im Anschluss werden die  $c$ -Gitterkonstante sowie die Ionenpositionen für verschiedene Zellvolumina relaxiert und jeweils die Gesamtenergie berechnet. Da  $c$  relaxiert wird, ist die Struktur in der zu  $c$  senkrechten Ebene biaxial verspannt. Für die beiden betrachteten kubischen Gitter (NaCl, ZnS) gilt es, jeweils die Ebene zu finden, welche der Wurtzit-Grundfläche am ähnlichsten ist, und dann ist die entsprechende hexagonale Modifikation der Zelle zu untersuchen. Hier wird von einer [0001]/[111]-Grenzfläche ausgegangen. Die zu relaxierende Richtung im kubischen Fall liegt also entlang der [111]-Richtung. Es wurde hier nicht die tatsächliche Grenzfläche gerechnet, sondern lediglich die deformierten Strukturen für MgO bzw. CdO. Das Resultat sind wiederum  $E(V)$ -Kurven, welche in Abbildung 3.5 dargestellt sind. Darin ist zu erkennen, dass bei der gewählten  $a$ -Gitterkonstante für MgO die Wurtzit-Struktur und für CdO die NaCl-Struktur bevorzugt würde. Außerdem können – ebenfalls durch Fits an die Murnaghan-Zustandsgleichung – aus den Kurven in Abbildung 3.5 die (nicht fixierten) Gitterparameter der verspannten Strukturen bestimmt werden. Diese sind für die bevorzugte Struktur von MgO und CdO in Tabelle 3.10 angegeben.

Diese Ergebnisse sagen noch nichts darüber aus, ob das Wachsen der Heterostrukturen wirklich möglich ist. Bestimmend dafür ist unter anderem der sogenannte *relative Misfit*, der angibt, wie stark die Gitterkonstante der auf die ZnO-Gitterkonstante angepassten Struktur von der jeweiligen Gleichgewichtsgitterkonstante abweicht. Dazu wird aus dem Kation-Kation-Abstand der unverspannten Struktur  $d_0$  und dem Kation-Kation-Abstand in ZnO (Wurtzit), welcher  $a_{\text{ZnO}}$  entspricht, nach

$$m = \frac{d_0 - a_{\text{ZnO}}}{a_{\text{ZnO}}} \quad (3.7)$$

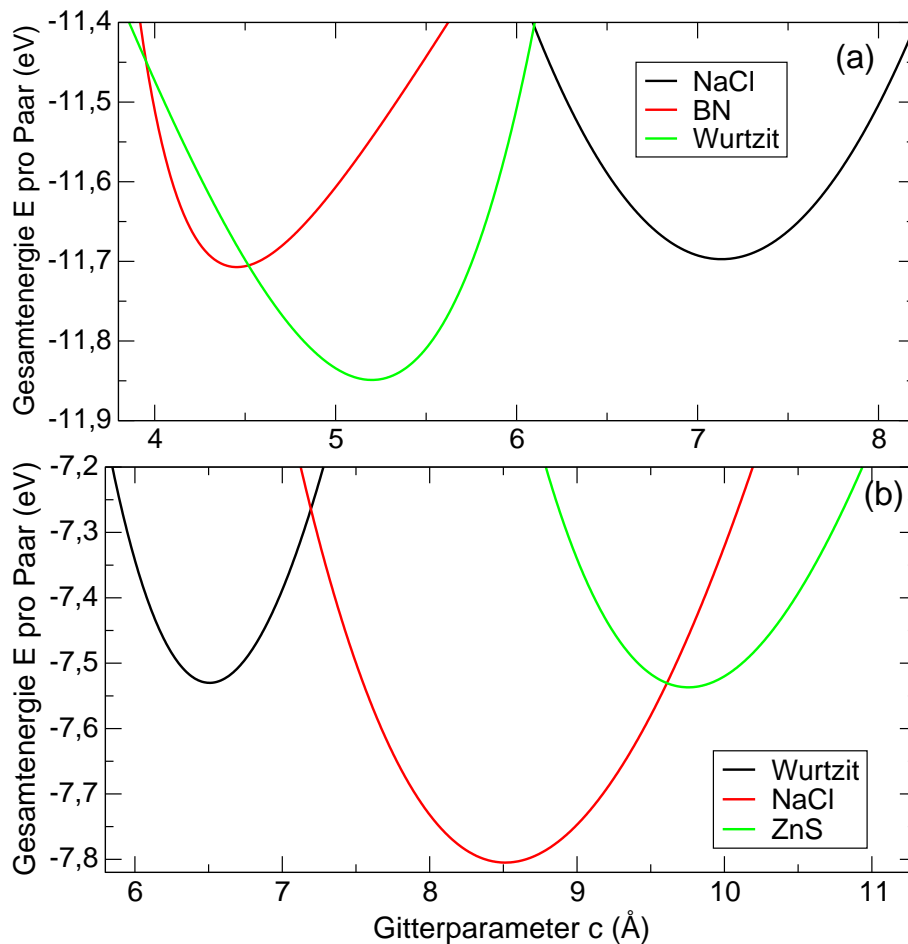


Abbildung 3.5.: Gesamtenergie der biaxial verspannten Strukturen für MgO (a) und CdO (b)

der relative Misfit  $m$  bestimmt. Damit ein Material auf einem anderen aufgewachsen werden kann, sollte der Misfit unter  $\approx 4\%$  liegen. In Tabelle 3.11 sind die Misfits für die untersuchten Strukturen zusammengestellt. Erkennbar ist, dass MgO in Wurtzit-Struktur einen relativ geringen Misfit von 1,2% aufweist, sodass das Aufwachsen wahrscheinlich möglich ist. Im Falle von CdO in NaCl-Struktur ist der Misfit mit knapp 3% ebenfalls noch nicht sehr gross, dennoch ist das Wachsen der CdO-Schicht dadurch bereits erschwert. In allen anderen Fällen sind die Gitterkonstanten zu unterschiedlich, sodass ein pseudomorphes Aufwachsen unmöglich sein dürfte.

Kristallstruktur	relativer Misfit $m$	Kristallstruktur	relativer Misfit $m$
MgO (BN)	0,073	CdO (Wurtzit)	0,120
MgO (Wurtzit)	0,012	CdO (ZnS)	0,109
MgO (NaCl)	0,084	CdO (NaCl)	0,029

Tabelle 3.11.: Gitter-Misfits für alle untersuchten verspannten MgO- und CdO-Kristallstrukturen



## 4. Elektronische und optische Eigenschaften auf Einteilchenniveau

Eine Darstellung der KS-Eigenwerte als Funktion von  $\mathbf{k}$  ist ein erster Schritt, um Bandstrukturen und die sich daraus ergebenden Zustandsdichten zu untersuchen. Bevor dies in Abschnitt 4.2 für die untersuchten Oxide in verschiedenen Kristallstrukturen geschieht, werden zuvor in 4.1 erneut verschiedene Konvergenzbetrachtungen durchgeführt. Es schließt sich in 4.3 noch eine Untersuchung der dielektrischen Funktionen  $\epsilon(\omega)$  der drei Oxide an – ebenfalls für verschiedene Kristallstrukturen.

### 4.1. Konvergenz II: Anpassung weiterer Parameter

Zur Darstellung der Bandstrukturen erfolgt eine Berechnung der KS-Eigenwerte für die gewünschten  $\mathbf{k}$ -Punkte ausgehend von einer gut konvergierten Grundzustandsladungsdichte. Für die Erzeugung der Zustandsdichten ist ein dichteres  $\mathbf{k}$ -Mesh gewählt worden, um Konvergenz zu erreichen. In Abbildung 4.1 wird der Einfluss des  $\mathbf{k}$ -Meshs auf die Zustandsdichte von MgO in NaCl-Struktur untersucht – er ist eher gering. Da konvergierte  $\mathbf{k}$ -Meshs numerisch nicht zu anspruchsvoll sind, können sie hier ohne weiteres verwendet werden. Für die Berechnung der DOS kam zur Interpolation die von Blöchl verbesserte [68] Tetraeder-Methode [69] zur Anwendung. Der Parameter NEDOS in Abbildung 4.1 gibt die Anzahl der Energien an, an denen die Zustandsdichte berechnet wird. Er steuert also das Sampling der DOS und beeinflusst damit natürlich die Qualität der Darstellung. Abbildung 4.1 begründet die Verwendung eines  $20 \times 20 \times 20$ -Meshs für die kubischen Strukturen, und analoge Untersuchungen führten auf ein  $30 \times 30 \times 18$ -Mesh für die hexagonalen Kristalle. Für die Berechnung der optischen Spektren wurden diese Werte nochmals erhöht. In Abbildung 4.2 ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion von ZnO (Wurtzit) dargestellt. Davon ausgehend kommen bei den Berechnungen der Spektren für die kubischen Kristalle  $40 \times 40 \times 40$ - $\mathbf{k}$ -Meshs und für die hexagonalen Kristalle  $50 \times 50 \times 31$ - $\mathbf{k}$ -Meshs zum Einsatz. Durch Symmetriereduktion verringert sich diese Anzahl noch beträchtlich. Eine solche Reduktion ist auch bei der Berechnung der dielektrischen Funktion gerechtfertigt, wenn, wie in dieser Arbeit, lediglich das Mittel über äquiva-

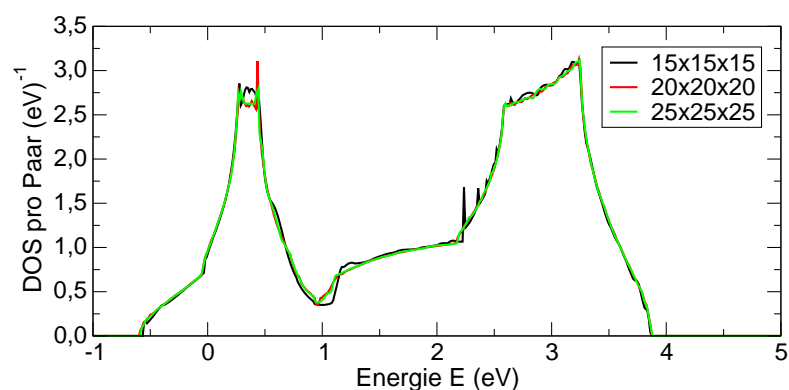


Abbildung 4.1.: Konvergenzbetrachtungen der Zustandsdichte von MgO (NaCl) bezüglich des verwendeten  $\mathbf{k}$ -Meshs (NEDOS=10000)

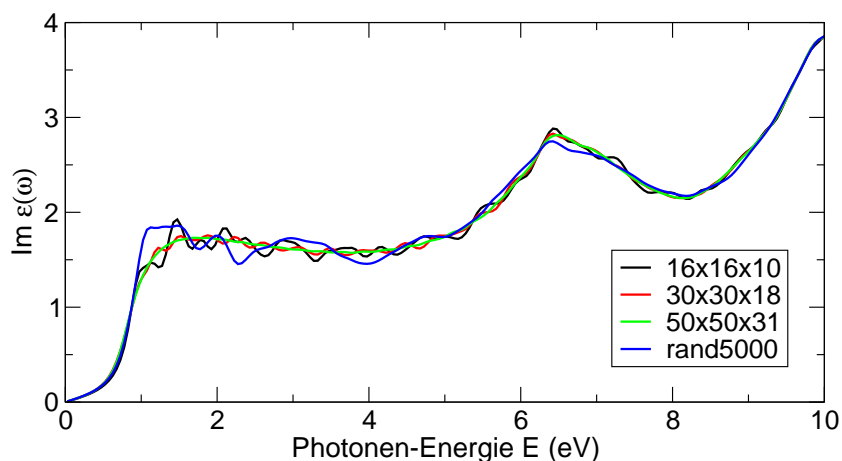


Abbildung 4.2.: Konvergenzbetrachtung bezüglich des  $\mathbf{k}$ -Meshes: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von ZnO in Wurtzit-Struktur in der Näherung unabhängiger KS-Teilchen

lente Komponenten des dielektrischen Tensors berechnet werden soll. In Abbildung 4.2 bezeichnet „rand5000“ ein Mesh aus 5000 zufällig in der BZ verteilten  $\mathbf{k}$ -Punkten, dabei wurden jedoch die Gewichte nicht in Abhängigkeit vom jeweiligen  $\mathbf{k}$ -Punkt-Volumen gewählt. Zufällige Meshs verhindern die bei MP-Meshes möglicherweise auftretende Überbetonung von Hochsymmetriepunkten. Zu einer solchen kann es bei zu wenigen  $\mathbf{k}$ -Punkten kommen, da ein regelmäßiges MP-Mesh viele Hochsymmetriepunkte enthalten kann, an denen möglicherweise Entartungen vorliegen, die sonst nicht auftreten würden. Da die BZ nur mit den Mesh-Punkten gesampelt wird, repräsentiert jeder Punkt das gleiche Teilvolumen der BZ. Ein Hochsymmetriepunkt kann aufgrund solcher Entartungen jedoch ein „schlechter Repräsentant“ sein, da er zu einer Überbewertung der Entartungen führt. An Entartungsstellen kommt es nämlich zu einer Überschätzung der DOS, einerseits wegen der Entartung und weil diese Stellen gleichzeitig kritische Punkte sind. Deswegen führen Meshs mit vielen Hochsymmetriepunkten zu dielektrischen Funktionen, die zahlreiche Peaks enthalten, die nur durch die übergewichteten Entartungen auftreten. Die Verwendung von zufälligen Meshs kann dem entgegenwirken.

Wird nicht nur über den irreduziblen Anteil der BZ (siehe (2.142)) summiert, sondern alle Mesh-Punkte berücksichtigt, ist eine Verschiebung des Meshs sinnvoll. Diese sollte um einen konstanten Vektor erfolgen, der nicht entlang einer Richtung hoher Symmetrie liegt. Ohne eine solche Verschiebung ist die Zahl symmetrieäquivalenter  $\mathbf{k}$ -Punkte groß. Diese steuern keine zusätzliche Information bei, benötigen aber dennoch die volle Rechenzeit. Durch die Verschiebung des Meshs gibt es weniger – im Idealfall keine – solcher äquivalenten Punkte mehr.

Für die Berechnung der dielektrischen Funktion werden Übergänge von Valenz- in Leitungsbänder betrachtet. Entsprechend ist es notwendig, eine genügend große Zahl Leitungsbänder in die Rechnung einzubeziehen, um auch höherenergetische Übergänge zu erfassen. Damit wird der höherenergetische Teil des Spektrums besser beschrieben. Da Realteil und Imaginärteil der dielektrischen Funktion über die Kramers-Kronig-Relation

$$\Re\{\varepsilon(\omega)\} = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\Omega \cdot \Im\{\varepsilon(\Omega)\}}{\Omega^2 - \omega^2} \quad (4.1)$$

verbunden sind, beeinflusst der höherenergetische Teil des Imaginärteils den niederenergetischen Teil des Realteils. Diese Tatsache und der Einfluss der Anzahl unbesetzter Bänder ist in Abbildung 4.3 für CdO (NaCl) dargestellt. Für alle Rechnungen wurden für die kubischen Strukturen insgesamt 36 und für die hexagonalen Kristalle 72 Bänder verwendet. Dies ist wiederum ausreichend, um von Konvergenz zu sprechen, und stellt ebenfalls kein numerisches Problem dar.

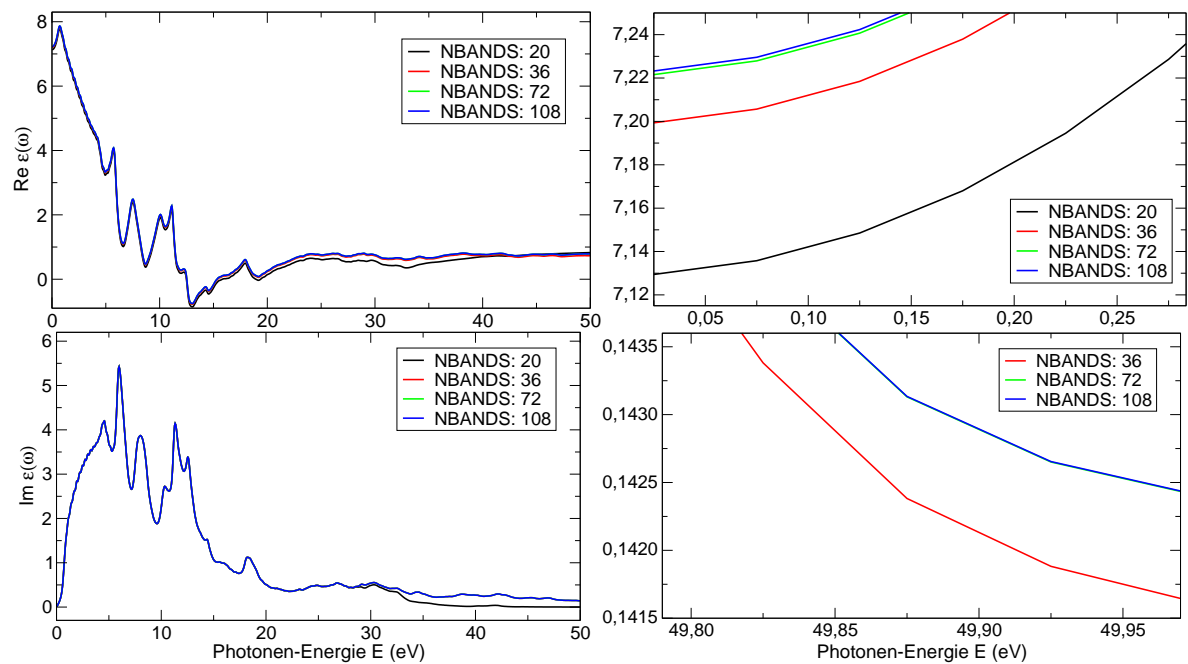


Abbildung 4.3.: Konvergenzbetrachtung bezüglich der Anzahl der betrachteten Bänder (NBANDS): Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von CdO (NaCl)

## 4.2. Elektronische Eigenschaften: Bandstrukturen und Zustandsdichten

### 4.2.1. MgO

Bandstruktur und Zustandsdichte von MgO ist in Abbildung 4.4 für vier verschiedene Kristallstrukturen dargestellt. Eine solche Darstellung geschieht immer entlang von Verbindungslinien bestimmter Hochsymmetriepunkte in der BZ. So können die Bandstrukturen gut verglichen und symmetriebedingte Entartungen untersucht werden. In dieser, wie in allen Bandstruktur-Abbildungen, ist der Energienullpunkt auf das Valenzbandmaximum (VBM) gesetzt. Gut erkennbar ist die große Gap-Energie, die MgO zu einem Isolator bzw. *Wide-Gap*-Halbleiter macht. Außer bei der CsCl-Struktur handelt es sich jeweils um direkte Gaps am  $\Gamma$ -Punkt der BZ. In der Gleichgewichtsstruktur (NaCl) ist die Leitungsbandunterkante ein  $\Gamma_{1c}$ -Zustand und das VBM ist vom Typ  $\Gamma_{15v}$ . Die Bandlücken sind für alle vier Kristallstrukturen relativ ähnlich, Unterschiede können z.B. mit unterschiedlichen Gitterkonstanten begründet werden. Symmetriebedingt wird für die CsCl-Struktur ein indirektes Gap zwischen  $\Gamma$  und  $M$  gefunden.

Auch der atomare Ursprung der Bänder ist in den vier dargestellten Fällen sehr ähnlich. Die drei mit Bindungsenergien von ca. 40 eV energetisch am tiefsten gelegenen Bänder (in Abbildung 4.4 nicht dargestellt) stammen von  $Mg2p$ -Zuständen und sind aufgrund ihrer starken Lokalisierung annähernd dispersionslos. Dann folgt ein  $O2s$ -Band mit ungefähr 15–18 eV Bindungsenergie, welches ebenfalls nur schwache Dispersion aufweist und deswegen zu deutlichen Peaks in der Zustandsdichte führt. Die drei Bänder die das VBM bilden, stammen von atomaren  $O2p$ -Zuständen ab. Sie liegen im Bereich bis ca. 5 eV unterhalb des VBM. Die untersten Leitungsbandzustände sind auf atomare  $Mg3s$ -Zustände zurückzuführen. Diese relativ klare Klassifizierung ist aufgrund des stark ionischen Charakters der Bindung und der deshalb vergleichsweise schwachen Hybridisierung der Zustände möglich.

Die Zustandsdichten von Wurtzit- und ZnS-Struktur zeigen deutliche Peaks in der Nähe des VBM,

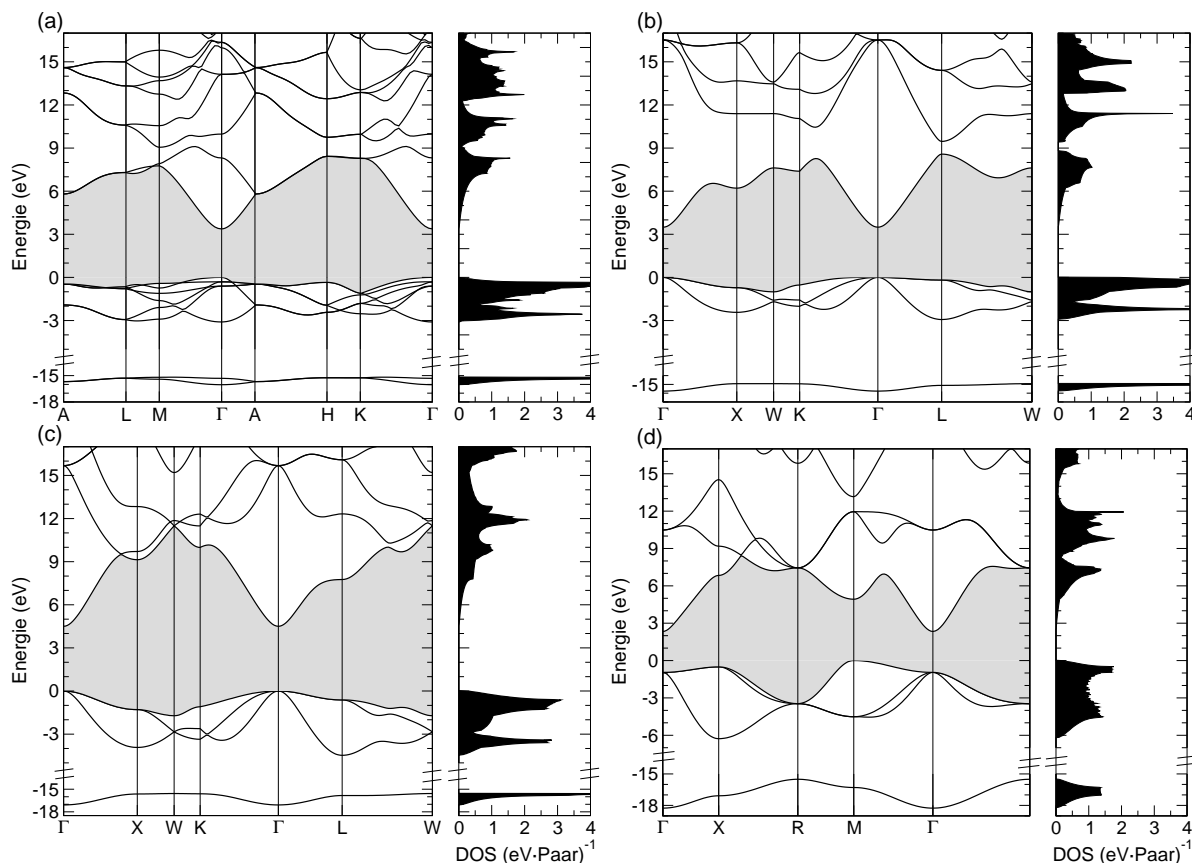


Abbildung 4.4.: Bandstrukturen und Zustandsdichten verschiedener MgO-Kristallstrukturen: (a) Wurtzit, (b) ZnS, (c) NaCl und (d) CsCl

die für die NaCl- und CsCl-Struktur nicht auftreten. In den Bandstrukturen ist entsprechend zu erkennen, dass für Wurtzit- und ZnS-Struktur die Banddispersion deutlich geringer ist.

Ein Vergleich der berechneten Bandlückenenergie von 4,50 eV mit einem experimentellen Wert von 7,8 eV [70] zeigt besonders deutlich die Unterschätzung der Bandlücke bei Verwendung der LDA/GGA-KS-Eigenwerte [37]. Eine vergleichbare theoretische Arbeit [71] berichtet einen Wert von 4,61 eV, was gut mit dem in dieser Arbeit berechneten Wert übereinstimmt. Der Grund für diese Unterschätzung ist, dass der eigentliche Anregungsaspekt von Bandstrukturen in den KS-Eigenwerten nicht enthalten ist. Experimentell erfolgt die Untersuchung durch Anregung eines Elektrons in höhere Energieniveaus bzw. Absorption von Elektronen in freie Niveaus, die anderen Elektronen im System bleiben davon nicht unbeeinflusst. Die diese Prozesse beschreibenden *Quasiteilchenenergien*, die die „Antwort“ des Elektronensystems auf die Anregung eines Elektrons oder Lochs enthalten, sind *nicht* mit den KS-Eigenwerten zu identifizieren (siehe [37]). Dennoch ist oft zumindest eine qualitative Ähnlichkeit beispielsweise der Bandstrukturen zu erkennen, sodass die KS-Eigenwerte zumindest als Ausgangspunkt dienen können.

#### 4.2.2. ZnO

In Abbildung 4.5 sind Bandstrukturen und Zustandsdichten für ZnO dargestellt. Für jede Kristallstruktur gibt es jeweils zwei Abbildungen für den direkten Vergleich: links das Resultat mit und rechts ohne Zn3d-Elektronen. Bei Betrachtung der Darstellungen ohne *d*-Valenzelektronen sind einige Ähnlichkeiten zu den Bandstrukturen und Zustandsdichten von MgO zu erkennen. Die ener-

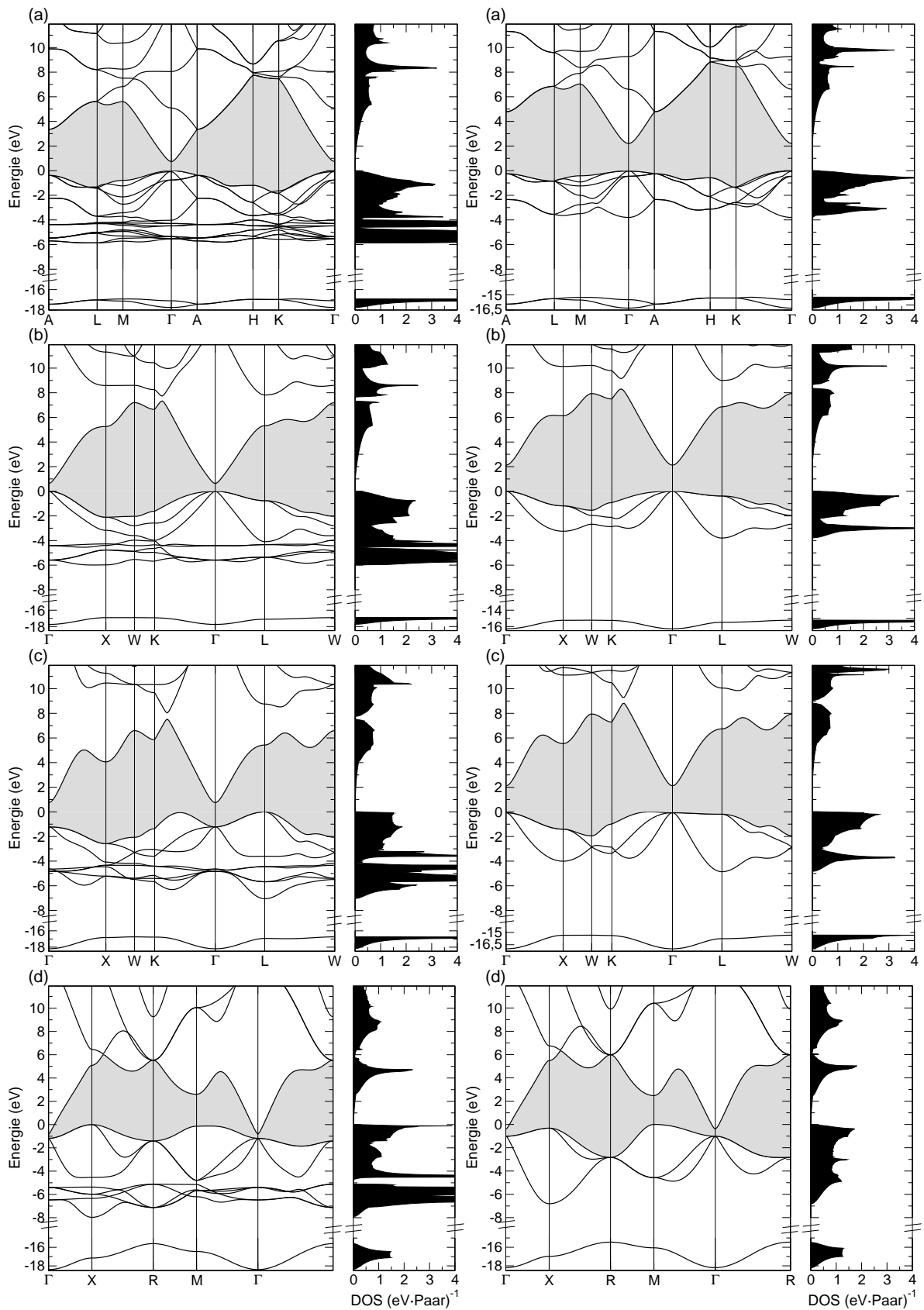


Abbildung 4.5.: Bandstrukturen und Zustandsdichten verschiedener ZnO-Kristallstrukturen bei Behandlung der  $d$ -Elektronen als Valenz-Elektronen (links) bzw. Rumpfelektronen (rechts): (a) Wurtzite, (b) ZnS, (c) NaCl und (d) CsCl

getisch tiefsten Bänder sind nun die O2s-Bänder, ebenfalls im Bereich von 15–18,5 eV unterhalb des VBM. Die Valenzbandoberkante wird auch in den ZnO-Kristallen von Zuständen gebildet, die – energetisch im Bereich bis ungefähr 4 eV (für die CsCl-Struktur sogar 7 eV) unterhalb des VBM liegend – vorwiegend O2p-Charakter aufweisen. Die Leitungsbandunterkante ist von atomaren Zn4s-Zuständen abgeleitet. Im linken Teil von Abbildung 4.5 fallen natürlich sofort die zusätzlichen Bänder auf (zwei Gruppen am  $\Gamma$ -Punkt der Wurtzit-Struktur), die überwiegend auf die Zn3d-Zustände zurückgeführt werden können. Diese liegen energetisch sehr dicht an den O2p-Zuständen, deswegen ist eine klare Einteilung in *p*- oder *d*-artig nicht immer möglich: Insbesondere (aber nicht nur) am VBM sind sie hybridisiert und weisen sowohl *p*- als auch *d*-Charakter auf. Energetisch liegen die *d*-Bänder im Bereich von 4–6 eV unterhalb des VBM, die Dispersion ist vergleichsweise gering, was sich in Form von deutlichen Peaks in der DOS bemerkbar macht. Die Bandlücke in der Wurtzit-Gleichgewichtsstruktur mit  $E_g=0,73$  eV wird von den Zuständen  $\Gamma_{1c}$  und  $\Gamma_{6v}$  gebildet. Der Wert ist in guter Übereinstimmung mit einer anderen LDA-Rechnung in [72], die einen Wert von 0,93 eV liefert.

Verschiedene Analogien von rechtem und linkem Teil von Abbildung 4.5 sind deutlich: Bänder gleichen Charakters liegen in ähnlichen Energiebereichen und auch der Verlauf der Bandstrukturen ist sehr ähnlich. Ein Unterschied fällt aber ebenfalls sofort auf: Die Bandlückenenergien bei den Rechnungen ohne *d*-Elektronen sind deutlich größer. Der Wert für die Wurtzit-Gleichgewichtsstruktur liegt in diesem Falle bei 2,20 eV, in guter Übereinstimmung mit den 2,11 eV einer vergleichbaren DFT-LDA-Rechnung in [73]. Erneut zeigt der Vergleich mit dem experimentellen Wert von 3,44 eV [74] aber, dass sowohl bei Berücksichtigung als auch bei Vernachlässigung der *d*-Elektronen das Gap deutlich unterschätzt wird, was zumindest für die Rechnung ohne *d*-Elektronen analog zu MgO diskutiert werden kann. Beim direkten Vergleich von Bandstrukturen (gut erkennbar am *L*-Punkt für NaCl- und *X*-Punkt der CsCl-Struktur) und DOS ist ein weiterer Unterschied erkennbar: die Dispersion der O2p-Bänder ist mit *d*-Elektronen geringer als ohne, was sich natürlich auch in den Zustandsdichten bemerkbar macht. Beide Effekte, die Differenz des Gaps aus der Rechnung mit und ohne *d*-Elektronen und die veränderte Dispersion können mit der sogenannten *pd*-Abstoßung begründet werden [64]. Dieser Name bezeichnet den physikalischen Effekt, dass zwei hybridisierende Niveaus im wesentlichen auf einen „bindenden“ und einen „anti-bindenden“ Zustand führen, zwischen beiden ist eine Energie-Lücke. Bei der aufgrund der engen Lage der *p*- und *d*-artigen Zustände auftretenden Hybridisierung kommt es zu diesem Effekt und die *p*-Niveaus werden zu höheren Energien – also näher an die von der Abstoßung unbeeinflussten Leitungsbänder – „verschoben“. Dadurch wird die Bandlücke zusätzlich verringert, ausgehend vom ohnehin schon zu geringen Wert der Rechnung ohne *d*-Elektronen. Wie bereits erwähnt, ist dies ein physikalischer, also real existierender Effekt. Das Problem ist, dass er in dieser Arbeit überschätzt wird. Der Grund dafür ist, dass die berechneten energetischen Positionen der *d*-Elektronen mit –4 eV bis –6 eV deutlich höher als die experimentell bestimmten Positionen (z.B. [75, 76]) von 7–9 eV unterhalb des VBM sind. Damit liegen die *d*-Bänder zu nahe an den *p*-Niveaus und die *pd*-Abstoßung wird überschätzt.

Ein weiteres Ergebnis kann mit der *pd*-Abstoßung begründet werden: Wie in den Teilen (c) von Abbildung 4.5 erkennbar, ist die Tatsache, dass ZnO in NaCl-Struktur ein indirekter Halbleiter ist, ebenfalls auf die *d*-Elektronen zurückzuführen. Am  $\Gamma$ -Punkt in der BZ ist die *pd*-Abstoßung, genauer gesagt die Hybridisierung von *p* und *d*, aus Symmetriegründen verboten [64] – die oberen Valenzbänder sind an  $\Gamma$  reine *p*-Bänder. An Punkten daneben gilt das nicht, insbesondere nicht auf den Verbindungsstrecken zum *K*- bzw. *L*-Punkt, wo die *pd*-Abstoßung zu berücksichtigen ist. Das hat die beiden auftretenden Maxima der Valenzbänder zur Folge und es kommt zu indirekten Gaps.

#### 4.2.3. CdO

Für CdO sind Bandstrukturen und Zustandsdichten in Abbildung 4.6 ebenfalls für Rechnungen mit und ohne *d*-Elektronen dargestellt. Die Ähnlichkeiten zu den ZnO-Ergebnissen sind erkennbar: Auch

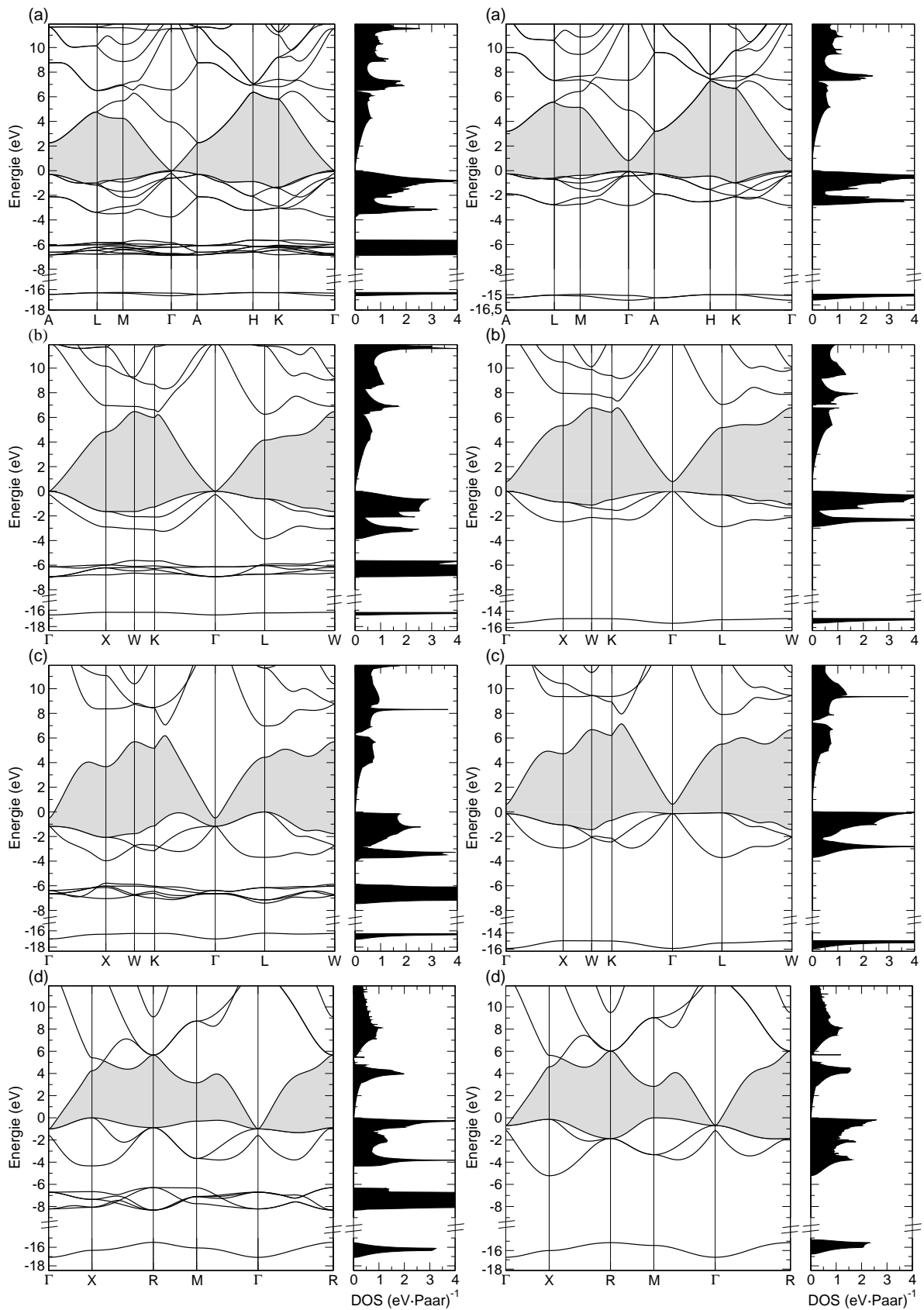


Abbildung 4.6.: Bandstrukturen und Zustandsdichten verschiedener CdO-Kristallstrukturen bei Behandlung der  $d$ -Elektronen als Valenz-Elektronen (links) bzw. Rumpfelektronen (rechts): (a) Wurtzite, (b) ZnS, (c) NaCl und (d) CsCl

in CdO liegen die  $O2s$ -Niveaus am tiefsten, d.h. ungefähr 15,5–17 eV unterhalb des VBM, und erneut bilden  $O2p$ -Zustände die oberen Valenzbänder. Diese erstrecken sich bis ungefähr  $-4$  eV. Die  $Cd4d$ -Elektronen liegen 6,4 eV bzw. 6,6 eV unterhalb der Kante, sind jedoch deutlicher von den  $p$ -Bändern getrennt, da letztere eine geringere Dispersion zeigen. Die energetischen  $d$ -Positionen sind, verglichen mit experimentellen Werten von ca. 9–13 eV unterhalb des VBM (siehe [77, 78]), ebenfalls zu hoch und so wird auch für CdO die  $pd$ -Abstoßung überschätzt.  $Cd5s$ -Zuständen bilden das ausgeprägte Leitungsbandminimum. Beim CdO wird das direkte Energie-Gap am  $\Gamma$ -Punkt mit  $E_g = 0,66$  eV in der NaCl-Gleichgewichtsstruktur von den gleichen Zuständen wie bei MgO gebildet, das indirekte Gap zwischen einem Zustand auf der  $K$ - $\Gamma$ -Verbindungsline und dem  $\Gamma_{1c}$ -Zustand ist mit  $E_g = -0,51$  eV sogar negativ. Zusammen mit der überschätzten  $pd$ -Abstoßung sagt die Rechnung CdO als Halbmetall voraus, dies stimmt nicht mit dem Experiment überein. Beide Gap-Energien liegen niedriger als die 1,61 eV (direkt) bzw. 0,39 eV (indirekt) der Rechnung in [77], was möglicherweise auf die dort verwendete Basis aus Gauss-Orbitalen zurückzuführen ist. Die Rechnung ohne  $d$ -Elektronen liefert Gaps von 0,75 eV (direkt) bzw. 0,61 eV (indirekt). Die experimentellen Gap-Energien von 2,28 eV (direkt) bzw. 0,84 eV (indirekt) liegen natürlich über den berechneten Werten, aber die Tatsache, dass CdO in NaCl-Struktur ein indirekter Halbleiter ist, steht im Einklang mit experimentellen Resultaten [77].

### 4.3. Optische Eigenschaften: Die dielektrische Funktion

#### 4.3.1. MgO

Für die hexagonalen Kristallgitter hat der dielektrische Tensor zwei verschiedene Komponenten:  $\epsilon_{xx}(\omega) = \epsilon_{yy}(\omega)$  entspricht der ordentlichen Richtung (*ordinary*) mit  $\mathbf{q} \parallel c$  und  $\epsilon_{zz}(\omega)$  entspricht der außerordentlichen Richtung (*extraordinary*) mit  $\mathbf{q} \perp c$ . Der Wert des Realteils für verschwindende Frequenz  $\omega$  bzw. Energie  $E$  entspricht der elektronischen dielektrischen Konstante  $\epsilon_\infty$ :

$$\epsilon_\infty = \Re \{ \epsilon(0) \} \tag{4.2}$$

Diese sind in Tabelle 4.1 für die Gleichgewichtsstrukturen der drei Oxide zusammen mit experimentellen Werten aufgeführt. Für MgO ist die Übereinstimmung akzeptabel, die Abweichung hat verschiedene Ursachen. Bei einer Vergrößerung des Gaps tritt eine Blauverschiebung des Imaginärteils der dielektrischen Funktion auf. Diese bewirkt wegen der Kramers-Kronig-Relation (4.1) und der verbleibenden  $1/\Omega$ -Abhängigkeit unter dem Integral in (4.2) eine Reduzierung von  $\epsilon_\infty$ . Demzufolge würde eine Berücksichtigung von  $GW$ -Korrekturen die dielektrische Konstante verringern, jedoch möglicherweise zu stark. Die Berücksichtigung von exzitonen Effekten hätte mehr spektrales Gewicht an der Absorptionskante zur Folge, was zu vernünftigen dielektrischen Konstanten führen sollte. Insgesamt ist also die Vernachlässigung von Vielteilcheneffekten der Grund für die Überschätzung von  $\epsilon_\infty$  in den Einteilchenspektren.

	MgO	ZnO	CdO
$\epsilon_\infty$	3,16	5,25	7,20
$\epsilon_\infty$ (Exp.)	2,94 [79]	$\perp c$ : 3,70 [80] $\parallel c$ : 3,75 [80]	5,30 [79] 5,40 [81]

Tabelle 4.1.: Berechnete und experimentelle Werte der dielektrischen Konstanten

In Abbildung 4.7 sind für drei verschiedene Kristallstrukturen von MgO Realteil und Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  dargestellt. Genauer betrachtet werden nun jeweils die Imaginärteile. Besonders der Bereich, beginnend an der Absorptionskante bis hin zum ersten Peak A bei ungefähr 4 eV über der Kante, ähnelt sich in allen drei Fällen stark. Auch die Unterschiede zwischen ordentlicher und außerordentlicher Richtung für Wurtzit sind in diesem Bereich minimal. Es fällt auf, dass die Kante bei der NaCl-Struktur etwas blauverschoben ist, was qualitativ gut zur etwa 1 eV größeren Bandlücke dieser Struktur passt. Nach Peak A sind Ähnlichkeiten zwischen ordentlicher



Richtung von Wurtzit- und ZnS-Struktur erkennbar, was auf die bereits erwähnte Ähnlichkeit der Atomgitter zurückzuführen ist, im Detail sind die dielektrischen Funktionen natürlich unterschiedlich. Allen drei Kristallstrukturen gemein ist noch ein weiterer mehr oder weniger ausgeprägter Peak B im Bereich von 14–15 eV. Ab Peak B hin zu höheren Energien ist auch die Übereinstimmung zwischen ordentlicher und außerordentlicher Richtung bei der Wurtzit-Struktur größer als im Bereich zwischen Peak A und Peak B. Interessanterweise tritt bei der NaCl-Struktur noch ein Peak C bei ungefähr 11 eV auf, welcher in ähnlicher Form auch bei Wurtzit – dort jedoch nur für die außerordentliche Richtung – zu finden ist.

#### 4.3.2. ZnO

Realteil und Imaginärteil der dielektrischen Funktion verschiedener ZnO-Kristallstrukturen sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Wie schon die Bandstrukturen wird auch die dielektrische Funktion ohne und mit  $d$ -Elektronen gezeigt, um deren Einfluss detailliert untersuchen zu können. Die dielektrische Konstante von ZnO (Wurtzit) ist mit in Tabelle 4.1 aufgeführt. Der Vergleich mit dem Experiment zeigt, dass der gemessene Werte niedriger liegt, als die Rechnungen mit  $d$ -Elektronen voraussagen. Die Übereinstimmung der Rechnungen ohne  $d$ -Elektronen ist besser, da das Gap näher am experimentellen Wert liegt – darauf wurde bereits bei MgO eingegangen.

Auch für ZnO soll lediglich der Imaginärteil der dielektrischen Funktion diskutiert werden. Ein Vergleich der Resultate ohne  $d$ -Elektronen zeigt insgesamt ein ziemlich ähnliches Bild: Die Kante liegt stets bei ungefähr 2 eV, passend zum berechneten Gap. Dann folgt einem etwas stärkeren Anstieg ein relativ schwacher Anstieg bis hin zum Peak A. Im Anschluss daran folgen verschiedene Peaks, wobei sich ordentliche und außerordentliche Richtung bei der Wurtzit-Struktur wenig unterscheiden. Die Peak-Positionen sind auch beim Vergleich der verschiedenen Kristallstrukturen ähnlich.

Der Vergleich der Rechnungen mit  $d$ -Elektronen zeigt im wesentlichen Ähnlichkeiten zwischen Wurtzit- und ZnS-Struktur. Die Kante setzt in beiden Fällen eher ein als bei der NaCl-Struktur, was mit dem relativ großen, direkten Gap an  $\Gamma$  für ZnO (NaCl) begründet werden kann. Danach ist der erste Anstieg steiler und mündet in ein Maximum, dem sich eine ausgedehnte Plateau-Region bis hin zu Energien von ungefähr 5 eV anschließt. Es folgt ein kleinerer Peak und danach weitere Peaks, deren Positionen ähnlich sind. Besonders im Bereich der Kante und bis ca. 5 eV, aber auch insgesamt ähnelt das Spektrum von ZnO (NaCl) mit  $d$ -Elektronen dem ohne  $d$ -Elektronen deutlich mehr, als das bei den anderen Kristall-Strukturen der Fall ist.

Der Vergleich der Rechnungen mit und ohne  $d$ -Elektronen bringt bei Wurtzit- und ZnS-Struktur Unterschiede vor allem im Bereich der Kante zutage, die restlichen Peaks ähneln sich mehr oder weniger. Das Verhalten an der Kante von Wurtzit- und ZnS-Struktur wird also augenscheinlich stark von den  $d$ -Elektronen dominiert. Wie bereits erwähnt, zeigt das VBM in diesen Fällen nennenswerten  $d$ -Charakter, was in der NaCl-Struktur aus Symmetriegründen nicht der Fall ist. Damit ist der Unterschied von Ergebnis mit und ohne  $d$ -Elektronen für die NaCl-Struktur geringer, und das unterschiedliche Verhalten an der NaCl- und Wurtzit-/ZnS-Kante begründet.

#### 4.3.3. CdO

In Abbildung 4.9 sind die dielektrischen Funktionen von CdO für die drei unterschiedlichen Kristallstrukturen dargestellt. Wie bei ZnO wird auch hier zwischen Rechnung mit und ohne  $d$ -Elektronen unterschieden. Die dielektrische Konstante der NaCl-Struktur befindet sich mit in Tabelle 4.1 und ist ebenfalls größer als der experimentelle Wert. Auch im Falle von CdO sollte dies nicht verwundern: Die Rechnung liefert fälschlicherweise ein negatives Gap, und das direkte Gap an  $\Gamma$ , welches relevant für die dielektrische Konstante ist (optisches Limit), wird ebenfalls unterschätzt. Entsprechend ist zwar auch für CdO (NaCl) die dielektrische Konstante zu groß, allerdings ist sie deutlich geringer als für die beiden anderen Kristallstrukturen.

Das Spektrum ähnelt insgesamt stark dem von ZnO: In den Rechnungen mit  $d$ -Elektronen ist ein

starker Anstieg am Anfang des Spektrums zu finden, außer im Falle der NaCl-Struktur, wo wiederum der  $d$ -Charakter des VBM symmetrieverboten ist. Die Kante liegt aufgrund der zu geringen Energie-Gaps sehr dicht bei 0 eV. Am weitesten blauverschoben liegt die Kante bei der NaCl-Struktur, da dies die einzige Struktur mit positivem direkten  $\Gamma$ -Gap ist.

Insgesamt sind wieder die Spektren von ZnS und Wurtzit sehr ähnlich, wobei die Unterschiede zur NaCl-Struktur besonders für die Rechnungen mit  $d$ -Elektronen deutlich werden. Bei den höher-energetischen Peaks sind mehr Gemeinsamkeiten zu erkennen und auch die Unterschiede zwischen beiden Richtungen in Wurtzit sind gering. Entsprechend sollten die  $d$ -Elektronen also eine ähnliche Rolle spielen, wie schon bei ZnO herausgearbeitet.

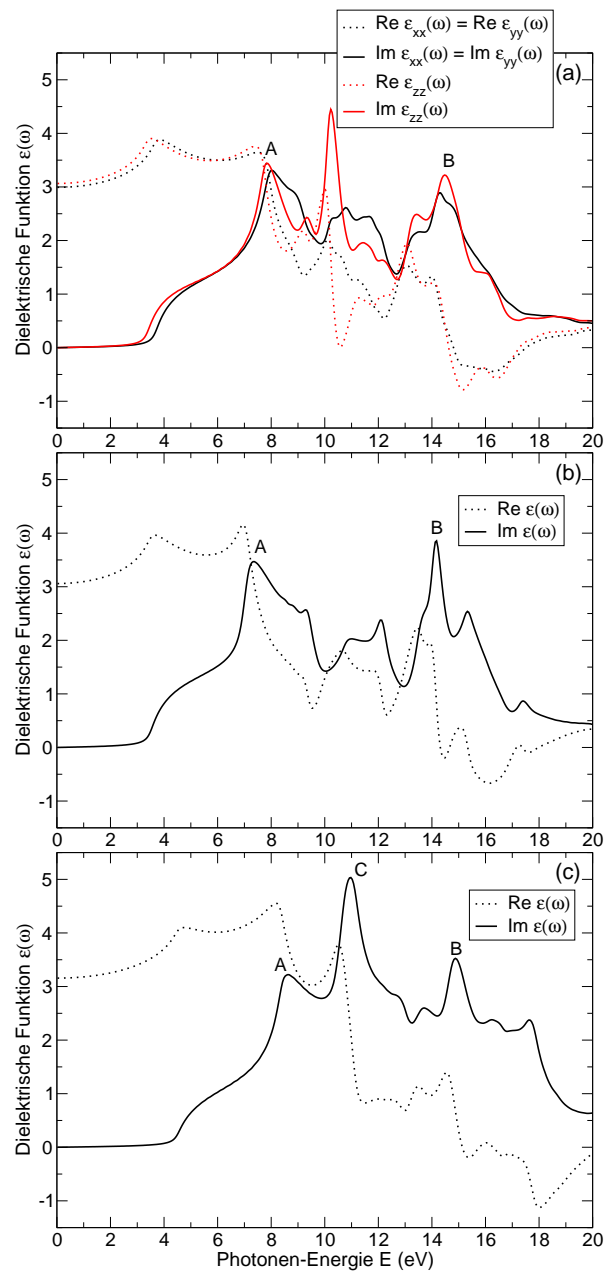


Abbildung 4.7.: Dielektrische Funktion verschiedener MgO-Kristallstrukturen: (a) Wurtzit, (b) ZnS und (c) NaCl

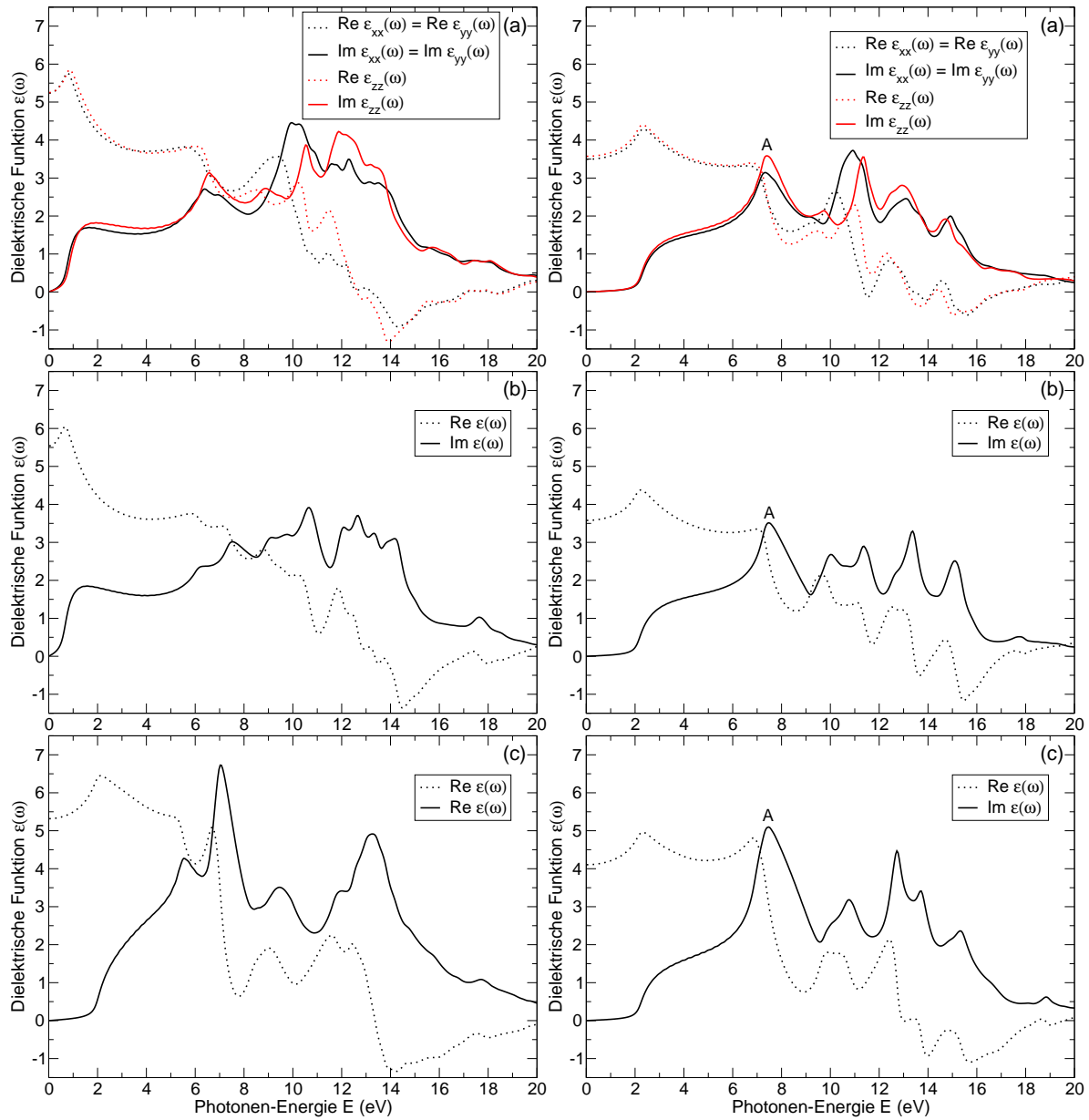


Abbildung 4.8.: Dielektrische Funktion verschiedener ZnO-Kristallstrukturen mit (links) bzw. ohne (rechts)  $d$ -Elektronen: (a) Wurtzit, (b) ZnS und (c) NaCl

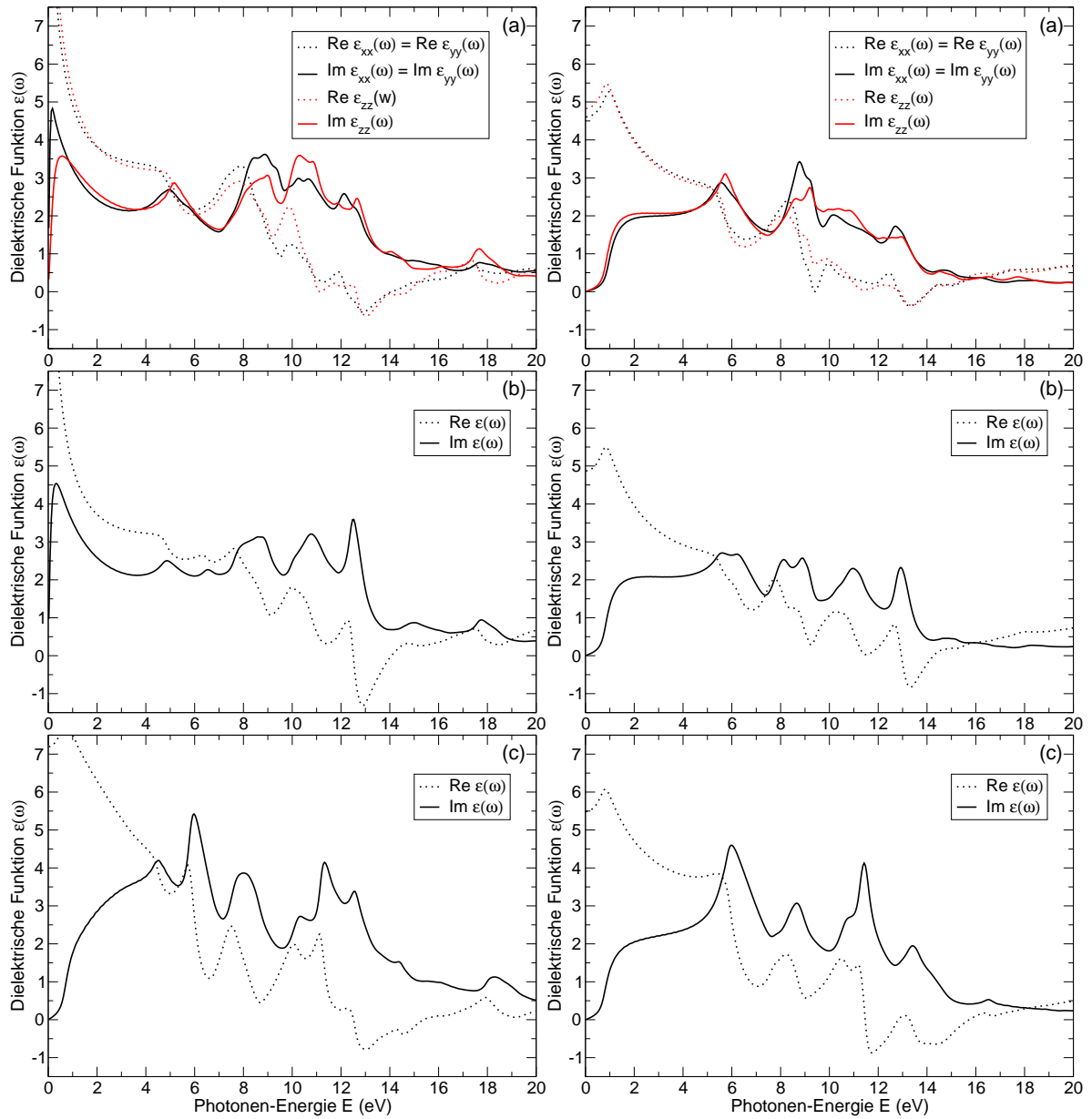


Abbildung 4.9.: Dielektrische Funktion verschiedener CdO-Kristallstrukturen mit (links) bzw. ohne (rechts)  $d$ -Elektronen: (a) Wurtzite, (b) ZnS und (c) NaCl

## 5. Quasiteilchenbandstrukturen und -zustandsdichten

In diesem Kapitel geht es um die Bandstrukturen und Zustandsdichten unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten, d.h. es wird die Selbstenergie  $\Sigma$  in (model-) $G_0W_0$ -Approximation berücksichtigt, wie in Abschnitt 2.7 beschrieben. Dementsprechend sollten auch die Resultate für verschiedene Anregungseigenschaften mit experimentellen Werten vergleichbar sein. Verschiedene, bei den Rechnungen auftretende Probleme werden vermindert, indem die  $d$ -Elektronen nur noch in Form von Rumpfelektronen und die durch sie erzeugte  $pd$ -Abstoßung berücksichtigt werden. Zunächst wird dieses Vorgehen begründet (Abschnitt 5.1) und näher erläutert (Abschnitt 5.2), bevor in 5.3 die Resultate diskutiert werden.

### 5.1. Vereinfachung des Problems: Rechnungen ohne $d$ -Elektronen

Zunächst ist zu sagen, dass die Berechnung der  $GW$ -Korrekturen für die beiden Oxide mit  $d$ -Elektronen merklich aufwändiger ist, als das für  $MgO$  der Fall ist. Insbesondere bei  $ZnO$ , welches aufgrund seiner Wurtzit-Gleichgewichtsstruktur in einer 4-atomigen Zelle gerechnet wird, machen die  $d$ -Elektronen die Rechnungen deutlich komplizierter. In der 4-atomigen Zelle sind insgesamt 36 Elektronen zu berücksichtigen, wenn die  $d$ -Elektronen als Valenzelektronen behandelt werden. Dies reduziert sich auf lediglich 16 Elektronen für die Rechnung ohne  $d$ -Elektronen. Der gesamte rechen-technische Vorteil kommt dadurch zustande, dass einerseits für nicht vorhandene  $d$ -Elektronen auch keine  $GW$ -Korrekturen berechnet werden müssen, und andererseits ihr Einfluss bei der Konstruktion der Green-Funktion fehlt.

Weitere Gründe für die Vernachlässigung werden im Hinblick auf die Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten im optischen Spektrum klar: Zum einen kann wiederum Rechenzeit gespart werden, wenn für die  $\mathbf{k}$ -Punkte, die zur Berechnung des Spektrums verwendet werden, nur  $GW$ -Korrekturen ohne  $d$ -Elektronen berechnet werden müssen. Dazu kommt jedoch noch ein viel wichtigerer Grund. Da die  $d$ -Elektronen im GGA-Ergebnis energetisch zu hoch liegen, werden sie auch beim Aufstellen des Paar-Hamilton-Operators (2.181) berücksichtigt, und vergrößern diesen aufgrund der hohen Zahl an Übergängen erheblich. Dazu kommt, dass nach Verwendung der  $GW$ -Korrekturen diese zahlreichen Übergänge im hier interessierenden Bereich des Spektrums gar keine Rolle mehr spielen. Demgegenüber geht bei einer Vernachlässigung der  $d$ -Elektronen allerdings deren Einfluss aufgrund von Hybridisierung mit den  $p$ -Orbitalen (insbesondere am VBM) verloren.

Diese Gründe sprechen für eine Betrachtung der  $d$ -Elektronen als Rumpfelektronen, zumindest in einem ersten Schritt bei der Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten. Dieser Weg wurde letztlich in dieser Arbeit gewählt. Dennoch wurden zu Beginn zumindest Testrechnungen mit  $d$ -Elektronen durchgeführt, deren Ergebnisse (siehe Tabelle 5.1) nun noch diskutiert werden sollen. Zunächst ist zu erkennen, dass die Rechnung unter Verwendung der Modellfunktion für die dielektrische Funktion bei gleichzeitiger Verwendung von Hartree-Fock-Core-Valenz-Austausch (HFCVXC) vernünftige Werte für Gap und  $d$ -Band-Position liefert. Die darin als Parameter vorkommende dielektrische Konstante wurde auf den Wert aus der GGA-Rechnung gesetzt. Wird auf die Modellfunktion verzichtet und die volle frequenzabhängig dielektrische Funktion (full- $G_0W_0$ ) benutzt, sehen die Resultate sogar schlechter aus. Es ergibt sich kein einheitliches Bild und die Werte für die Bandlücke unterscheiden sich deutlich vom experimentellen Wert. Ein möglicher Grund ist die Berechnung der Quasiteilchenenergien in erster Ordnung Störungstheorie. Zur Berechnung von Erwartungswerten

	model $G_0W_0$ , HFCVXC, $\epsilon_\infty=5,25$	full $G_0W_0$ , LDACVXC	full $G_0W_0$ , HFCVXC
$E_g/\text{eV}$	3,29	2,32 [82]	2,49 [82]
$E_d/\text{eV}$	-8,30	-6,45 [82]	-5,70 [82]

Tabelle 5.1.: Bandlücke  $E_g$  und mittlere Energie der  $d$ -Bänder  $E_d$  aus verschiedenen GW-Rechnungen für ZnO

werden dazu die Matrixelemente des Störoperators mit den ungestörten Wellenfunktionen gebildet. Eine Grundvoraussetzung für sinnvolle Resultate im Rahmen der ersten Ordnung ist, dass sich die ungestörten Wellenfunktionen (hier die GGA-KS-Wellenfunktionen) nicht zu stark von den „wahren“ Wellenfunktionen unterscheiden. Diese Voraussetzung ist aufgrund der überschätzten  $pd$ -Abstoßung und der energetisch zu hohen  $d$ -Bänder nicht erfüllt, die GGA-KS-Wellenfunktionen sind ein schlechter Ausgangspunkt für die störungstheoretische Behandlung. Es könnten aus den KS-Wellenfunktionen Quasiteilchen-Wellenfunktionen konstruiert werden, was aber einen deutlichen rechentechnischen Mehraufwand bedeutet. Weiterhin könnten die Ausgangswellenfunktionen durch Verwendung eines besseren (nichtlokalen) Austausch-Korrelationsfunktional im Rahmen eines verallgemeinerten KS-Schemas (*generalized KS-scheme*) bestimmt werden [83], was aber ebenfalls einen enormen Mehraufwand bedeutet. Insbesondere im Hinblick auf die Berechnung von GW-Korrekturen für die hohe Zahl an  $\mathbf{k}$ -Punkten in den für die Spektren-Berechnung verwendeten Meshs sind diese Ansätze nicht durchzuhalten.

Insgesamt wurde aus den oben genannten Gründen eine Betrachtung der  $d$ -Elektronen als Valenzelektronen bislang nicht weiter verfolgt. Um dennoch die  $pd$ -Abstoßung berücksichtigen zu können, kommt eine *Dreistufen-Prozedur* wie in [84] zum Einsatz, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

## 5.2. Dreistufen-Prozedur: Richtige Berücksichtigung der $pd$ -Abstoßung

Eine Dreistufen-Prozedur wie in [84] dient dazu, die  $pd$ -Abstoßung auch in Rechnungen ohne  $d$ -Elektronen relativ verlässlich zu berücksichtigen. Gleichzeitig wird die erwähnte Überschätzung durch ein Ausrichten der  $d$ -Bänder an experimentellen Werten korrigiert. Dies soll im folgenden kurz umrissen werden:

1. In einem ersten Schritt wird aus den Rechnung mit und ohne  $d$ -Elektronen jeweils an den interessierenden  $\mathbf{k}$ -Punkten die  $pd$ -Abstoßung durch Differenzbildung bestimmt. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass die Abstoßung in der Wurtzit-Struktur am  $A$ -Punkt und in NaCl-Struktur am  $\Gamma$ -Punkt symmetrieverboten ist.
2. Im zweiten Schritt werden die GW-Korrekturen an den interessierenden  $\mathbf{k}$ -Punkten ohne  $d$ -Elektronen berechnet. Dies geht aufgrund der vernachlässigten  $d$ -Elektronen deutlich schneller, außerdem wurde die verwendete Modellfunktion an Halbleiter ohne  $d$ -Elektronen angepasst [85], sodass für ZnO ohne  $d$ -Elektronen auch deren Qualität als gesicherter angesehen werden kann.
3. Im letzten Schritt wird schließlich die  $pd$ -Abstoßung nachträglich zu den berechneten Quasiteilchenkorrekturen dazugerechnet. Dabei wird jedoch die besprochene Überschätzung in GGA reduziert, indem ein Skalierungsfaktor  $\alpha$  eingeführt wird. Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis der  $d$ -Band-Position in GGA zu der im Experiment:

$$\alpha = \frac{E_{d,GGA}}{E_{d,Exp.}}$$

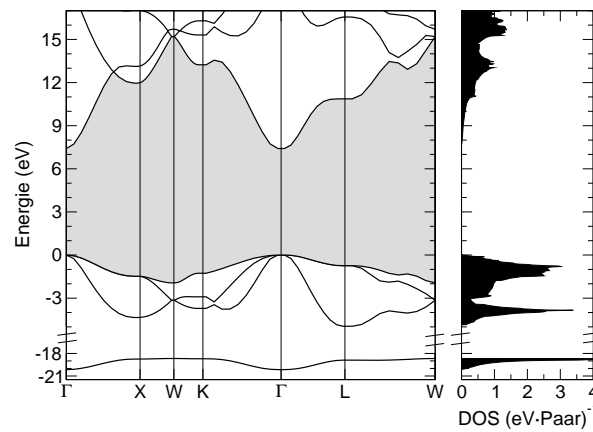


Abbildung 5.1.: Bandstruktur und Zustandsdichte von MgO in NaCl-Struktur unter Berücksichtigung von GW-Korrekturen

Damit ist die  $pd$ -Abstoßung relativ verlässlich berücksichtigt. Die Qualität der Wellenfunktionen im Sinne der Störungstheorie wird dadurch natürlich nicht verbessert. Während die Wellenfunktionen mit  $d$ -Elektronen an energetisch zu hohen  $d$ -Elektronen litten, fehlt in den Rechnungen ohne  $d$ -Elektronen deren Einfluss (z.B. Hybridisierung) komplett. Es besteht dafür die Hoffnung, mit geringem rechentechnischen Aufwand relativ gute Bandstrukturen und Zustandsdichten und damit auch Gap-Energien berechnen zu können. Außerdem besteht die Aussicht auf ein *konvergiertes* Vielteilchen-Spektrum ohne  $d$ -Elektronen.

### 5.3. Resultate: Korrigierte Bandstrukturen und Zustandsdichten

In Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 sind für alle drei Oxide in ihrer jeweiligen Gleichgewichtsstruktur die Bandstrukturen und Zustandsdichten unter Berücksichtigung der GW-Korrekturen, sowie für ZnO und CdO unter zusätzlicher Berücksichtigung der  $pd$ -Abstoßung dargestellt. Die Skalierungsfaktoren für die  $pd$ -Abstoßung ergaben sich dabei wie folgt:

$$\alpha_{\text{ZnO}} = \frac{4,5 \text{ eV}}{8,5 \text{ eV}} \approx 0,53$$

$$\alpha_{\text{CdO}} = \frac{6,5 \text{ eV}}{11 \text{ eV}} \approx 0,6$$

Unter Berücksichtigung der GW-Korrekturen für MgO beträgt das berechnete Gap 7,41 eV, was deutlich näher an den experimentell ermittelten 7,8 eV liegt, als die 4,5 eV aus der GGA-Rechnung. Damit kann also das Gap bis auf eine Genauigkeit von ca. 6% reproduziert werden. Der gesamte Bandverlauf, also sowohl die energetische Lage der jeweiligen Bänder, als auch deren Dispersion stimmt relativ gut mit dem aus [86] überein. Die O2s-Bänder sind mit ungefähr 19–20 eV etwa 2 eV stärker gebunden als im GGA-Fall. Aufgrund der GW-Korrekturen liegen die Leitungsbänder, verglichen mit der GGA-Rechnung, knapp 3 eV höher über den Valenzbändern, was auch auf die bereits angedeutete Gap-Korrektur führt.

Ähnliche Einflüsse sind auch im Falle von ZnO beobachtbar: Die O2s-Bänder sind in etwa 2 eV stärker gebunden als ohne GW-Korrekturen. Ansonsten sind die Leitungsbänder ebenfalls deutlich zu höheren Energien verschoben, dadurch wird das Gap auf 4 eV geöffnet. Weiterhin ist in Abbildung 5.2 deutlich die Auswirkung der  $pd$ -Abstoßung erkennbar, insbesondere durch die Verringerung des Energie-Gaps. Der Einfluss auf den Verlauf der Bänder und die Dispersion im Falle von ZnO ist erkennbar, aber eher gering. Das resultierende direkte Gap am  $\Gamma$ -Punkt ist mit 3,14 eV ebenfalls nicht weit vom experimentellen Wert von 3,44 eV entfernt, die Abweichung liegt unter 10%.



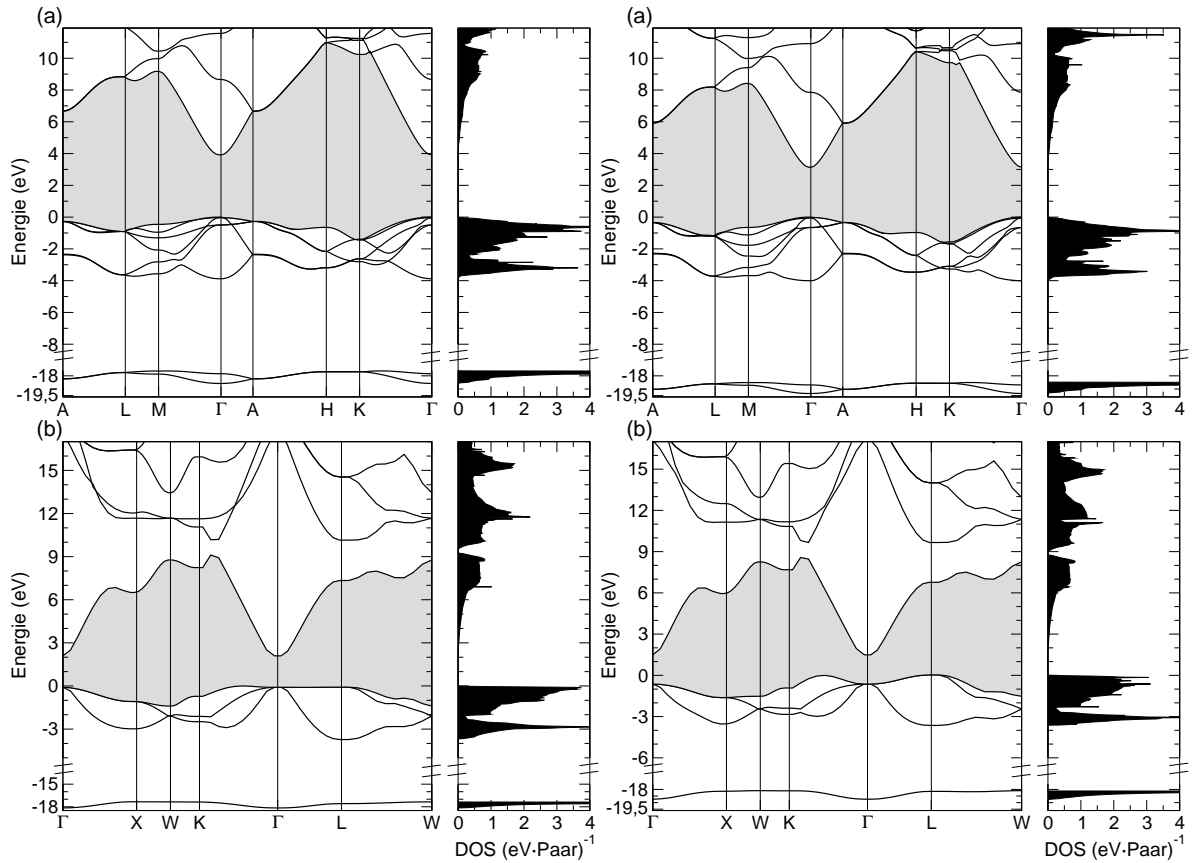


Abbildung 5.2.: Bandstrukturen und Zustandsdichten von (a) ZnO in Wurtzit- und (b) CdO in NaCl-Struktur; links: unter Berücksichtigung von GW-Korrekturen, rechts: unter Berücksichtigung von GW-Korrekturen und  $pd$ -Abstoßung

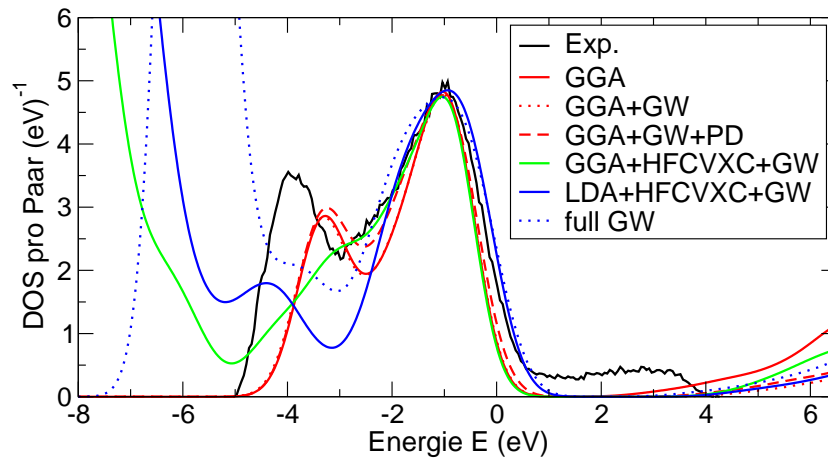


Abbildung 5.3.: Zustandsdichte der O $2p$ -Zustände in ZnO (Wurtzit); schwarz: experimentelles Resultat aus [87], rot: Rechnungen ohne  $d$ -Elektronen, grün: Rechnung mit  $d$ -Elektronen, blau: Rechnungen für die ZnS-Struktur aus [82]

Die Zustandsdichte der  $O2p$ -Zustände in ZnO (Wurtzit) ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Dabei wurde eine starke Verbreiterung der berechneten Zustandsdichten gewählt, um dem experimentellen Resultat nahezukommen. Weiterhin wurden alle Kurven am ersten Peak ausgerichtet und entsprechend in der Höhe skaliert. Aus Abbildung 5.3 ist nun zu erkennen, dass die experimentell gefundene Dispersion der  $O2p$ -Bänder größer ist, als in den Rechnungen ohne  $d$ -Elektronen (rot), der zweite Peak liegt im Experiment etwa 0,5 eV niedriger. Dabei ist der Einfluss von  $GW$ - bzw.  $pd$ -Korrekturen offensichtlich gering. Auch die Rechnung mit  $d$ -Elektronen, HF-Core-Valence-Austausch und model- $G_0W_0$  (grün) liefert kein besseres Resultat, der energetisch tiefere Peak ist nahezu verschwunden. Eine sehr ähnliche Rechnung aber für die ZnS-Struktur von ZnO liefert zwar zwei getrennte Peaks, die Höhenverhältnisse stimmen aber dennoch nicht gut mit dem Experiment überein. Auch eine full- $G_0W_0$ -Rechnung (ebenfalls für die ZnS-Struktur) verbessert die Situation nicht. Gut erkennbar sind in Abbildung 5.3 die stark unterschiedlichen Positionen der  $d$ -Bänder. Dieses Defizit war auch einer der ursprünglichen Gründe, die Rechnungen vorerst ohne  $d$ -Elektronen durchzuführen (Abschnitt 5.1).

Die für MgO und ZnO erwähnten Auswirkungen der  $GW$ -Korrekturen auf Bandstrukturen und Zustandsdichten werden im wesentlichen auch für CdO in NaCl-Struktur beobachtet, die entsprechenden Grafiken befinden sich im letzten Teil von Abbildung 5.2. Wiederum sind die energetisch am tiefsten gelegenen  $O2s$ -Bänder etwas stärker gebunden und die Leitungsbänder sind zu höheren Energien verschoben, wodurch die Gaps geöffnet wurden. Der Einfluss der  $pd$ -Abstoßung ist ebenfalls sofort erkennbar, deutlicher als in den vorherigen beiden Fällen, da auch die Banddispersion merklich beeinflusst ist. Erst durch die Hinzunahme dieser Korrektur wird der indirekte Charakter von CdO in NaCl-Struktur betont. Dieser Einfluss auf den Verlauf der Bänder lässt natürlich auch die Zustandsdichte nicht unverändert, der ausgeprägte Peak an der Valenzbandoberkante wird durch die  $pd$ -Abstoßung etwas abgeschwächt. Das direkte Gap von 2,12 eV am  $\Gamma$ -Punkt (unter Berücksichtigung der  $pd$ - und  $GW$ -Korrekturen) stimmt gut mit dem experimentellen Wert von 2,28 eV überein, wieder liegt die relative Abweichung unter 8%. Für das indirekte Gap gilt dies jedoch nicht. Die Quasiteilchenkorrekturen sind in diesem Falle so gross, dass das Gap mit 1,49 eV größer ist, als der experimentelle Wert von 0,84 eV. Ohne Berücksichtigung der  $pd$ -Abstoßung wäre das Gap jedoch knapp 2,1 eV und der indirekte Charakter des Gaps bei weitem nicht so ausgeprägt (siehe Abbildung 5.2).

Insgesamt werden also mit der Dreistufen-Methode akzeptable Resultate für die Bandstrukturen und Zustandsdichten erzielt.

## 6. Quasi- und Vielteilcheneffekte im optischen Spektrum von ZnO

In diesem Kapitel soll das optische Spektrum von ZnO in Wurtzit-Struktur unter Berücksichtigung sowohl der Quasiteilchenkorrekturen als auch der exzitonischen Effekte untersucht werden. In Abschnitt 6.1 erfolgen zunächst die notwendigen Konvergenzbetrachtungen. Die eigentliche Berechnung des Spektrums gestaltet sich als sehr kompliziert und kann noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden. Gründe dafür und das vorläufige Spektrum werden in 6.2 diskutiert. Weiterhin sei angemerkt, dass in diesem Kapitel die außerordentliche Komponente des dielektrischen Tensors aufgrund ihrer großen Ähnlichkeit zur ordentlichen nicht getrennt betrachtet wird, dieser Vergleich wird bis zum fertigen Spektrum zurückgestellt.

### 6.1. Konvergenz III: Cutoff und $\mathbf{k}$ -Mesh

Bei der Berechnung von Vielteilchenspektren spielt das verwendete  $\mathbf{k}$ -Mesh eine wichtige Rolle. Das Einteilchenspektrum wird nach Gleichung (2.177) unter Verwendung aller Zustände an allen  $\mathbf{k}$ -Punkten berechnet. Dies ist für das Vielteilchenspektrum deutlich zu aufwändig, da zunächst der Paar-Hamilton-Operator (2.182) konstruiert werden muss. Die Größe dieser Matrix wächst quadratisch mit der Anzahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte im Mesh und überschreitet deswegen schnell rechen-technisch kontrollierbare Werte. Eine Begrenzung erfolgt durch einen Energie-Cutoff  $E_{\text{BSEcut}}$ , welcher die maximale Differenz der GGA-Energien zweier Zustände angibt, damit diese noch in der Matrix berücksichtigt werden. Das Spektrum ist damit nur ungefähr bis zu Energien von etwa  $\Delta + E_{\text{BSEcut}}$  aussagekräftig. Dabei ist  $\Delta$  in etwa der Wert, um den das Gap durch die Quasiteilchenkorrekturen (bzw. Scissor-Shifts) geöffnet wird. Um die Berechnung des Spektrums durchführen zu können, gilt es, einen Kompromiss zwischen einer hohen Anzahl an  $\mathbf{k}$ -Punkten und einem Wert von  $E_{\text{BSEcut}}$  zu finden, sodass möglichst viel des interessierenden Teils des Spektrums abgedeckt wird. In Abbildung 6.1(a) ist gut der Einfluss von  $E_{\text{BSEcut}}$  auf das Spektrum zu erkennen. So wird durch eine Vergrößerung dieses Werts nicht einfach das Spektrum zu größeren Energien hin verlängert, sondern auch vordere Bereiche (die Plateau-Höhe in Abbildung 6.1(a)) werden beeinflusst. In Teil (b) von Abbildung 6.1 ist das Spektrum für verschiedene  $\mathbf{k}$ -Meshs dargestellt. In allen Fällen handelt es sich um zufällige, in der gesamten BZ verteilte Meshs. Eine Berechnung des Spektrums in der Näherung unabhängiger Teilchen zeigt, dass bei Verwendung des 10000er-Meshs die Konvergenz gut ist. Um einen Eindruck von der Größe der entstehenden Matrizen zu vermitteln, noch ein Beispiel: Die Rechnung mit  $E_{\text{BSEcut}}=8,5$  eV und 10000  $\mathbf{k}$ -Punkten produziert bei einer Betrachtung von nur 14 Bändern (8 Valenz- und 6 Leitungsbänder) insgesamt eine Datenmenge von ca. 14 GB. Es ist festzustellen, dass die Reduzierung des Rechenaufwandes durch Behandlung der  $d$ -Elektronen als Valenzelektronen relativ gut konvergierte Zweiteilchenspektren für ZnO in Aussicht stellt.

### 6.2. Das Spektrum: Eine vorläufige Version

Um die Quasiteilchenenergien, die z.B. in (2.182) vorkommen, bereitzustellen, wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen wurden für jeden  $\mathbf{k}$ -Punkt und für alle Bänder die GW-Korrekturen und damit echte Quasiteilchenenergien berechnet. Dies ist bei der für die Spektren benötigten hohen  $\mathbf{k}$ -Punktzahl natürlich eine sehr aufwändige Variante, die zudem nicht immer

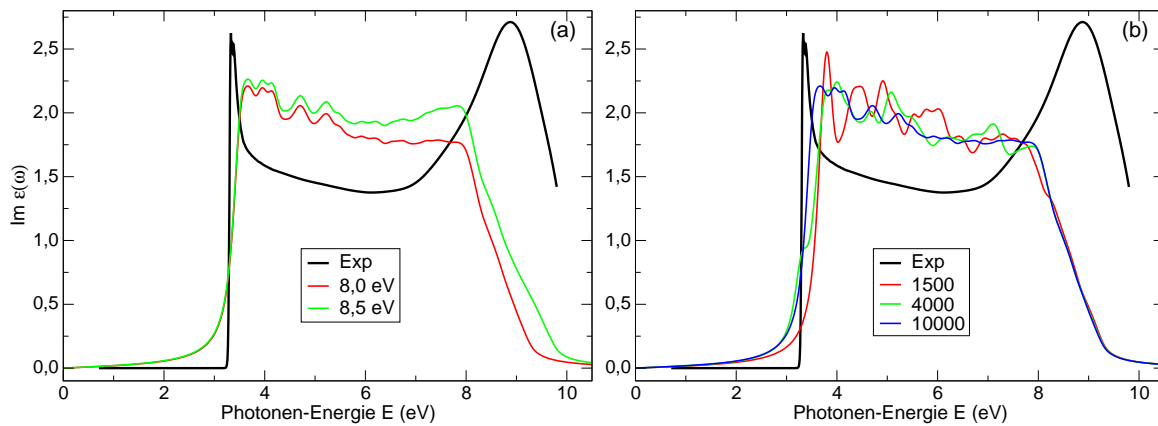


Abbildung 6.1.: BSE-Rechnung für ZnO (Wurtzit): Konvergenztest bezüglich (a)  $E_{\text{BSEcut}}$  und (b) des verwendeten  $\mathbf{k}$ -Meshs; Experimentelles Spektrum jeweils [88]

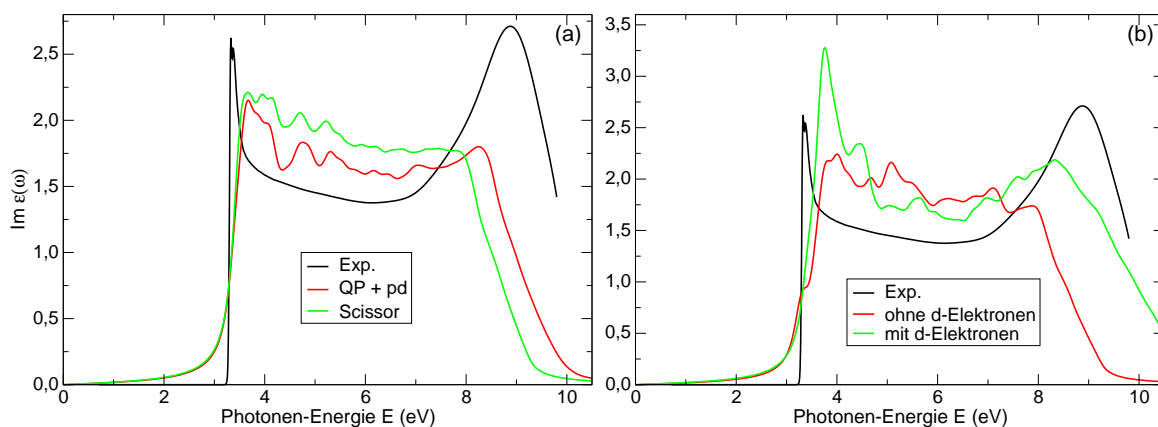


Abbildung 6.2.: BSE-Rechnung für ZnO (Wurtzit): Vergleich von (a) Scissor- und QP+ $pd$ -geschifteten Spektren (10000  $\mathbf{k}$ -Punkte) sowie (b) Spektren mit bzw. ohne  $d$ -Elektronen (4000  $\mathbf{k}$ -Punkte); Experimentelles Spektrum jeweils [88]

notwendig ist. Eine Untersuchung in [43] zeigte, dass die Spektren mit Quasiteilchenkorrekturen denen mit Scissor-Shift sehr ähnlich sind. Lediglich eine leichte Reduktion des Hauptpeaks konnte bei Benutzung der starren Verschiebung nicht reproduziert werden.

In Abbildung 6.2(a) sind zwei verschiedene Spektren dargestellt, um den Unterschied für ZnO zu verdeutlichen. Erkennbar ist, dass zwar in etwa gleiche Peaks an gleichen Positionen zu finden sind, doch die Höhe des Plateaus wird durch eine Verlagerung spektralen Gewichts zu höheren Energien verändert. Ursache dafür dürfte die Berücksichtigung der  $pd$ -Abstoßung sein. Dennoch ist der Scissor-Shift eine unschlagbar schnelle Variante, um einen ersten Eindruck zu gewinnen, welcher dann mit echten Quasiteilchenenergien überprüft werden muss.

Eine weitere Tatsache fällt beim Vergleich der Spektren mit und ohne  $d$ -Elektronen auf: Bei gleicher  $\mathbf{k}$ -Punkt-Anzahl zeigen die Spektren mit  $d$ -Elektronen einen deutlich höheren Peak an der Kante, dies ist in Abbildung 6.2(b) exemplarisch für 4000  $\mathbf{k}$ -Punkte dargestellt. Ein möglicher Grund dafür ist, dass aufgrund des stark unterschätzten Gaps der zugehörigen GGA-Rechnung die Differenz der KS-Energien im Nenner von (2.186) unterschätzt wird. Doch auch im Einteilchenspektrum war ein starker Einfluss der  $d$ -Elektronen an der Kante festzustellen. Insgesamt ist zu vermuten, dass der besonders betonte experimentelle Peak durch Rechnungen ohne  $d$ -Elektronen wahrscheinlich

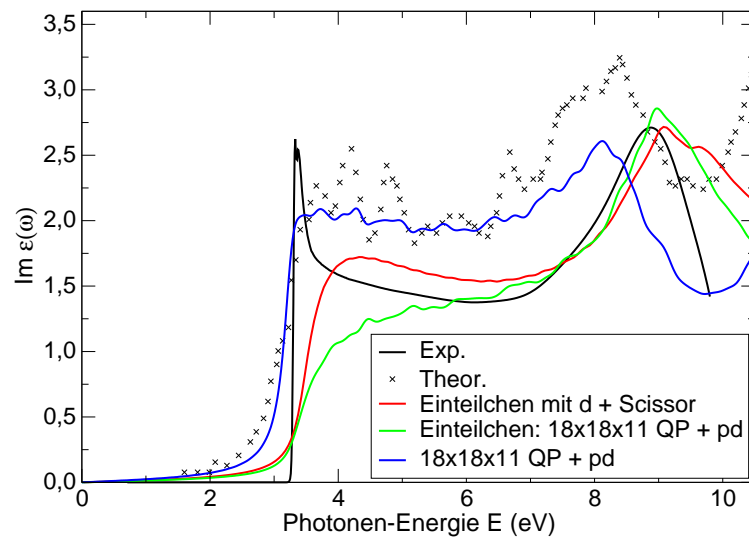


Abbildung 6.3.: Vorläufiges Resultat des BSE-Spektrums von ZnO (Wurtzit) im Vergleich mit dem zugehörigen Einteilchenspektrum, dem Experiment [88], einer anderen Rechnung [89] sowie dem Scissor-geshifteten Einteilchenspektrum mit  $d$ -Elektronen

nicht, zumindest nicht in dieser Deutlichkeit reproduziert werden kann. Der bereits erwähnte starke  $d$ -Charakter des VBM dürfte eine wichtige Rolle dabei spielen.

In Abbildung 6.3 ist schließlich das Spektrum von ZnO (Wurtzit) unter Berücksichtigung von Quasi- und Vielteilcheneffekten sowie der  $pd$ -Verschiebung dargestellt. Dieses wurde mit Hilfe eines um einen zufälligen Vektor verschobenen  $18 \times 18 \times 11$ -MP-Meshs berechnet. Die Verschiebung wurde aus verschiedenen zufälligen Verschiebungen so bestimmt, dass ein dem konvergierten Fall möglichst ähnliches Resultat erzielt wurde. Ein nicht symmetriereduziertes MP-Mesh kam zum Einsatz, da in dem Fall die  $\mathbf{k}$ -Punkte alle das gleiche Volumen repräsentieren und somit nach (2.142) gleich gewichtet sind. Für zufällige  $\mathbf{k}$ -Punkte ist das Gewichtungproblem noch zu lösen.

Das bezüglich der  $\mathbf{k}$ -Punkte schlechter konvergierte Spektrum aus [89] ist dem Resultat aus dieser Arbeit ähnlich. Insbesondere die Kante, ein Peak bei ca. 8 eV sowie ein Minimum bei ca. 9,8 eV treten in beiden Fällen auf. Die bessere Konvergenz des hier berechneten Spektrums wird insbesondere bei Betrachtung des Plateaus deutlich. In beiden Fällen wird jedoch weder das Kantenverhalten noch die Plateauhöhe des experimentellen Spektrums reproduziert.

Der Vergleich des Vielteilchenspektrums mit dem  $d$ -losen Einteilchenspektrum zeigt verschiedene Effekte: Zum einen ist das gesamte (erkennbar an der Kante und einem Peak bei ca. 8 eV) Vielteilchen-Spektrum um ca. 0,4 eV gegenüber dem Einteilchenspektrum rotverschoben. Außerdem ist die optische Oszillatorstärke bis zu Energien von ca. 5 eV nach der Kante im Exzitonen-Spektrum deutlich größer. Beides sind exzitoniche Effekte, da die Quasiteilchen- und  $pd$ -Korrekturen gleichermaßen berücksichtigt wurden.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften der drei Gruppe-II-Oxide MgO, ZnO und CdO auf verschiedenen Stufen der Approximationen untersucht. Die Dichtefunktionaltheorie bildete dabei durchweg die Grundlage. Über die volumenabhängigen Gesamtenergien konnten Gitterparameter bestimmt und Vorhersagen über die Gleichgewichtskristallstrukturen gemacht werden. Darüberhinaus wurden druckinduzierte Phasenübergänge sowie die zugehörigen Übergangsdrücke untersucht. Die Übereinstimmung dieser *ab initio* Resultate mit experimentellen Werten ist stets zufriedenstellend. Sogar Vorhersagen bezüglich der bevorzugten Kristallstrukturen unter biaxialer Verspannung waren möglich und können beitragen, entsprechende Experimente zu deuten bzw. anzuregen. Gleichsam wurde mit diesen Resultaten der Grundstein für weiterführende Untersuchungen von Legierungen gelegt. Die ersten Rechnungen dazu sind bereits im Gange.

Bei der Untersuchung der elektronischen und optischen Eigenschaften in der Näherung unabhängiger Teilchen konnte die Rolle der *d*-Elektronen zufriedenstellend geklärt werden. Deren Einfluss wurde durch direkte Vergleiche von Bandstrukturen und dielektrischen Funktionen qualitativ und quantitativ untersucht. Darüberhinaus konnten diese Resultate in Verbindung zur jeweiligen Kristallstruktur und damit Gittersymmetrie gebracht werden, um zusätzlich den Einfluss der Atomanordnung auf die betrachteten Größen zu studieren. Diese ersten Resultate wurden bereits zusammen mit einem ausführlichen Überblick über zahlreiche thematisch verwandte Artikel in einem Paper [90] in Physical Review B veröffentlicht.

Schließlich wurde im letzten Teil der Arbeit die gravierende Beschränkung der Näherung unabhängiger Teilchen fallengelassen und Vielteilchenwechselwirkungen wurden in Betracht gezogen. Rechen-technische Vorteile waren der Hauptgrund dafür, die *d*-Elektronen nicht länger als Valenzelektronen zu berücksichtigen, sondern sie vielmehr den Rumpfelektronen zuzuschlagen. Als inhaltlicher Grund für diesen Schritt lässt sich angeben, dass die Zustandsdichte von ZnO (Wurtzit) aus der Rechnung mit *d*-Elektronen nur mangelhaft mit einem experimentellen Resultat übereinstimmt. Ohne *d*-Elektronen ist die Übereinstimmung besser.

Die Unstimmigkeiten der Resultate der vollen  $G_0W_0$ -Rechnungen blieben aus diesen Gründen und aufgrund der Bevorzugung der Arbeiten an einem Vielteilchenspektrum von ZnO ungeklärt. Die elektronischen Eigenschaften unter Berücksichtigung der Quasiteilchenkorrekturen zeigen, verglichen mit dem Einteilchenergebnis, eine bessere, wenn auch nicht perfekte Übereinstimmung mit dem Experiment.

Im letzten Teil der Arbeit wurde schließlich die Untersuchung des Spektrums von ZnO in Wurtzit-Struktur unter Berücksichtigung von exzitonischen Effekten begonnen. Aufgrund von Problemen mit der BSE-Implementierung sowie grundsätzlichen Besonderheiten bei Benutzung unregelmäßiger (also auch zufälliger)  $\mathbf{k}$ -Meshs und auch aufgrund des großen rechentechnischen Aufwandes konnten diese Arbeiten jedoch nicht zum Ende geführt werden und müssen ebenso für die Zukunft verbleiben. Dennoch sind die Erkenntnisse, die bei den Vorarbeiten auf dem Weg zum „fertigen Spektrum“ gemacht wurden, unerlässlich. Die numerischen Probleme bei einer inhomogenen Verteilung der  $\mathbf{k}$ -Punkte und bei der Wechselwirkung von in der BZ dicht benachbarten Elektron-Loch-Paaren wurden untersucht und zum Teil gelöst. Es wird ein verallgemeinertes Eigenwertproblem gelöst und die Coulomb-Singularität stärker in Abhängigkeit vom verwendeten  $\mathbf{k}$ -Mesh behandelt. Insgesamt konnte so die verwendete BSE-Implementierung weiter verbessert werden, sodass zukünftige Rechnungen davon stark profitieren können.

# Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.littletechshoppe.com/ns1625/winchest.html>
- [2] [http://en.wikipedia.org/wiki/Moore's\\_Law](http://en.wikipedia.org/wiki/Moore's_Law)
- [3] Klingshirn, Claus ; Grundmann, Marius ; Hoffmann, Axel ; Meyer, Bruno ; Waag, Andreas: Zinkoxid – ein alter, neuer Halbleiter. In: *Physik Journal* (2006), Januar, S. 33–38
- [4] Özgür, Ü. ; Alivov, Ya. I. ; Liu, C. ; Teke, A. ; Reshchikov, M. A. ; Dogan, S. ; Avrutin, V. ; Cho, S.-J. ; Morkoç, H.: A comprehensive review of ZnO materials and devices. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 041301, S. 1–103
- [5] Bechstedt, F.: *Dichtefunktionaltheorie*. 1997. – Vorlesungsskript
- [6] Bechstedt, F.: *Spin- und zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie*. 2005. – Vorlesungsskript
- [7] Bechstedt, F.: *Einteilchen- und Paaranregungen in Festkörpern*. 2006. – Vorlesungsskript
- [8] Fuchs, Frank: *Ab-initio-Untersuchung struktureller und optischer Eigenschaften ultradünner Oxidschichten auf Si(001)*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Diplomarbeit, November 2004
- [9] Rödl, Claudia: *Spinabhängige GW-Approximation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Diplomarbeit, 2005
- [10] Hahn, P.: *Berechnung von Vielteilcheneffekten in den Anregungsspektren von Kristallen, Oberflächen und Molekülen*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Diss., October 2004
- [11] Haug, Albert ; Sauermann, Günther: Untersuchungen zur adiabatischen Näherung bei Festkörperproblemen. In: *Zeitschrift für Physik* 153 (1958), September, S. 269–277
- [12] Haug, Albert: *Theoretische Festkörperphysik*. Bd. 1. Franz Deuticke, Vienna, 1964
- [13] Nolting, Wolfgang: *Grundkurs Theoretische Physik – Vielteilchentheorie*. Bd. 7. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 2005
- [14] Kohn, W.: Nobel Lecture: Electronic structure of matter wave functions and density functionals. In: *Reviews of Modern Physics* 71 (1999), October, Nr. 5, S. 1253–1266
- [15] Hohenberg, P. ; Kohn, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Physical Review* 136 (1964), November, Nr. 3B, S. B864–B871
- [16] Dreizler, Reiner M. ; Gross, Eberhard K.: *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Springer, 1990
- [17] Levy, Mel: Electron densities in search of Hamiltonians. In: *Physical Review A* 26 (1982), Sep, Nr. 3, S. 1200–1208
- [18] Kohn, W. ; Sham, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Physical Review* 140 (1965), November, Nr. 4A, S. A1133–A1138
- [19] Harris, J.: Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory. In: *Physical Review B* 29 (1984), April, Nr. 4, S. 1648–1659

- [20] Ceperley, D. M. ; Alder, B. J.: Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. In: *Physical Review Letters* 45 (1980), August, Nr. 7, S. 566–569
- [21] Perdew, John P. ; Chevary, J.A. ; Vosko, S.H. ; Jackson, Koblar A. ; Pederson, Mark R. ; Singh, D.J. ; Fiolhais, Carlos: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. In: *Physical Review B* 46 (1992), September, Nr. 11, S. 6671–6687
- [22] Wang, Yue ; Perdew, John P.: Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. In: *Physical Review B* 44 (1991), December, Nr. 24, S. 13298–13307
- [23] Perdew, John P. ; Wang, Yue: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. In: *Physical Review B* 45 (1992), June, Nr. 23, S. 13244–13249
- [24] Perdew, John P. ; Zunger, Alex: Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. In: *Physical Review B* 23 (1981), May, Nr. 10, S. 5048–5079
- [25] Vogel, Dirk ; Krüger, Peter ; Pollmann, Johannes: Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. In: *Physical Review B* 52 (1995), November, Nr. 20, S. R14316–R14319
- [26] Vogel, Dirk ; Krüger, Peter ; Pollmann, Johannes: Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors. In: *Physical Review B* 54 (1996), August, Nr. 8, S. 5495–5511
- [27] Shishkin, M. ; Kresse, G.: Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework. In: *Physical Review B* 74 (2006), July, Nr. 035101, S. 1–13
- [28] Blöchl, Peter E. ; Kästner, Johannes ; Först, Clemens J.: Electronic structure methods: Augmented Waves, Pseudopotentials and the Projector Augmented Wave Method. In: *arXiv:cond-mat/0407205* (2004), July
- [29] Blöchl, P. E.: Projector augmented-wave method. In: *Physical Review B* 50 (1994), December, Nr. 24, S. 17953–17979
- [30] Holzwarth, N. A. W. ; Matthews, G. E. ; Dunning, R. B. ; Tackett, A. R. ; Zeng, Y.: Comparison of the projector augmented-wave, pseudopotential and linearized augmented-plane-wave formalisms for density-functional calculations of solids. In: *Physical Review B* 55 (1997), January, Nr. 4, S. 2005–2017
- [31] Kresse, G. ; Joubert, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. In: *Physical Review B* 59 (1999), January, Nr. 3, S. 1758–1775
- [32] Jones, H.: *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals*. North-Holland/American Elsevier, 1975
- [33] Wagner, Max: *Gruppentheoretische Methoden in der Physik*. vieweg, 1998
- [34] Ashcroft, Neil W. ; Mermin, N. D.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München Wien, 2001
- [35] Monkhorst, Hendrik J. ; Pack, James D.: Special points for Brillouin-zone integrations. In: *Physical Review B* 13 (1976), June, Nr. 12, S. 5188–5192



- [36] Almbladh, C.-O. ; Barth, U. von: Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. In: *Physical Review B* 31 (1985), March, Nr. 6, S. 3231–3244
- [37] Hybertsen, Mark. S. ; Louie, Steven G.: Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. In: *Physical Review B* 34 (1986), October, Nr. 8, S. 5390–5413
- [38] Stolz, Hubertus: *Einführung in die Vielelektronentheorie der Kristalle*. Akademie-Verlag, Berlin, 1974
- [39] Hedin, Lars: New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. In: *Physical Review* 139 (1965), August, Nr. 3A, S. A796–A823
- [40] Bechstedt, F. ; DelSole, R. ; Cappellini, G. ; Reining, Lucia: An efficient method for calculating quasiparticle energies in semiconductors. In: *Solid State Communications* 84 (1992), May, Nr. 7, S. 765–770
- [41] Adler, Stephen L.: Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids. In: *Physical Review* 126 (1962), April, Nr. 2, S. 413–420
- [42] Wisner, Nathan: Dielectric Constant with Local Field Effects Included. In: *Physical Review* 129 (1963), January, Nr. 1, S. 62–69
- [43] Adolph, B. ; Gavrilenko, V. I. ; Tenelsen, K. ; Bechstedt, F.: Nonlocality and many-body effects in the optical properties of semiconductors. In: *Physical Review B* 53 (1996), April, Nr. 12, S. 9797–9808
- [44] Ehrenreich, H. ; Cohen, M. H.: Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem. In: *Physical Review* 115 (1959), August, Nr. 4, S. 786–790
- [45] Adolph, B. ; Furthmüller, J. ; Bechstedt, F.: Optical properties of semiconductors using projector-augmented waves. In: *Physical Review B* 63 (2001), March, Nr. 125108, S. 1–8
- [46] Bechstedt, F. ; Tenelsen, K. ; Adolph, B. ; Sole, R. D.: Compensation of Dynamical Quasiparticle and Vertex Corrections in Optical Spectra. In: *Physical Review Letters* 78 (1997), February, Nr. 8, S. 1528–1531
- [47] Hahn, P.H. ; Schmidt, W.G. ; Bechstedt, F.: Bulk Excitonic Effects in Surface Optical Spectra. In: *Physical Review Letters* 88 (2001), December, Nr. 1, S. 016402–1–016402–4
- [48] Schmidt, W. G. ; Glutsch, S. ; Hahn, P. H. ; Bechstedt, F.: Efficient  $\mathcal{O}(N^2)$  method to solve the Bethe-Salpeter equation. In: *Physical Review B* 67 (2003), Nr. 8, S. 085307–1–085307–7
- [49] Kresse, G. ; Furthmüller, J.: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Physical Review B* 54 (1996), October, Nr. 16, S. 11169–11186
- [50] Schröder, Peter ; Krüger, Peter ; Pollmann, Johannes: First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS. In: *Physical Review B* 47 (1993), March, Nr. 12, S. 6971–6980
- [51] Zunger, Alex: Systematization of the stable crystal structure of all AB-type binary compounds: A pseudopotential orbital-radii approach. In: *Physical Review B* 22 (1980), December, Nr. 12, S. 5839–5872
- [52] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>

- [53] Murnaghan, F. D.: The Compressibility of Media Under Extreme Pressures. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 30 (1944), July, S. 244–247
- [54] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*. Bd. III/7b. Springer, 1975
- [55] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*. Bd. III/23a. Springer, 1989
- [56] Lide, D.R. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics*. 79th edition. CRC, 1998
- [57] Jaffe, John E. ; Snyder, James A. ; Lin, Zijing ; Hess, Anthony C.: LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. In: *Physical Review B* 62 (2000), July, Nr. 3, S. 1660–1665
- [58] Limpijumnong, Sukit ; Lambrecht, Walter R. L.: Theoretical study of the relative stability of wurtzite and rocksalt phases in MgO and GaN. In: *Physical Review B* 63 (2001), February, Nr. 104103, S. 1–11
- [59] Recio, J. M. ; Blanco, M. A. ; Luaña, Víctor ; Pandey, Ravindra ; Gerward, L. ; Olsen, J. S.: Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO. In: *Physical Review B* 58 (1998), October, Nr. 14, S. 8949–8954
- [60] Decremps, F. ; Datchi, F. ; Saitta, A. M. ; Polian, A. ; Pascarelli, S. ; Cicco, A. D. ; Itié, J. P. ; Baudalet, F.: Local structure of condensed zinc oxide. In: *Physical Review B* 68 (2003), September, Nr. 104101, S. 1–10
- [61] Zhang, Jianzhong: Room-temperature compressibilities of MnO and CdO: further examination of the role of cation type in bulk modulus systematics. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 26 (1999), September, Nr. 8, S. 644–648
- [62] Guerrero-Moreno, Roberto J. ; Takeuchi, Noboru: First principles calculations of the ground-state properties and structural phase transformation in CdO. In: *Physical Review B* 66 (2002), Nr. 205205, S. 1–6
- [63] Liu, Haozhe ; Mao, Ho kwang ; Somayazulu, Maddury ; Ding, Yang ; Meng, Yue ; Häusermann, Daniel: B1-to-B2 phase transition of transition-metal monoxide CdO under strong compression. In: *Physical Review B* 70 (2004), September, Nr. 094114, S. 1–5
- [64] Wei, S.-H. ; Zunger, Alex: Role of metal *d* states in II-VI semiconductors. In: *Physical Review B* 37 (1988), May, Nr. 15, S. 8958–8981
- [65] Gaál-Nagy, Katalin: *Druckinduzierte Phasenübergänge in Halbleitern mit Ab-initio-Methoden*, Universität Regensburg, Diss., 2004
- [66] Oganov, Artem R. ; Dorogokupets, Peter I.: All-electron and pseudopotential study of MgO: Equation of state, anharmonicity and stability. In: *Physical Review B* 67 (2003), June, Nr. 224110, S. 1–11
- [67] Desgreniers, Serge: High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. In: *Physical Review B* 58 (1998), December, Nr. 21, S. 14102–14105
- [68] Blöchl, Peter E. ; Jepsen, O. ; Andersen, O. K.: Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. In: *Physical Review B* 49 (1994), June, Nr. 23, S. 16223–16234

- [69] Jepson, O. ; Anderson, O.K.: The Electronic Structure of hcp Ytterbium. In: *Solid State Communications* 9 (1971), August, S. 1763–1767
- [70] Roessler, D. M. ; Walker, W. C.: Electronic Spectrum and Ultraviolet Optical Properties of Crystalline MgO. In: *Physical Review* 159 (1967), July, Nr. 3, S. 733–738
- [71] Cappellini, Giancarlo ; Bouette-Russo, Sophie ; Amadon, Bernard ; Noguera, Claudine ; Finocchi, Fabio: Structural properties and quasiparticle energies of cubic SrO, MgO and SrTiO<sub>3</sub>. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000), January, S. 3671–3688
- [72] Massidda, S. ; Resta, R. ; Posternak, M. ; Baldereschi, A.: Polarization and dynamical charge of ZnO within different one-particle schemes. In: *Physical Review B* 52 (1995), December, Nr. 24, S. R16977–R16980
- [73] Ni, H. Q. ; Lu, Y. F. ; Ren, Z. M.: Quasiparticle band structures of wurtzite and rock-salt ZnO. In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), February, Nr. 3, S. 1339–1343
- [74] Park, Y. S. ; Litton, C. W. ; Collins, T. C. ; Reynolds, D. C.: Exciton Spectrum of ZnO. In: *Physical Review* 143 (1966), March, Nr. 2, S. 512–519
- [75] Girard, R. T. ; Tjernberg, O. ; Chiaia, G. ; Söderholm, S. ; Karlsson, U. O. ; Wigren, C. ; Nylén, H. ; Lindau, I.: Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. In: *Surface Science* 373 (1997), September, S. 409–417
- [76] Vesely, C. J. ; Hengehold, R. L. ; Langer, D. W.: uv Photoemission Measurements of the Upper d Levels in the IIB-VIA Compounds. In: *Physical Review B* 5 (1972), March, Nr. 6, S. 2296–2301
- [77] Dou, Y. ; Egdell, R. G. ; Law, D. S. L. ; Harrison, N. M. ; Searle, B. G.: An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of CdO. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998), September, Nr. 38, S. 8447–8457
- [78] Vesely, C. J. ; Langer, D. W.: Electronic Core Levels of the IIB-VIA-Compounds. In: *Physical Review B* 4 (1971), July, Nr. 2, S. 451–462
- [79] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*. Bd. III/17b. Springer, 1982
- [80] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*. Bd. III/22a. Springer, 1987
- [81] <http://www.cmp.ucl.ac.uk/~ahh/research/crystal/cdo.htm>
- [82] Fuchs, Frank: *GW@Work*. Arbeitsgruppen-Seminar, 2006
- [83] Fuchs, F. ; Furthmüller, J. ; Bechstedt, F. ; Shishkin, M. ; Kresse, G.: Quasiparticle band structure based on a generalized Kohn-Sham scheme. In: *arXiv:cond-mat/0604447* (2006)
- [84] Furthmüller, J. ; Hahn, P. H. ; Fuchs, F. ; Bechstedt, F.: Band structures and optical spectra of InN polymorphs: Influence of quasiparticle and excitonic effects. In: *Physical Review B* 72 (2005), November, Nr. 205106, S. 1–14
- [85] Cappellini, G. ; Sole, R. D. ; Reining, Lucia ; Bechstedt, Friedhelm: Model dielectric function for semiconductors. In: *Physical Review B* 47 (1993), April, Nr. 15, S. 9892–9895
- [86] Wang, N.-P. ; Rohlfing, M. ; Krüger, P. ; Pollmann, J.: Electronic excitations of CO adsorbed on MgO(001). In: *Applied Physics A* 78 (2004), S. 213–221

- [87] Jefferson, P. H. ; Veal, T. D. ; Hatfield, S. A. ; Piper, L. F. J. ; McConville, C. F. ; Zúñiga-Pérez, J. ; Muñoz-Sanjosé, V.: *X-ray photoemission spectroscopy study of the valence-band structure of single crystal ZnO*. August 2006
- [88] Goldhahn, Rüdiger: *Ellipsometrisch bestimmte dielektrische Funktion von ZnO bei Raumtemperatur*. April 2006. – E-Mail-Kommunikation
- [89] Laskowski, Robert ; Christensen, Niels E.: Ab initio calculation of excitons in ZnO. In: *Physical Review B* 73 (2006), January, Nr. 045201, S. 1–7
- [90] Schleife, A. ; Fuchs, F. ; Furthmüller, J. ; Bechstedt, F.: First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. In: *Physical Review B* 73 (2006), June, Nr. 245212, S. 1–14

# Danksagung

Sehr viele Menschen haben mich direkt und indirekt auf dem langen Weg zu dieser Diplomarbeit unterstützt, kritisiert, begleitet und beeinflusst. Ihnen allen gilt mein Dank! Dennoch möchte ich die Gelegenheit nutzen, und dies etwas präzisieren.

Besonders danken möchte ich meinen beiden Betreuern Prof. Friedhelm Bechstedt und Frank Fuchs, die jederzeit bereit waren, mir beim Gelingen dieser Diplomarbeit zu helfen und keine Frage unbeantwortet ließen. Aus dem gleichen Grund gilt mein Dank ebenso Dr. Jürgen Furthmüller, Claudia Rödl und Marion Fiedler.

Vielen Dank auch an alle anderen Mitarbeiter des IFTO für eine jederzeit angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre. Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Torsten Kampen und Prof. Wolf-Gero Schmidt bedanken, ohne die ich den Weg ans IFTO nicht gefunden hätte.

Meinem Freund und Kommilitonen Ralf Hambach danke ich für viele fruchtbare Diskussionen, Anregungen und Kommentare. Auch er hat einen nicht unerheblichen Anteil daran, dass ich mein Studium mit dieser Diplomarbeit abschließen konnte.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern Katrin und Gunter Schleife, sowie meinen Großeltern, die mich in jeglicher Hinsicht, aber insbesondere im „echten“ Leben neben der Physik immer und bedingungslos unterstützt haben.

Auch möchte ich hier Ute Neubert nicht vergessen: Ihr gilt mein Dank, da sie es, wenn auch zähneknirschend, immer toleriert hat, wenn ich „noch schnell eine Rechnung“ gestartet habe. Die Zeit mit ihr zähle ich zur Besten meines Lebens.

Danke!



# Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Jena, 26.09.2006

André Schleife

Seitens des Verfassers bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, 26.09.2006

André Schleife