

**Ab-initio Berechnung der
ultraschnellen Dynamik angeregter
Elektronen in Volumen- und
Oberflächenzuständen
von Metallen**

Im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

von
Robert Keyling
im Dezember 2001

Berlin, den 27.12.2001

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. W. Ekardt(†)
Prof. Dr. E. K. U. Gross
2. Gutachter: Prof. Dr. Karl-Heinz Bennemann

Tag der Disputation: 15. Juli 2002

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Berechnung der elektronischen Eigenschaften eines Vielteilchensystems am Beispiel verschiedener Metalle. Dabei sind neben den Grundzustandseigenschaften die Dynamik angeregter Zustände von großem Interesse, insbesondere ihre Lebensdauern.

In diesem Zusammenhang wurden zuerst die Grundzustände berechnet und anschließend, darauf aufbauend, die angeregten Zustände mit Hilfe der Vielteilchenstörungstheorie. Die Berechnungen der Grundzustände wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Dabei ist das Austausch-Korrelationspotential in der lokalen Dichteapproximation (LDA) angesetzt worden. Im Regelfall wurde ein Pseudopotentialformalismus benutzt, allerdings führten auch andere Methoden zu vergleichbaren Ergebnissen. In der Arbeit werden die Lebensdauern angeregter Zustände in einfachen Metallen, sowie in Edelmetallen besprochen. Für letztere werden auch die Lebensdauern von Elektronen in Oberflächenzuständen diskutiert. Zur Berechnung der Oberflächeneigenschaften wurde die Superzellenmethode herangezogen. Es wurden Slabs konstruiert und Grundzustände der drei niederindizierten Oberflächen des fcc-Gitters für Aluminium sowie die Edelmetalle berechnet. In diesem Zusammenhang sind viele Tests bezüglich der Slab- und Vakuumdicken innerhalb der Superzellen durchgeführt worden.

Die angeregten Zustände werden mit Hilfe der Dyson-Gleichung beschrieben. Die darin enthaltene Selbstenergie wurde in der GW-Approximation (GWA) angesetzt. Die Ergebnisse der GW-Rechnungen stimmen sowohl für den unendlich ausgedehnten Festkörper als auch für die Oberflächensysteme gut mit den zum Vergleich herangezogenen experimentellen Resultaten überein.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
2	Vielteilchentheorie	17
2.1	Der Hamiltonoperator, die Wellenfunktion	17
2.2	Der Grundzustand	19
2.2.1	Die Dichtefunktionaltheorie	19
2.2.2	Die selbstkonsistenten Gleichungen	20
2.2.3	Die lokale Dichte-Approximation	22
2.3	Methoden der Grundzustandsberechnung	23
2.3.1	Die LAPW-Methode	23
2.3.2	Die PW-Methode	24
2.4	Der angeregte Zustand	25
2.4.1	Die Dysongleichung	25
2.4.2	Die Selbstenergie, die GW-Näherung	29
2.5	Die Fermi-Liquid Theorie	30
3	Der unendlich ausgedehnte Festkörper	33
3.1	Die Brillouinsche-Zone des fcc-Gitters	33
3.2	Die Bandstruktur des Festkörpers	34
3.2.1	Aluminium	34
3.2.2	Silber	36
3.2.3	Gold	38
3.3	Die elektronische Dichte	40
3.4	Die Lebensdauer angeregter Zustände	42
4	Einleitung zu den Oberflächen	47
4.1	Die Superzelle, der Slab	47
4.2	Das Dehnen	49
4.3	Die Selbstenergie und Lebensdauern von Oberflächenzuständen	54

5 Die Oberflächen	57
5.1 Die (100)-Oberfläche	57
5.1.1 Die Bandstruktur	59
5.1.2 Das Austausch-Korrelationspotential	64
5.1.3 Die elektronische Dichte	67
5.1.4 Die Lebensdauer	73
5.2 Die (110)-Oberfläche	74
5.2.1 Die Bandstruktur	75
5.2.2 Das Austausch-Korrelationspotential	78
5.2.3 Die elektronische Dichte	80
5.2.4 Die Lebensdauer	81
5.3 Die (111)-Oberfläche	82
5.3.1 Die Bandstruktur	84
5.3.2 Das Austausch-Korrelationspotential	89
5.3.3 Die elektronische Dichte	91
5.3.4 Die Lebensdauer	92
6 Zusammenfassung und Ausblick	95
A Die Superzellmethode	97
B Der selbstkonsistente Grundzustand	100
C Die Behandlung der Dyson-Gleichung	102
Literaturverzeichnis	107
Danksagung	110
Lebenslauf	112

Abbildungsverzeichnis

1.1	TR-2PPE-Spektroskopie	14
2.1	Elementarzelle LAPW	24
2.2	Spektralfunktion	28
3.1	Bandstruktur von Al	35
3.2	Austausch-Korrelationspotential von Al	35
3.3	Zustandsdichte von Al	36
3.4	Bandstrukturvergleich von Ag	37
3.5	Austausch-Korrelationspotential von Ag	37
3.6	Bandstruktur von Au	39
3.7	Austausch-Korrelationspotential von Au	39
3.8	Zustandsdichte von Ag,Au	40
3.9	Dichte von Al	41
3.10	Dichte von Ag	41
3.11	Dichte von Au	42
3.12	Lebensdauern von Al	43
3.13	Lebensdauer von Ag	44
3.14	Lebensdauer von Au	45
4.1	Superzelle	48
4.2	Dehnen	50
4.3	effektives Potential von Cu	51
4.4	Dehnen der elektronischen Dichte von Cu(110)	51
4.5	Gemittelte totale Ladungsdichte von Cu(100)	53
4.6	Dichte von Cu(100)	54
5.1	BZ der (100)-Oberfläche	58
5.2	Bandstruktur Al(100) 5 Lagen	59
5.3	Bandstruktur Al(100) 7 Lagen	60
5.4	Bandstruktur Al(100) 9 Lagen	60
5.5	Bandstruktur Al(100) berechnet mit 7 Lagen Atomen mit Projektion	61

5.6	Bandstruktur Al(100) 43 Lagen	62
5.7	Konvergenz eines Oberflächenzustandes in Al(100)	63
5.8	Austausch-Korrelations Potential Al(100) 5 Lagen	64
5.9	Austausch-Korrelationspotential Cu(100) 5 Lagen	65
5.10	Austausch-Korrelationspotential Ag(100) 7 Lagen	66
5.11	Austausch-Korrelationspotential Au(100) 7 Lagen	66
5.12	Valenzladungsdichte Al(100) 7 Lagen	67
5.13	totale Dichte Al(100) 7 Lagen gegen Al Festkörper	68
5.14	Oberflächenladungsdichte Al(100)	69
5.15	totale Dichte Cu(100)	69
5.16	Elektronische Dichte eines Oberflächenzustandes Cu(100)	70
5.17	eletron. Dichte Cu(100) Volumenzustand	71
5.18	elektron. Dichte Cu(100) Oberflächenzustand	72
5.19	BZ der (110)-Oberfläche	74
5.20	Bandstruktur Al(110) 59 Lagen	76
5.21	Bandstruktur Cu(110)	76
5.22	Bandstruktur Ag(110)	77
5.23	Bandstruktur Au(110)	78
5.24	Austausch-Korrelationspotential Cu(110)	79
5.25	Austausch-Korrelationspotential Ag(110)	79
5.26	Austausch-Korrelationspotential Au(110)	80
5.27	elektronische Valenzdichte Cu(110)	80
5.28	elektronische Dichte eines Oberflächenzustandes der Cu(110) Oberfläche	81
5.29	BZ der (111)-Oberfläche	83
5.30	Bandstruktur Al(111) 67 Lagen	84
5.31	Bandstruktur Cu(111)	85
5.32	Bandstrukturvergleich 4,7,10 Lagen Cu(111)	86
5.33	$\bar{\Gamma}$ -Bandstruktur Cu(111)	87
5.34	Bandstruktur Ag(111) 10 Lagen	88
5.35	Bandstruktur Au(111) 10 Lagen	88
5.36	Austausch-Korrelationspotential Al(111)	89
5.37	Austausch-Korrelationspotential Cu(111)	90
5.38	Austausch-Korrelationspotential Ag(111)	90
5.39	Austausch-Korrelationspotential Au(111)	91
5.40	elektronische Dichte Cu(111)	91
5.41	elektronische Dichte eines Oberflächenzustandes Cu(111)	92
A.1	Superzelle der (100)-Oberfläche schematisch	98

Tabellenverzeichnis

5.1	Lebensdauern für Oberflächenzustände der 100-Oberfläche	73
5.2	Lebensdauern für Oberflächenzustände der 110-Oberfläche	82
5.3	Lebensdauern für Oberflächenzustände der 111-Oberfläche	92

