

Kapitel 2

Vielteilchentheorie

2.1 Der Hamiltonoperator, die Wellenfunktion

Der Festkörper stellt mit seinen Ionen bzw. Molekülen und Elektronen ein wechselwirkendes Vielteilchensystem dar. In dieser Arbeit werden keine amorphen Strukturen betrachtet, sondern nur periodische, geordnete Gitter. Im besonderen beschäftigt sie sich mit dem fcc-Gitter und seinen drei niederindizierten Oberflächen am Beispiel verschiedener Metalle.

Periodische Gitter verfügen über charakteristische Symmetrieeigenschaften. Eine mathematisch exakte Beschreibung erfolgt mit Hilfe der sogenannten irreduziblen Gruppendarstellung. Charakteristisch für periodische Gitter sind die Struktureinheiten, die sich in allen drei Raumrichtungen bis ins Unendliche wiederholen. Aus diesem Grund werden Elementarzellen eingeführt, durch deren Aneinanderreihung sich das Gesamtgitter zusammensetzen läßt. Jeder Festkörper besitzt eine charakteristische Bandstruktur, d.h. in Abhängigkeit der Wellenvektoren \vec{k} können durch die Elektronen nicht beliebige Energien angenommen werden. Man erhält Energiebänder $E_j(\vec{k})$. Die Leitungselektronen bilden das sogenannte Elektronengas, das für den Ladungstransport verantwortlich ist. Sie können sich relativ frei im Festkörper bewegen. Handelt es sich um ein Metall, so ist ihre Beweglichkeit und Anzahl sehr hoch, während bei einem Isolator nur wenige Elektronen mit sehr kleiner Beweglichkeit für dessen schlechte Leitfähigkeit verantwortlich sind. Das N-Elektronensystem in einem Gitter mit M Ionen wird durch den Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \\ &= \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{j=1}^M V_{\text{ion}}(\vec{r}_i - \vec{R}_j) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\end{aligned}\quad (2.1)$$

beschrieben. Die Elektronen sind vereinfacht als Punktladungen angenommen. Dabei steht V_{ion} für die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen an den Orten \vec{r}_i mit den

M Gitterionen an den Plätzen \vec{R}_j . Aus der Sicht des Elektronensystems stellen die M Gitterionen ein äußeres bzw. externes Potential dar. Aus diesem Grund wird V_{ion} oft auch als V_{ext} bezeichnet. Die zweite Summe, mit dem Faktor $\frac{1}{2}$, enthält die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander.

In der Born-Oppenheimer-Näherung werden die elektronischen Freiheitsgrade von der Kernbewegung separiert. Die elektronische Wellenfunktion hängt daher nur von den N Elektronen ab

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad . \quad (2.2)$$

Sie muß einige wichtige Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Antisymmetrie bei Vertauschung zweier Koordinaten als unmittelbare Folge des Pauliprinzips. Gibt es *keine* Wechselwirkung zwischen den Elektronen, so wird das sogenannte ungestörte System ($H^{(1)} = 0$) betrachtet. Um die Ununterscheidbarkeit der Elektronen und die Antisymmetrie der Wellenfunktion zu berücksichtigen, wird für die N-Teilchenwellenfunktion eine Slater-Determinante angesetzt,

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_{k_1}(\vec{r}_1) & \Phi_{k_1}(\vec{r}_2) & \cdots & \Phi_{k_1}(\vec{r}_N) \\ \Phi_{k_2}(\vec{r}_1) & \Phi_{k_2}(\vec{r}_2) & \cdots & \Phi_{k_2}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_{k_N}(\vec{r}_1) & \Phi_{k_N}(\vec{r}_2) & \cdots & \Phi_{k_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad . \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnet k_i den Quantenzustand (\vec{k}_i, n_i) , wobei n_i der Bandindex ist. Die Schrödingergleichung mit dem Hamilton-Operator wird so zu einem System von N entkoppelten Differentialgleichungen. In diesem Fall ergibt sich die Gesamtenergie als Summe der Einzelenergien ε_i ,

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad . \quad (2.4)$$

Gibt es zwischen den Elektronen Wechselwirkung, dh. ist $H^{(1)} \neq 0$, so entkoppeln die Gleichungen *nicht* mehr und die Gesamtenergie ergibt sich nicht mehr einfach aus der Aufsummation der Einzelenergien. Werden die Elektronen nicht vereinfacht als Punktladungen betrachtet, sondern als verschmierte Ladungen, so ist die Summe $\sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ durch ein Integral

$$\int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.5)$$

über die Ladungsdichte $n(\vec{r})$ zu ersetzen.

2.2 Der Grundzustand

Auf dem Weg zu den angeregten Zuständen und ihren Eigenschaften wird als erstes der exakte Grundzustand beschrieben. Dazu wird der Hamilton-Operator aufgestellt und die zugehörigen Wellenfunktionen berechnet. Die Vielteilchenwellenfunktion eines N -Teilchensystems trägt an einem Punkt \vec{r} nur allein im Hinblick auf die Ortskoordinaten (weitere Parameter wie beispielsweise die Zeit seien in der folgenden Überlegung nicht betrachtet) N Funktionswerte. Interessiert man sich für sie an M verschiedenen Punkten, so wächst die Anzahl der zu bestimmenden Werte auf MN an. Es ist unschwer zu erkennen, daß diese Zahl für große Systeme zu Größenordnungen anschwellen kann, die eine analytische Behandlung unmöglich machen. Als Beispiel sei nur einmal ein System mit $N = 10^{23}$ Teilchen angegeben, dessen Wellenfunktion an 100 Punkten von Interesse sein könnte. Dann müssten 10^{25} Berechnungen durchgeführt werden. Will man diese Informationen für weitere Nutzungen aufheben, so stößt man sehr schnell an die Grenzen des Machbaren. Eine Möglichkeit, diese Grenzen etwas hinauszuschieben, bietet die Idee der Dichtefunktionaltheorie, in der die Eigenschaften des Systems mit Hilfe der Dichte beschrieben werden. Statt der NM Funktionswerte muß man nur M Zahlen, die Funktionswerte der Dichte an den Ortskoordinaten der M Punkte, aufheben. Wie die Berechnung des Grundzustandes mit Hilfe der Dichte erfolgt, wird in den nächsten Abschnitten beschrieben.

2.2.1 Die Dichtefunktionaltheorie

Die Basisvariable der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist die Dichte. Diesbezüglich ist eine kleine Motivation am Ende des letzten Kapitels gegeben worden. Nun soll die Dichtefunktionaltheorie in Anlehnung an [Mar83] genauer erläutert werden.

Es seien Elektronen angenommen, die sich eingesperrt in einer großen Box, unter dem Einfluß eines äußeren Potentials $v(\vec{r})$ und ihrer gegenseitigen Coulombabstoßung bewegen können. In zweiter Quantisierung ist der Hamilton-Operator gegeben als (hier und im folgenden benutzen wir atomare Einheiten: $\hbar = e = m = 1$)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad , \quad (2.6)$$

mit den einzelnen Beiträgen

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \int d^3r \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \nabla^2 \hat{\Psi}(\vec{r}) \quad , \quad (2.7)$$

$$\hat{V} = \int d^3r v(\vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}) \quad \text{und} \quad (2.8)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r})\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}')\hat{\Psi}(\vec{r})\hat{\Psi}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . \quad (2.9)$$

Hierbei sind $\hat{\Psi}$ und $\hat{\Psi}^\dagger$ Feldoperatoren. Der Operator der Dichte ist gegeben durch

$$\hat{n}(\vec{r}) = \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r})\hat{\Psi}(\vec{r}). \quad (2.10)$$

wobei die Summation über die Spins enthalten ist. Es sei ein System angenommen, das aus N Elektronen besteht, die sich in einem externen Feld $v(\vec{r})$ bewegen. Das System habe einen eindeutigen, nicht entarteten Grundzustand Ψ . Dann ist Ψ ein eindeutiges Funktional von $v(\vec{r})$ und es gilt für den Erwartungswert der elektronischen Dichte

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle \quad (2.11)$$

Der Formalismus der Dichtefunktionaltheorie basiert auf zwei grundlegenden Theoremen

- jede Observable des Grundzustandes ist eine Funktion, bzw. ein Funktional, das nur von der Grundzustandsdichte abhängt
- die elektronische Dichte des betrachteten Systems aus N wechselwirkenden Elektronen kann mit Hilfe eines Behelfssystems aus N nichtwechselwirkenden Elektronen (Kohn-Sham-Elektronen), die sich in einem effektiven lokalen Einteilchenpotential, dem sogenannten Kohn-Sham-Potential bewegen, berechnet werden.

Sie wurden von Hohenberg und Kohn [Hoh64] und Kohn und Sham [Koh65] für ein Vielteilchensystem im Grundzustand bewiesen. Aus ihnen folgt, daß auch die Gesamtenergie $E[n(\vec{r})]$ ein Funktional der Dichte ist.

2.2.2 Die selbstkonsistenten Gleichungen

Nach dem zweiten Theorem gelangt man zum exakten Grundzustand, indem man das Minimum von $E[n(\vec{r})]$ sucht. Dazu wird die Gleichung

$$E[n] = T[n] + \int d^3r v_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{xc}}[n] \quad (2.12)$$

bezüglich der Dichte n minimieren. Dies erfolgt mit Hilfe der Funktionalableitung, so wie es z.B. detailliert in [Par89] beschrieben ist. In Gleichung 2.12 ist T der kinetische Beitrag des wechselwirkenden Systems, das erste Integral enthält die Coulomb-Energie auf Grund der Wechselwirkung der Elektronen zu den Gitterionen, das zweite Integral die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander und E_{xc} die Austausch-Korrelationsenergie. In der Kohn-Sham-Formulierung der DFT ist die Dichte in kanonischer Weise durch die Kohn-Sham-Wellenfunktionen Φ_i und die zugehörigen Besetzungszahlen f_i gegeben

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r})\right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

wobei

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\vec{r}) &= v(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + v_{xc}(\vec{r}) \\ &= v_{\text{ion}}(\vec{r}) + v_{\text{coul}}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

ist. Die elektronische Dichte ist gegeben durch

$$n(\vec{r}) = \sum_i f_i |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad , \quad (2.15)$$

d.h., n berechnet sich aus den Eigenfunktionen $\Phi_i(\vec{r})$ von N entkoppelten Einteilchengleichungen, den sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen [Koh65].

v_{ion} ist das Kristallpotential, das durch die Ionenrümpfe erzeugt wird. Im Rahmen der *ab-initio*-Behandlung wird es exakt berechnet. v_{coul} ist das klassische Coulomb-Potential der Elektronen untereinander, auch Hartree-Potential genannt, und v_{xc} ist das Austausch-Korrelations-Potential. Es enthält alle quantenmechanischen Beiträge der Elektron-Elektron Wechselwirkung. Der Kohn-Sham Hamilton-Operator in (2.13) ist hermitisch, deshalb sind seine Eigenwerte ε_i reell. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, daß die Φ_i 's nur Hilfsfunktionen sind, mit deren Hilfe die exakte Dichte n berechnet wird und die ε_i 's stellen aus mathematischer Sicht Lagrange-Parameter dar. Aufgrund der Herleitung aus dem Variationsprinzip erhält man das Austausch-Korrelations-Potential v_{xc} aus dem Funktional der Austausch-Korrelationsenergie,

$$v_{\text{xc}}(\vec{r}) = \left[\frac{\delta E_{\text{xc}}[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}} \right]_{\tilde{n}=n(\vec{r})} \quad (2.16)$$

Das Funktional der Austausch-Korrelationsenergie ist in fast allen Fällen nicht bekannt. Aus diesem Grund wird $E_{\text{xc}}[n]$ approximiert. Die Idee Dichtefunktionaltheorie (DFT) erlaubt es, ein System aus N wechselwirkenden Elektronen exakt und eindeutig allein mittels der elektronischen Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$ zu beschreiben.

Das N -Teilchensystem wird dabei beschrieben durch N Einteilchengleichungen. Das ursprüngliche Problem eines Systems N wechselwirkender Elektronen ist damit umformuliert zu einem System von N nichtwechselwirkenden Teilchen mit gleicher Dichte. (Siehe auch Appendix B)

2.2.3 Die lokale Dichte-Approximation

Es gibt eine ganze Reihe von Approximationen für das Funktional der Austausch-Korrelationsenergie. Jede der verwendeten Approximationen richtet sich nach den Gegebenheiten und Randbedingungen des zu lösenden Problems und hat damit ihre Gültigkeitsbereiche. Ist die Dichte des Systems eine sich langsam verändernde Funktion des Ortes, so kann man für die Austausch-Korrelationsenergie die lokale Dichte-Approximation (LDA) verwenden.

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int d\vec{r} \epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(n(\vec{r})) n(\vec{r}), \quad (2.17)$$

wobei $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(n)$ die Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen Elektronengases der Dichte n ist. In den Rechnungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden sollen, wurde die LDA in der Parametrisierung von Perdew und Zunger [Per81] verwendet.

Es sei hier noch angemerkt, daß überraschenderweise die Verwendung dieser Approximation auch für solche Systeme gute Resultate ergeben hat, deren Dichten keine langsamen Veränderlichen des Ortes sind.

2.3 Methoden der Grundzustandsberechnung

2.3.1 Die LAPW-Methode

LAPW steht für Linearized Augmented Plane Wave. Man hat nach einer Möglichkeit gesucht, mit möglichst wenig Basisfunktionen in der Entwicklung der Wellenfunktionen auszukommen und damit weniger aufwendige Rechnungen durchführen zu können. Ebene Wellen stellen zwar einen vollständigen Satz von Basisfunktionen dar, sie haben allerdings den Nachteil, daß man zur Beschreibung strukturreicher Funktionen sehr viele von ihnen benötigt. Die LAPW-Methode ist ein erfolgreicher Weg, dieses Problem zu umgehen.

In der Anwendung der LAPW-Methode wird die Elementarzelle in zwei Regionen unterteilt. Die erste Region (I) entsteht, indem man um die Gitteratome Kugeln mit einem Radius R_{mt} , dem sogenannten Muffin-Tin-Radius, legt und die zweite (II) ergibt sich dann aus dem Komplement der ersten Region zur Gesamtelementarzelle. In den beiden Regionen werden zwei unterschiedliche Sätze von Basisfunktionen benutzt. Während in Region (II) die Wellenfunktionen nach ebenen Wellen entwickelt werden, entwickelt man die Wellenfunktionen innerhalb der Kugeln nach Basisfunktionen, die atomaren Charakter haben,

$$\Phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & ; \quad r \in I \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_n \vec{r}} & ; \quad r \in II \end{cases} \quad (2.18)$$

dabei wird für $\vec{r} \in I$ mit einer sogenannten Linearisierungsenergie E_l gearbeitet. Für die Vektor \vec{k}_n gilt, $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{G}_n$. \vec{k} liegt in der 1. Brillouinschen Zone und \vec{G}_n ist ein reziproker Gittervektor. Für den Radialanteil u_l des Ansatzes gilt

$$\begin{aligned} u_l(\vec{r}, E) &\approx u_l(\vec{r}, E_l) + \dot{u}_l(\vec{r}, E_l) \\ \dot{u}_l(\vec{r}, E_l) &= \frac{\partial u_l(\vec{r}, E_l)}{\partial E} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die Koeffizienten A_{lm} und B_{lm} werden so gewählt, daß Φ auf den Kugeloberflächen stetig differenzierbar ist und stetig in den Ansatz für Vektoren $\vec{r} \in II$ übergeht. Um die Gitteratome herum haben die Wellenfunktionen stark ausgeprägte Strukturen mit vielen Knoten und Bäuchen und eine Beschreibung durch atomare Wellenfunktionen ist geeignet, während sie weiter draußen in der Region II glatter sind und

gut durch ebene Wellen beschrieben werden können. Die Wellenfunktionen werden nach diesen Basisfunktionen in Abhängigkeit von der Ortskoordinate entwickelt,

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n c_n \Phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

Aber nicht nur die Funktionen werden in Abhängigkeit von der Region entwickelt. Man tut dies auch mit dem Potential aus den gleichen Gründen wie für die Wellenfunktionen

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & ; r \in I \\ \sum_k V_k(\vec{r}) e^{i(\vec{k})\vec{r}} & ; r \in II \end{cases} \quad (2.21)$$

In der schematisch in Abbildung (2.1) dargestellten Einheitszelle soll noch einmal die Unterteilung in die zwei Regionen bildlich verdeutlicht werden. Die Rechnungen mit der LAPW-Methode sind sogenannte All-Elektronen-Rechnungen. Wir benutzen die Implementierung Wien95 [Bla95].

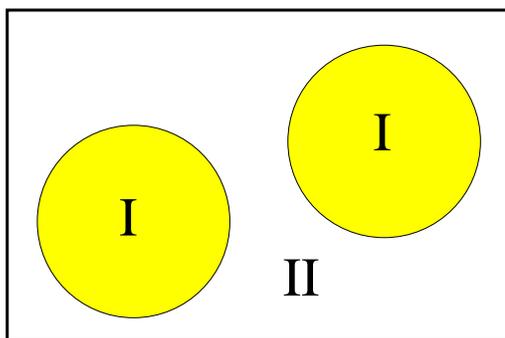


Abbildung 2.1: schematische Elementarzelle im LAPW-Formalismus

2.3.2 Die PW-Methode

Eine weitere Methode ist die PW-Methode. PW steht für Plane Wave (ebene Welle). In der PW-Methode werden die Wellenfunktionen nach dem Basissatz der ebenen Wellen entwickelt.

$$\Phi_{qj}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} c_j(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} \quad (2.22)$$

Ebene Wellen bilden einen vollständigen und normierten Basissatz, der auch mathematisch gut handhabbar ist. Bei der Anwendung der PW-Methode kommen Pseudopotentiale zur Anwendung, die das Verhalten der Kernelektronen sehr gut beschreiben. Dabei wird die Annahme gemacht, daß die Kernelektronen sehr stark an die Kerne gebunden sind und auf die Valenz- bzw. Leitungsbandlektronen kaum Einfluß haben. Wir benutzen hier die Implementierung fhi96md [fhi96].

2.4 Der angeregte Zustand

2.4.1 Die Dysongleichung

Zur Beschreibung angeregter Zustände reicht der Kohn-Sham Formalismus nicht aus. Der Grund dafür liegt darin, daß in ihm keinerlei Dynamik steckt, da mit ihm nach der exakten Grundzustandsdichte gesucht wird. Der Hamilton-Operator der KS-Gleichung liefert zwar neben den besetzten Zuständen unterhalb der Fermienergie auch unendlich viele Zustände oberhalb der Fermienergie, diese sind jedoch alle unbesetzt und nur Lösungen der zugehörigen Differentialgleichung unter der Randbedingung, daß sie das auch bleiben. Es ist also nicht möglich und sogar falsch, ein Elektron aus einem besetzten Zustand unterhalb der Fermi-Energie in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermi-Energie, den der Hamilton-Operator zuvor geliefert hat, zu stecken und auf diese Weise das angeregte System beschreiben zu wollen. In dem Moment, in dem man ein Elektron aus dem Fermi-See entfernt, um es beispielsweise in einen Zustand oberhalb der Fermi-Energie zu befördern, kommt es zu einer elektronischen Umordnung des gesamten Systems, die sich in Zuständen mit neuer energetischer Lage bemerkbar macht, die von den alten Zuständen verschieden sind. Man spricht von einer sogenannten Bandrenormierung. In einem System mit sehr vielen Elektronen wird die Entfernung eines einzelnen Elektrons aus dem Fermi-See als eine relativ kleine Störung eingehen. Die Behandlung angeregter Zustände im Hinblick auf Einzelelektronenanregungen kann also hier im Rahmen der Vielteilchen Störungstheorie erfolgen. Speziell lösen wir die Dyson-Gleichung [Hed65]

$$H^{KS}\Psi_{kj}(\vec{r}) + \int d^3r' \tilde{\Sigma}(\vec{r}, \vec{r}'; E)\Psi_{kj}(\vec{r}') = E\Psi_{kj}(\vec{r}) \quad . \quad (2.23)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der Kohn-Sham Gleichung durch einen zusätzlichen Potentialterm, der als ein Streupotential aufgefaßt werden kann. Der erste Term links in dieser Gleichung ist der Hamilton-Operator der KS-Gleichung. Das Streupotential hängt von der Energie ab und ermöglicht somit auch eine dynamische Beschreibung von Zuständen, die oberhalb der Fermi-Energie liegen. Mit ihm werden alle möglichen Wechselwirkungen beschrieben, die ein angeregtes Elektron mit den anderen Elektronen des Systems haben kann. Des Weiteren ist das Streupotential eine komplexe Größe, die nichtlokalen Charakter trägt, weshalb es in Form eines Intergrals in der Gleichung auftritt. Es beinhaltet die sogenannte Selbstenergie Σ , auf die später noch genauer eingegangen wird. Die Dyson-Gleichung stellt ein nichtlineares Eigenwertproblem dar und wird im Regelfall iterativ gelöst. Die in dieser Gleichung auftretende Energie E ist im Gegensatz zu den ε aus der Kohn-Sham-Gleichung wegen des komplexen Streupotentials ebenfalls komplex und wird als Quasiteilchenenergie bezeichnet. In einem einfachen Bild zur Zeitentwicklung eines Zustandes tritt nun zum oszillierenden Realteil der Energie ein durch den Imaginärteil der Energie erzeugter Dämpfungsterm hinzu, was zu einer endlichen Lebensdauer des zugehörigen Zustandes $\Psi_{kj}(\vec{r})$ führt,

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_i t} \rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = e^{-\frac{i}{\hbar}ReEt} e^{-\frac{1}{\hbar}ImEt} \quad . \quad (2.24)$$

Die Selbstenergie wird in der *GW*-Approximation, die später noch genauer beschrieben wird, angesetzt. Der statische Beitrag des Austausch-Korrelations Potentials aus der Kohn-Sham Gleichung wird abgezogen und durch einen dynamischen Beitrag, den Σ mitbringt, ersetzt,

$$\tilde{\Sigma} = \Sigma - v_{xc} \quad . \quad (2.25)$$

Die $\Psi_{kj}(\vec{r})$ sind die Wellenfunktionen der Quasiteilchen. Im Gegensatz zu den Kohn-Sham Wellenfunktionen handelt es sich bei ihnen nicht um Hilfsgrößen. Ihnen kommt physikalische Bedeutung zu. So sind sie beispielsweise mit dem Streuquerschnitt verbunden, einer wichtigen Größe in der Photoabsorption und auch der inelastischen Elektron-Elektron Streuung.

In der Literatur [Hed65] findet man für die Bestimmung der Lebensdauer eines Quasiteilchenzustandes (\vec{q}, j) die Gleichung

$$\tau_{q,j}^{-1} = -\frac{2}{\hbar} Z_k Im\tilde{\Sigma}_{j=j'}(\vec{q}, \omega_{q,j}) \quad . \quad (2.26)$$

Hierbei dabei ist $\hbar\omega_{q,j}$ der LDA-Eigenwert der Energie gemessen von der Fermi-Energie. Das auftretende Z_k nennt man Renormierungskonstante. Diese Konstante beschreibt die bereits erwähnte Bandrenormierung. Sie ist gegeben durch

$$Z_k^{-1} = 1 - \frac{\partial}{\partial\omega} \text{Re}\tilde{\Sigma}_{j=j'}(\vec{q}, \omega)|_{\omega=\omega_{q,j}} \leq 1 \quad . \quad (2.27)$$

An den letzten beiden Gleichungen sieht man, daß zur Bestimmung der Lebensdauer die volle komplexe Selbstenergie berechnet werden muß. Die später gezeigten Lebensdauern wurden auf einem etwas anderen Weg mit Hilfe der sogenannten Spektralfunktion bestimmt, die sich aus der Selbstenergie, bzw. der darin enthaltenen Greenschen Funktion ergibt. Sie ist gegeben durch die Definition

$$A_{j,j'}(\vec{q}, \omega) = -2 \text{Im} G_{j,j'}^{\text{ret}}(\vec{q}, \omega) \quad (2.28)$$

$G_{j,j'}^{\text{ret}}$ ist die retardierte Greensche Funktion. Die Besonderheit der Spektralfunktion besteht darin, daß sie alle Informationen über das Quasiteilchen enthält. So gibt die Lage des Maximums der Spektralfunktion die energetische Lage E_{qp} des Quasiteilchens an und die Breite bei halbem Maximum $\Delta_{q,j}$ ist direkt mit der Lebensdauer τ des Quasiteilchens verbunden. Die Lebensdauer ist in mathematisch sehr einfacher Weise [Mah90] durch

$$\tau_{q,j} = \frac{1}{\Delta_{q,j}} \quad (2.29)$$

gegeben. Um den Zusammenhang zwischen Spektralfunktion, Selbstenergie und der Lebensdauer zu verdeutlichen, muß man sich die Spektralfunktion nur einmal im sogenannten Jelliummodell ansehen. In diesem Modell ist sie in einer sehr einfachen Weise gegeben durch

$$\begin{aligned} A(q, \omega) &= -2 \text{Im} G^{\text{ret}}(q, \omega) \\ &= -2 \text{Im} \frac{1}{\omega - \omega_q - \Sigma(q, \omega)} \\ &= -2 \frac{\text{Im} \Sigma(q, \omega)}{[\omega - \omega_q - \text{Re} \Sigma(q, \omega)]^2 + [\text{Im} \Sigma(q, \omega)]^2} \quad . \quad (2.30) \end{aligned}$$

Die energetische Lage des Quasiteilchens mit dem Wellenvektor q bestimmt sich mathematisch aus den beiden zu einem Pol in der Spektralfunktion führenden Bedingungen,

$$E_{qp} - \omega_q - \text{Re} \Sigma(q, E_{qp}) = 0 \quad (2.31)$$

und

$$0 \leq \text{Im} \Sigma(q, E_{qp}) \ll 1 \quad . \quad (2.32)$$

Hier ist zu sehen, daß die Energie E_{qp} sich vom LDA-Wert ω_q um den Realteil der Selbstenergie unterscheidet. Man spricht in diesem Zusammenhang von der mehrfach erwähnten Renormierung. Sind diese beiden notwendigen Bedingungen erfüllt, so ergibt sich die Lebensdauer, wie unmittelbar zu sehen ist, aus

$$\tau_q = -2 \text{Im} \Sigma(q, E_{qp}) \quad . \quad (2.33)$$

Abbildung 2.2 zeigt zum besseren Verständnis eine Spektralfunktion eines kristallinen Zustandes am Beispiel von Gold für den Γ -Punkt, also $\vec{k} = 0$, und das Band $j=7$.

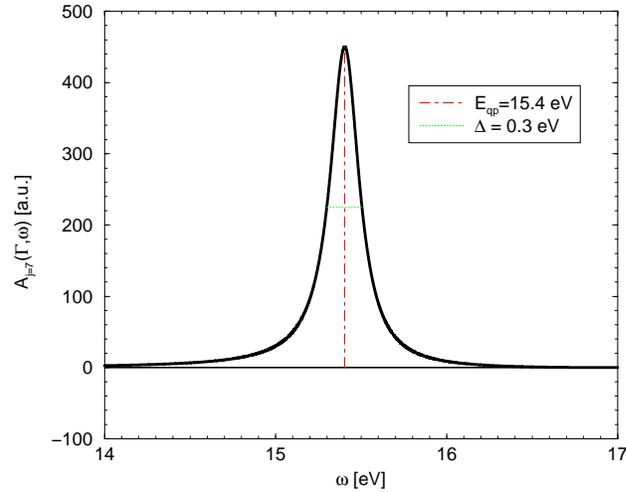


Abbildung 2.2: Spektralfunktion für den Zustand $\vec{k} = 0$ (Γ -Punkt) , $j=7$ von Gold. Die zugrundeliegende Selbstenergie wurde im Rahmen der *GW*-Näherung berechnet.

Sie ist für alle Energien positiv. Der Quasiteilchenenergie ist gut auf der Energieachse lokalisierbar. Die Funktion hat die Form einer Delta-Funktion. Kehrt man vom Jelliummodell wieder zurück zur schwierigeren und aufwendigeren *ab-initio*-Behandlung, so erhalten die Funktionen wie z.B. Spektralfunktion, Selbstenergie und Greensche Funktion Bandindizes j und j' . (Siehe auch Appendix C)

2.4.2 Die Selbstenergie, die GW-Näherung

Im Streupotential der Dyson-Gleichung (2.23) tritt die sogenannte Selbstenergie auf. Sie ist, wie schon erwähnt, eine nichtlokale, dynamische und komplexe Größe, mittels derer *alle* Wechselwirkungen eines Elektrons mit den anderen Elektronen des Systems beschrieben werden, in der jedoch auch andere Streuprozesse, wie z.B. die Elektron-Phonon-Streuung enthalten sind. Da dies unendlich viele sind, enthält auch die exakte Selbstenergie unendlich viele Beiträge der Wechselwirkung. Nun ist es unmöglich, unendlich viele verschiedene Beiträge in einer Rechnung zu berücksichtigen und so beschränkt man sich auf diejenigen, von denen man annehmen kann, daß sie am wichtigsten sind. Die Erfahrung zeigt, daß für die Lebensdauer angeregter Elektronen in den von uns studierten Materialien bereits die Coulomb-Wechselwirkung, die Austauschwechselwirkung und die Polarisierung zu sehr guten Ergebnissen führten. Hat man eine Auswahl der Wechselwirkungsbeiträge in der Selbstenergie getroffen, so spricht man von einer Approximation der Selbstenergie. Die Beschränkung auf die drei eben erwähnten Beiträge heißt *GW*-Approximation (*GWA*) der Selbstenergie, eine sehr bekannte und relevante Approximation, die über

$$\Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' e^{-i\omega'\eta} G(\vec{r}, \vec{r}'; \omega + \omega') W_{\text{eff}}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega') \quad (2.34)$$

gegeben ist [Hed69], [Ary98]. η ist ein positives Infinitesimal. Die *GW*-Näherung verdankt ihren Namen den beiden Faktoren im Integranden. G ist die Einteilchen-Greensche Funktion und beschreibt hier die Propagation eines Elektrons durch das Vielteilchensystem von \vec{r}' nach \vec{r} , wo es mit der Energie $\omega + \omega'$ angetroffen wird. Aus der Green'schen Funktion läßt sich das Einteilchenanregungsspektrum des Systems berechnen [Fet71]. W_{eff} ist das sogenannte abgeschirmte effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkungspotential. Die Abschirmung des nackten Coulomb-Potentials der elektrischen Ladung des Elektrons erfolgt durch die Polarisierung seiner elektrisch aktiven Umgebung und führt zu einer Abschwächung des Potentials durch Aufbau einer das Elektron umgebenden Polarisationswolke. Die Anwesenheit dieser Wolke hat dazu geführt, daß man von einem angekleideten Teilchen (engl: dressed particle), das auch Quasiteilchen genannt wird, spricht. Mit Hilfe der Polarisierung P , die als Produkt zweier Greenscher Funktionen gegeben ist [Hed69] und die die Teilchen-Loch-Paar-Bildung beschreibt und dem nackten Coulomb-Potential v läßt sich das abgeschirmte Potential W_{eff} in symbolischer Schreibweise angeben durch

$$\begin{aligned} W_{\text{eff}} &= v + vPv + vPvPv + \dots \\ &= v + vPW_{\text{eff}} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Das Coulomb-Potential v und die Polarisation P gehen unmittelbar in die dielektrische Funktion ϵ ein

$$\epsilon = 1 - vP \quad . \quad (2.36)$$

Daher läßt sich das effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkungspotential in symbolischer Schreibweise schreiben als,

$$W_{\text{eff}} = \frac{v_{\text{coul}}}{\epsilon} \quad . \quad (2.37)$$

Gleichung (2.37) macht den Begriff abgeschirmtes Potential anschaulich klar. ϵ ist in der vorliegenden Arbeit unter Berücksichtigung der Polarisation im Rahmen der sogenannten Random-Phase-Approximation (RPA) berechnet worden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß es sich bei P und ϵ um Tensoren handelt, die hier nur vereinfacht dargestellt worden sind, um einen einfachen Überblick zu gewinnen. Eine sehr ausführliche und gute Beschreibung der möglichen Wechselwirkungsbeiträge zur Selbstenergie ist in mathematischer und auch diagrammatischer Form nach Feynman in Mattuck [Mat92] zu finden. In dem von Hedin vorgeschlagenen Formalismus ist der Ausdruck (2.34) nur der erste Term einer Reihenentwicklung der Selbstenergie nach dem abgeschirmten Potential,

$$\Sigma = GW + GWGW + \dots \quad . \quad (2.38)$$

Die Beschränkung auf die erste Ordnung ist üblich und in vielen Fällen hinreichend in der Quantenmechanik und wird beispielsweise auch beim Stark-Effekt angewendet, ebenfalls ist sie der Fall in der Behandlung des Zeeman-Effektes.

2.5 Die Fermi-Liquid Theorie

Ziel dieses Abschnittes ist es, einen kurzen Abriss der Fermi-Liquid Theorie (FLT) zu geben, dessen Ergebnisse in den Abbildungen der Lebensdauern neben den experimentellen Daten zum Vergleich zu den *ab-initio* Resultaten herangezogen werden. Es soll eine kurze Einführung und Angabe der wichtigsten Gleichungen erfolgen.

Die FLT beschreibt ein homogenes Elektronengas (Jelliummodell). Jedem Elektron läßt sich eine Kugel mit dem Radius r_s (Wigner-Seitz-Radius) zuordnen, quasi der

Raum, der jedem einzelnen Elektron zur Verfügung steht. Daraus ist sofort abzuleiten, daß r_s umso größer ist, je weniger Elektronen sich in der Zelle befinden, bzw. anders ausgedrückt, je geringer die Dichte der Elektronen ist. Der Wigner-Seitz-Radius ist demnach definiert als

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n_0} \quad , \quad (2.39)$$

wobei n_0 die elektronische Dichte des Elektronengases ist. Auch der Fermi-Vektor k_F und die Fermi-Energie E_F lassen sich als Funktionen von r_s angeben. So gilt für den Zusammenhang zwischen Fermi-Vektor und elektronischer Dichte,

$$\begin{aligned} n_0 &= 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} n_k \\ &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \\ &= \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad . \end{aligned} \quad (2.40)$$

Hierbei ist n_k die Besetzungszahl und der Faktor 2 berücksichtigt die Spinfreiheitsgrade. Die Fermi-Energie und der Fermi-Vektor sind hier über die einfache Gleichung

$$E_F = \frac{k_F^2}{2} \quad (2.41)$$

miteinander verbunden. Damit folgt aus dem Zusammenhang der Dichte als Funktion von r_s für den Fermi-Vektor und die Fermi-Energie

$$k_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} \quad (2.42)$$

sowie

$$E_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{2} \frac{1}{r_s^2} \quad . \quad (2.43)$$

Wenn man das Konzept der Selbstenergie, so wie es in dem vorangegangenen Abschnitt vorgestellt wurde, auf ein homogenes Elektronengas anwendet, so ist es

möglich, wie Quinn und Ferrell [Qui58] gezeigt haben, mit dem Wigner-Seitz Radius r_s eine Lebensdauer in Abhängigkeit von der Energie E zu berechnen

$$\begin{aligned}\tau(E) &= \frac{128}{3\pi^2} r_s^{\frac{3}{2}} \frac{E_F^2}{(E - E_F)^2} \\ &= \tau_0 \frac{E_F^2}{(E - E_F)^2} .\end{aligned}\tag{2.44}$$

Man sieht, daß diese Funktion bei $E = E_F$ einen Pol hat. Das starke Ansteigen der FLT-Kurve bei Annäherung an die Fermi-Energie ist physikalisch so zu erklären, daß die Lebensdauer eines Zustandes proportional zur Anzahl der Zustände ist, in die hineingestreut werden kann. In der Nähe der Fermi-Energie werden das immer weniger, was zum Anstieg der Lebensdauer führt. Zu größeren Energien hin fällt die FLT-Kurve quadratisch ab. Je höher also ein angeregter Zustand über der Fermi-Energie liegt, umso kurzlebiger ist er auch. Die starke Divergenz in der unmittelbaren Umgebung der Fermi-Energie zeigt jedoch, daß in diesem Bereich die FLT weit von der Wirklichkeit entfernt ist, denn experimentelle Untersuchungen zeigen, daß auch für sehr kleine Energien die Lebensdauern einen endlichen Wert annehmen. In diesem Energiebereich reicht es also offensichtlich nicht, nur Elektron-Elektron-Streuung zu berücksichtigen. Vielmehr müssen auch Prozesse Elektron-Phonon-Streuung, Transportprozesse, etc. mit in die Rechnung einbezogen werden. Anzumerken ist noch, daß die FLT im Rahmen des homogenen Elektronengases gilt und somit keinerlei Struktureigenschaften, wie beispielsweise Bandstruktureffekte berücksichtigt werden.