

***Ab-initio Untersuchung der linearen und nichtlinearen
optischen Eigenschaften von organischen Materialien
und Ferroelektrika***

-Dissertation-

Arthur Riefer



UNIVERSITÄT PADERBORN
Die Universität der Informationsgesellschaft

Universität Paderborn
Department Physik der Fakultät für Naturwissenschaften
2014

Ab-initio Untersuchung der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften von organischen Materialien und Ferroelektrika

von

Diplom-Physiker

Arthur Riefer

Eine Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegt dem
Department Physik der Fakultät für Naturwissenschaften
an der Universität Paderborn
2014

Promotionskommission:

Vorsitzende/r:
Gutachter/in:
Gutachter/in:
Beisitzer/in:

Eingereicht am:

Mündliche Prüfung am:

DANKSAGUNG

Vielen Menschen aus meinem Umfeld ist es zu verdanken, dass die Arbeit in der vorliegenden Form gelingen konnte.

Ich möchte besonders Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt dafür danken, dass ich die Möglichkeit hatte in der Arbeitsgruppe wissenschaftlich zu arbeiten und diese Arbeit zu verfassen. Viele dankenswerte Hinweise und Ratschläge aus den zahlreichen geführten Diskussionen mit Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt sind auf fruchtbaren Boden gefallen, sodass auf diese Weise die wesentlichen Bausteine zum Bewerkstelligen dieser Arbeit zusammengetragen werden konnten.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Arno Schindlmayr die Unterstützung während meiner Zeit des Verfassens der Arbeit.

Einen Dank aussprechen möchte ich an Dr. Eva Rauls und Dr. Uwe Gerstman für zahlreiche hilfreiche Tipps u.a. zur Arbeitsumgebung und Arbeitsmaterialien sowie bei speziellen Fragestellungen.

Ein großer Dank gilt Dr. Simone Sanna für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei vielen Projekten, die auch eine Basis für das Gelingen der vorliegenden Arbeit darstellen.

Bedanken möchte ich mich bei Simone Lange für viele Hilfen bei der Abwicklung organisatorischer und logistischer Aufgaben.

Meinen ehemaligen Bürokollegen Rebecca Hölscher und Martin Rohrmüller, sowie meinen aktuellen Bürokollegen Hazim Aldahhak, Sergej Neufeld und Christian Braun, wie auch den langjährigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Schmidt Nora Vollmars, Dr. Yanlu Li, Marc Landmann, Matthias Witte und allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für die äußerst positive Arbeitsatmosphäre danken.

Für die vielseitige Unterstützung danke ich besonders meinen Eltern Tatjana und Wladimir Riefer.

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG	v
KAPITEL	
I. Einleitung	1
II. Grundlagen	5
2.1 Das Vielelektronenproblem	5
2.2 Die zweite Quantisierung	6
2.3 Dichtefunktionaltheorie	8
2.3.1 Die Theoreme von Hohenberg und Kohn	8
2.3.2 Die Kohn-Sham-Gleichung	9
2.3.3 Näherungen für den Austausch- und Korrelationsanteil	11
2.3.4 Bedeutung der Kohn-Sham-Energien und ΔSCF -Rechnungen	12
2.4 Ermittlung der Gleichgewichtsgeometrie	14
2.5 Hybrid-Funktionale	14
2.6 Das Konzept der Quasiteilchen	16
2.6.1 Green-Funktionen	16
2.6.2 Die Selbstenergie und das Hedin'sche Gleichungssystem	17
2.6.3 Die Quasiteilchen-Approximation	20
2.6.4 Störungstheoretische Berechnung der Quasiteilchenenergien	21
2.7 Optische Eigenschaften	21
2.7.1 Stromdichte-Response	22
2.7.2 Makroskopische Response-Funktionen	23
2.7.3 Unabhängige (Quasi-) Teilchen Approximation	25
2.7.4 Vielteilcheneffekte im optischen Spektrum	27
2.7.5 Die BSE-Matrix	30
2.7.6 Berechnung des BSE-Spektrums	31
2.8 Eigenschaften von Kristallen und Festkörpern	32
2.8.1 Bravais-Gitter und reziprokes Gitter	32
2.8.2 Bloch-Theorem	33
2.8.3 Born-von Karman Randbedingungen	33
2.9 Die <i>Projector Augmented Wave</i> Pseudopotential-Methode	33
2.10 Numerik	35
2.11 Ausblick	36
III. 2-Aminopyrimidin-Silber(I)-Halbleiter	38
3.1 Die FAP-, OFAP-, und NFAP-Moleküle	41

3.1.1	Strukturelle Relaxation	41
3.1.2	Elektronische Eigenschaften	41
3.1.3	Optische Eigenschaften	45
3.2	Die Molekül-Kristalle	48
3.2.1	DFT-Ergebnisse	48
3.2.2	Der Einfluss von Vielteilcheneffekten	50
3.2.3	Vergleich mit experimentellen Befunden	56
3.3	Zusammenfassung	57
IV. Die Ferroelektrika Lithiumniobat (LN), Lithiumtantalat (LT) und LN-LT-Mischkristalle		58
4.1	Lithiumniobat: Elektronische und optische Eigenschaften	60
4.2	Einfluss modifizierter Stöchiometrie auf die optische Response: Kongruentes Lithiumniobat	67
4.3	Elektronische und optische Eigenschaften von Lithiumniobat-Lithiumtantalat-Mischkristallen	73
V. Zusammenfassung		79
ANHANG		81
A. Fourier-Transformation		82
A.1	Ortsraum-Impulsraum Fourier-Transformation	82
A.2	Zeit-Frequenz Fourier-Transformation	83
B. Publikationen des Autors zum Thema		84
LITERATURVERZEICHNIS		87

KAPITEL I

Einleitung

Seit der Entwicklung eines modernen Spektroskops durch Bunsen, Kirchhoff und von Steinheil in der 2. Hälfte des 19-ten Jahrhunderts hat sich die Spektroskopie in der Wissenschaft und Technik als eine zentrale Methode zur Erfassung von Materialeigenschaften und Gewinnen von Erkenntnissen etabliert [1, 2]. Prinzipiell wird bei einem spektrokopischen Verfahren eine Probe elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt, sodass die Probe eine Reaktion auf diese äußere Störung zeigt. Die Probeneigenschaften werden ermittelt indem man jene Reaktion erfasst und beurteilt. Aufgrund der Indirektheit bedeutender Messmethoden der Festkörperphysik und Materialwissenschaften wie Röntgenstrahlanalyse, Photoelektronenspektroskopie oder Ellipsometrie ist man hierbei auf eine starke theoretische Basis angewiesen bzw. bedarf einer theoretischen Unterstützung zur Interpretation und Auswertung der Messdaten. Die Aussage- und Vorhersagekraft der theoretischen Konzepte steigerte sich insbesondere seit der Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [3, 4]. Das erst in jüngerer Vergangenheit numerisch anwendbare Quasiteilchen-Konzept (QP-Konzept) sowie die Bethe-Salpeter-Gleichung zur Berücksichtigung exzitonischer Effekte zählen heutzutage in der Festkörpertheorie zu den Standard-Methoden zur Berechnung vielfältiger spektroskopischer Eigenschaften.

Die angesprochenen theoretischen Konzepte wie die DFT und das QP-Konzept gehen von grundlegenden Gesetzen der Quantenmechanik aus, sprich *ab-initio*, um das Vielteilchensystem Festkörper oder Kristall zu charakterisieren. Da die Charakterisierung eines relativ kleinen Vielteilchensystems, wie beispielsweise eines Sauerstoff-Moleküls, mit exakten quantenmechanischen Methoden bereits an der notwendigen Menge an numerischer Leistung scheitert [5], wird grundlegend das Vielteilchenproblem in ein effektives Einteilchenproblem transformiert. Der Preis, den man für diese Umwandlung zu zahlen hat, ist die Genauigkeit der Beschreibung. Mit anderen Worten: es sind Approximationen am ursprünglichen Problem vorzunehmen.

Eine quantenmechanische Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ eines N -Teilchensystems, die zusammen mit der Energie E als Lösung des Problems

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

wobei H der Hamilton-Operator ist, gesucht wird, besitzt $3N$ Freiheitsgrade. Zusammen mit der unerlässlichen Diskretisierung der Ortskoordinate steigt die notwendige Speicherkapazität zur numerischen Auswertung rapide an. Einen Ansatz, um dieses Problem zu lösen, bietet die DFT an. Von Hohenberg und Kohn wurde vorgeschlagen, anstelle der Wellenfunktion, die Grundzustands-Dichte $n(\vec{r})$ als Variable zu betrachten und gezeigt, dass diese eindeutig mit dem Hamilton-Operator verknüpft ist. Die gewonnene Reduktion der Freiheitsgrade von $3N$ auf 3 begleicht man mit einer Approximation der Austausch- und Korrelationsenergie. Abhängig von der Qualität der Approximation, wobei häufig die *Local Density Approximation* (LDA) und die *Generalized Gradient Approximation* (GGA) eingesetzt werden, lassen sich große Systeme mit sehr hoher Präzision studieren. Insbesondere hinsichtlich der Charakterisierung des Grundzustandes, wie Kristall-Geometrie oder Bindungsenergie, ist die DFT erheblich [6].

Die DFT ist folglich per Formulierung eine Grundzustandstheorie. Der limitierende Aspekt der DFT bezüglich der IR- und UV-Spektroskopie ist daher die unzureichende Beschreibung der angeregten Zustände. Zusätzliche Ansätze müssen für Letzteres in Betracht gezogen werden. Zum einen kommt hierbei die Hinzunahme der auf der Pauli-Abstoßung beruhenden Austausch-Energie in Frage und zum anderen wird das Quasiteilchen-Konzept eingesetzt. Die von Slater eingeführte Symmetrisierung der Wellenfunktion führt zu einer besseren Beschreibung der unbesetzten Bänder und zu einer Vergrößerung der Bandlücke, die im Rahmen der DFT oftmals unterschätzt wird. Im Vergleich zur einer DFT-Rechnung steigert sich hierbei allerdings auch der Rechenaufwand um ein Vielfaches. Ebenso wird in vielen Fällen auch nur ein durch Parameter gesteuerter Anteil der Austausch-Energie beigemischt. Im Gegensatz dazu, lassen sich mit Hilfe des Quasiteilchen-Konzepts angeregte Zustände parameterfrei studieren.

Die Grundlage des Quasiteilchen-Konzepts bildet wieder ein Perspektiv-Wechsel, bei dem anstelle der vielen stark wechselwirkenden Teilchen in einem Festkörper nur wenige schwach wechselwirkende (Quasi-) Teilchen betrachtet werden [7]. Insbesondere wird die kollektive Anregung eines Festkörpers (d.h. die Anregung aller Teilchen des Festkörpers) durch eine geringe Zahl von sog. Quasiteilchen beschrieben. Mathematisch wird die Dynamik dieser Quasiteilchen beschrieben durch Ein- oder Vielteilchen-Green-Funktionen. Zur vollständigen Lösung des Quasiteilchenproblems werden allerdings noch die vier Operatoren jeweils der Selbstenergie Σ , der abgeschirmtem Coulomb-Wechselwirkung W , der Polarisierbarkeit Π und der Vertex-Funktion Γ eingeführt. Insbesondere in der Selbstenergie Σ ist die Wechselwirkung zwischen Quasiteilchen und dem restlichen System enthalten. Die insgesamt fünf benannten Größen sind nach Hedin gekoppelt in einem Integro-Gleichungssystem, welches u.a. iterativ gelöst werden kann.

Der Quasiteilchenansatz mit der sog. GW -Näherung der Selbstenergie liefert eine sehr gute Beschreibung der Bandstruktur im Vergleich zur Dichtefunktionaltheorie oder Hybrid-Funktional-Ansätzen. Da allerdings die Selbstenergie im Gegensatz zum Austausch- und Korrelationspotential ein nichtlokales Potential ist, vergrößert sich auch der numerische Aufwand. Häufig werden deshalb Quasiteilchenenergien nur störungstheoretisch auf der Basis der DFT-Ergebnisse berechnet. Die Anwendung des QP-Konzepts ist demnach auf kleinere Systeme als es DFT-Untersuchungen erlauben beschränkt.

Die Kenntnis über angeregte Zustände lässt die Berechnung einer Kopplung des Systems mit elektromagnetischer Strahlung zu. Die Reaktion des Systems auf elektromagnetische Strahlung kann durch die Polarisierung P beschrieben werden. Eine Taylor-Entwicklung der Polarisierung nach Ordnungen des elektrischen Feldes E_i ergibt für die kartesischen Komponenten [8, 9, 10]

$$P_i = P_i^0 + \epsilon_0 \chi_{ij} E_j + \epsilon_0 \chi_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (1.2)$$

P_i^0 ist hierbei die spontane Polarisierung, welche insbesondere in Ferroelektrika, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden, einen nichtverschwindenden Beitrag darstellt. Der lineare Suszeptibilitäts-Tensor χ_{ij} ist gekoppelt mit der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$, welche wiederum alle Information über die linearen optischen Eigenschaften einer Probe enthält. So können aus der dielektrischen Funktion unter anderem das Reflexions- und Absorptionsspektrum abgeleitet werden.

Der nichtlineare Suszeptibilitäts-Tensor χ_{ijk} charakterisiert die Amplitude eines Drei-Photonen-Prozesses, bei dem durch zwei einfallende Photonen i.A. unterschiedlicher Frequenzen in einem nichtlinearen Medium, welches als Verstärker dient, ein Photon mit entsprechender linear-kombinierter Frequenz erzeugt wird. Der Einzug derartiger nichtlinearer optischer Prozesse in die Wissenschaft wurde vor etwa 50 Jahren u. a. mit den Experimenten von Franken *et al.* [11] eingeleitet.

Auch die Charakterisierung der optischen Eigenschaften kann auf verschiedenen Genauigkeitsebenen erfolgen. Die Anwendung der Unabhängige-(Quasi-)Teilchen-Näherungen [IPA(IQA)] erfordert nur die Kenntnis der Bandenergien sowie der Wellenfunktionen. Eine

genauere Beschreibung optischen Eigenschaften, bekannt als Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE), wird aus dem Hedin'schen Gleichungssystem hergeleitet. Hierbei werden sowohl die Lokalfelddefekte als auch die Elektron-Loch-Wechselwirkung berücksichtigt. In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass die Berücksichtigung der exzitonischen Effekte zusammen mit der Verwendung der Quasiteilchen-Bandstruktur zur Berechnung qualitativ hochwertiger optischer Spektren führt [12]. Der erforderliche numerische Aufwand zur Berücksichtigung von exzitonischen Effekten in den optischen Eigenschaften ist die Folge eines Eigenwertproblems, auf welches die BSE transformiert wird. Die Dimension der zugrunde liegenden Matrix H^{exc} berechnet sich aus dem Produkt aus der Anzahl der zur numerischen Konvergenz notwendigen k -Punkte der Brillouin Zone n_k , sowie der besetzten n_o und unbesetzten Bänder n_u : $rg(H^{\text{exc}}) = n_k \times n_o \times n_u$. Für Festkörper und Kristalle entspricht dies einem Wert von $10^5..10^6$, sodass üblicherweise eine direkte Diagonalisierung der Matrix nicht ohne großen rechnerischen Aufwand möglich ist bzw. generell nicht erwünscht ist. Aus methodischem Blickwinkel besteht die sog. Exzitonen-Matrix aus einem resonanten und nichtresonanten Anteil, wobei seit den Studien von Albrecht *et al.* [13] an Silizium der nichtresonante Teil vernachlässigt wurde. Neuere Arbeiten haben jedoch gezeigt, dass die resonante - nichtresonante Kopplung insbesondere die optischen Eigenschaften organischer Kristalle und Moleküle beeinflusst [14, 15, 16]. Ein Ziel und Bestandteil dieser Arbeit wird es demnach sein den Einfluss des nichtresonanten Anteils auf die optischen Spektren zu charakterisieren. Dazu werden Aminopyrimidin-Kristalle und -Moleküle untersucht, welche im Jahre 2009 durch Stoll *et al.* [17, 18] synthetisiert wurden. Diese neue Materialklasse weist eine Bandlücke im optisch-sichtbaren Bereich auf und könnte deshalb technologisch interessant sein. Experimentell wurden bereits die geometrischen und optischen Eigenschaften analysiert. Mit den angesprochenen Methoden werden in dieser Arbeit die Eigenschaften der organischen Materialien von theoretischer Seite untersucht.

Die zweite Materialklasse, welche im Rahmen dieser Arbeit behandelt wird, ist die Klasse der Ferroelektrika, genauer gesagt, Lithiumniobat und Lithiumtantalat (LN und LT). Lithiumniobat wird bereits vielfältig in der Technik verwendet und besitzt im Bereich optischer, insbesondere nichtlinearer Bauelemente den gleichen Stellenwert wie Silizium in der Elektronik [19, 20]. Obwohl Lithiumniobat und Lithiumtantalat eine enorme Anzahl von Anwendungen besitzen, sind die elektronischen und optischen Eigenschaften dieser Materialien eher mäßig untersucht. Ein weiteres Element dieser Arbeit wird es daher sein die geometrischen, elektronischen und optischen Eigenschaften von Lithiumniobat und Lithiumtantalat zu charakterisieren. Ein Schwerpunkt wird dabei die Berechnung und Untersuchung der Zweiten Harmonischen sein, welche mit dem Suszeptibilitäts-Tensor χ_{ijk} verbunden ist.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: die theoretischen Methoden, welche in dieser Arbeit verwendet werden, werden in Kapitel II Grundlagen vorgestellt. In Kapitel III werden die Untersuchungen und Ergebnisse hinsichtlich der organischen Moleküle und Halbleiter diskutiert. Kapitel IV präsentiert die Studie der elektronischen und optischen Eigenschaften der Ferroelektrika LN und LT sowie der LN-LT-Mischkristalle. Abschließend wird eine Zusammenfassung bereitgestellt.

KAPITEL II

Grundlagen

Entsprechend einer *ab-initio* Untersuchung wird ausgegangen vom grundlegenden Vielelektronenproblem in einem Festkörper (Abschnitt 2.1). Vorgestellt wird anschließend der Formalismus der Zweiten Quantisierung, welcher eine elegante Formulierung der Vielteilchen-Quantenmechanik erlaubt. Im Abschnitt Dichtefunktionaltheorie 2.3 werden die Hohenberg-Kohn Theoreme und die Kohn-Sham-Gleichung ausgearbeitet. Es folgen zwei kurze Abschnitte zu den Hellmann-Feynman-Kräften sowie den Hybrid-Funktionalen. Das Quasiteilchen-Konzept wird in der darauffolgenden Passage thematisiert. Anschließend folgt eine Abhandlung hinsichtlich der Berechnung der optischen Eigenschaften. Es folgt eine kurze Zusammenfassung der Eigenschaften von Festkörpern und Kristallen sowie der eingesetzten Pseudo-Potential-Methode. Im vorletzten Abschnitt werden Details zur numerischen Implementierung der Theorie angegeben. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einem Ausblick.

2.1 Das Vielelektronenproblem

Die Atome in einem Festkörper werden im Rahmen dieser Arbeit in die Elektronen und Kerne (bzw. Ionen) aufgeteilt. Die Elektronen tragen die Ladung $-e$ und die Kerne die Ladung $Z_K e$, wobei Z_K die Anzahl der Protonen eines Kerns angibt. Nach Ref. [21] kann das System durch den nichtrelativistischen Hamilton-Operator beschrieben werden:

$$\hat{H}_{\text{FK}} = (\hat{T}_{\text{ion}} + \hat{V}_{\text{ion-ion}}) + (\hat{T} + \hat{U}) + \hat{V}. \quad (2.1)$$

Die in Gl. (2.1) vorkommenden Operatoren haben die folgenden Bedeutungen:

$$\hat{T}_{\text{ion}} - \text{Operator der kinetischen Energie der Ionen} \quad (2.2)$$

$$\hat{V}_{\text{ion-ion}} - \text{Operator der potentiellen Energie der Ionen} \quad (2.3)$$

$$\hat{T} - \text{Operator der kinetischen Energie der Elektronen} \quad (2.4)$$

$$\hat{U} - \text{Operator der Elektron-Elektron-Wechselwirkung} \quad (2.5)$$

$$\hat{V} - \text{Operator der Elektron-Ion-Wechselwirkung.} \quad (2.6)$$

Wie 1924 von Born und Oppenheimer [22] gezeigt, kann das Gesamtproblem $\hat{H}_{\text{FK}}\Psi = E\Psi$ durch ein von der Gitterdynamik entkoppeltes Problem mit beweglichen Elektronen, die sich im Feld fixierter Kerne befinden, approximiert werden. Der Grund dafür ist der große Massenunterschied zwischen der Protonenmasse m_p und der Elektronenmasse m mit einem Verhältnis von $\frac{m_p}{m} = 1836$. Bei leichten Elementen kann man zudem von Spineffekten absehen, sodass insgesamt die Beschreibung der Elektronen-Dynamik im Feld fixierter Kerne durch den folgenden Hamilton-Operator erfolgt [23]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}. \quad (2.7)$$

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, ausgedrückt durch den Operator \hat{U} , wird weiterhin reduziert auf die Coulomb-Wechselwirkung, da der Erwartungswert der Stromdichte im hier vorausgesetzten thermodynamischen Gleichgewicht verschwindet.

2.2 Die zweite Quantisierung

Die Anzahl der Atome in einem Festkörper liegt in der Größenordnung der Avogadrozahl 10^{23} und der Abstand der Teilchen ist kleiner als die Fermi-Wellenlänge, sodass quantenmechanische Effekte berücksichtigt werden müssen. Zur Charakterisierung des Systems eignet sich der Formalismus der Zweiten Quantisierung aufgrund der Vereinfachung der Beschreibung von Mehrteilchensystemen im Rahmen der Vierteilchen-Quantenmechanik. Der Formalismus der Zweiten Quantisierung wird in vielen Büchern dargestellt. Der aktuelle Abschnitt orientiert sich an den Refs. [21] und [24].

Eingeführt werden die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$a_x^+, a_x, \quad (2.8)$$

mit dem Index x , der einen Satz von Quantenzahlen eines Einteilchenzustandes repräsentiert. Falls die vorliegenden Teilchen identische Fermionen sind, unterliegen die Operatoren Gl.(2.8) den fundamentalen Anti-Vertauschungsrelationen:

$$[a_x, a_{x'}^+]_+ = a_x a_{x'}^+ + a_{x'}^+ a_x = \delta_{xx'} \quad (2.9)$$

$$[a_x, a_{x'}]_+ = [a_x^+, a_{x'}^+]_+ = 0. \quad (2.10)$$

Durch die Definition des Vakuum-Zustands $|0\rangle$ ist es möglich N -Teilchenzustände durch sukzessive Anwendung der Erzeugungsoperatoren a_x^+ zu konstruieren:

$$|\phi_{x_1} \phi_{x_2} \dots \phi_{x_N}\rangle^{(A)} = a_{x_1}^+ a_{x_2}^+ \dots a_{x_N}^+ |0\rangle \quad \text{mit} \quad \langle \phi_{x_1} \phi_{x_2} \dots \phi_{x_N}|^{(A)} |\phi_{x_1} \phi_{x_2} \dots \phi_{x_N}\rangle^{(A)} = 1. \quad (2.11)$$

Die Einteilchenzustände $\{|\phi_x\rangle\}$ in Gl. (2.11) sind nichtentartete orthonormierte Eigenzustände eines hermiteschen Operators $\hat{\phi}_x$. Der antisymmetrische fermionische N -Teilchen-Zustand Gl. (2.11) kann auch durch eine Slaterdeterminante eines Produktzustandes dargestellt werden:

$$|\phi_{x_1} \phi_{x_2} \dots \phi_{x_N}\rangle^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{sgn(\mathcal{P})} \mathcal{P} \{|\phi_{x_1}\rangle \otimes |\phi_{x_2}\rangle \otimes \dots \otimes |\phi_{x_N}\rangle\} \quad (2.12)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{sgn(\mathcal{P})} \mathcal{P} |\phi_{x_1} \phi_{x_2} \dots \phi_{x_N}\rangle \quad (2.13)$$

$$(2.14)$$

Die $\{|\phi_{x_1} \phi_{x_2} \dots \phi_{x_N}\rangle^{(A)}\}$ formen eine Basis des N -Fermionen-Hilbertraumes \mathcal{H}_N . Bei einem kontinuierlichen Spektrum des Operators $\hat{\phi}_x$ lautet die Vollständigkeitsrelation

$$\mathbb{I}_N = \int dx_1 \int dx_2 \dots \int dx_N |\phi_{x_1} \phi_{x_2} \dots \phi_{x_N}\rangle^{(A)} \langle \phi_{x_1} \phi_{x_2} \dots \phi_{x_N}|^{(A)}. \quad (2.15)$$

Von praktischem Nutzen ist die Einführung der Feldoperatoren:

$$\Psi^{(+)}(y) = \sum_x \phi_x^{(*)}(y) a_x^{(+)}, \quad \text{mit} \quad y \in \{(\vec{r}, \sigma, t)\}, \{(\vec{r}, \sigma)\}, \{\vec{r}\} \quad \text{und} \quad (2.16)$$

$$\int dy \phi_x^*(y) \phi_{x'}^*(y) = \delta_{xx'} \quad \text{und} \quad \int dx \phi_x^*(y) \phi_x^*(y') = \delta_{yy'}. \quad (2.17)$$

Die Eigenkets $\{|\vec{r}\rangle\}$ des Einteilchen-Ortsoperators $\hat{\vec{r}}$ lassen sich mit Hilfe der Feldoperatoren darstellen (mit $y \in \{(\vec{r})\}$):

$$|\vec{r}\rangle = \Psi^+(\vec{r}) |0\rangle \text{ mit } \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.18)$$

Mit Hilfe von Gl. (2.18) erhält man eine nützliche Darstellung des Identitätsoperators:

$$\mathbb{I}_N = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N |\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N|, \quad (2.19)$$

wobei¹

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_N \rangle = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}'_1) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'_2) \dots \delta(\vec{r}_N - \vec{r}'_N). \quad (2.20)$$

Aus der Verwendung von Gln. (2.11) und (2.19) geht hervor:

$$|\phi_{x_1} \phi_{x_2} \dots \phi_{x_N}\rangle^{(A)} = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N \Phi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) |\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\rangle, \quad (2.21)$$

wobei $\Phi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ eine antisymmetrisierte N -Teilchen-Wellenfunktion ist (Hartree-Fock-Wellenfunktion). Da dies einer Slater-Determinante $\det\{\phi_{x_j}(\vec{r}_i)\}$ entspricht, gilt auch:

$$\Phi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N (-1)^{1+j} \phi_{x_j}(\vec{r}_1) \Phi^{(A)}(\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.22)$$

In der Besetzungszahldarstellung können Ein- und Zweiteilchenoperatoren $\hat{A}^{(1)}$ und $\hat{A}^{(2)}$ wie folgt dargestellt werden:

$$A^{(1),\text{occ}} = \int dx_1 \int dx_2 A_{x_1 x_2}^{(1)} a_{x_1}^+ a_{x_2}^- \quad (2.23)$$

$$A^{(2),\text{occ}} = \frac{1}{2} \int dx_1 \dots \int dx_4 A_{x_1 x_2 x_3 x_4}^{(2)} a_{x_2}^+ a_{x_1}^+ a_{x_3}^- a_{x_4}^- \quad (2.24)$$

Für die Matrixelemente $A_{x_1 x_2}^{(1)}$ und $A_{x_1 x_2 x_3 x_4}^{(2)}$ gilt unter Verwendung der Ortsraum-Basis:

$$A_{x_1 x_2}^{(1)} = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_{x_1}^*(\vec{r}_1) \langle \vec{r}_1 | \hat{A}^{(1)} | \vec{r}_2 \rangle \phi_{x_2}(\vec{r}_2) \quad (2.25)$$

$$A_{x_1 x_2 x_3 x_4}^{(2)} = \int d^3r_1 \dots \int d^3r_4 \phi_{x_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{x_2}^*(\vec{r}_2) \langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 | \hat{A}^{(2)} | \vec{r}_3 \vec{r}_4 \rangle \phi_{x_3}(\vec{r}_3) \phi_{x_4}(\vec{r}_4). \quad (2.26)$$

Insbesondere lassen sich die Ortsraum-Matrixelemente der lokalen Einteilchenoperatoren \hat{T} und \hat{V} [Gln. (2.4) und (2.6)] sowie des Zweiteilchenoperators \hat{U} [Gl. (2.5)] angeben:

$$\langle \vec{r}_1 | \hat{T} | \vec{r}_2 \rangle = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} \right] =: \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) T(\vec{r}_1) \quad (2.27)$$

$$\langle \vec{r}_1 | \hat{V} | \vec{r}_2 \rangle = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \left[-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_s \frac{Z_s e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_s|} \right] =: \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) v(\vec{r}) \quad (2.28)$$

$$\langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 | \hat{U} | \vec{r}_3 \vec{r}_4 \rangle = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_3) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_4) \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] =: \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_3) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_4) u(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.29)$$

In den Gln. (2.27) - (2.29) geben Z_s und \vec{R}_s die Ladung und Position des s -ten Kerns an. Die Spinquantenzahl tritt hierbei nicht auf. Da in dieser Arbeit nichtmagnetische Systeme bearbeitet werden, wird der Spinfreiheitsgrad entweder auf einen doppelten Entartungsgrad der Einteilchenzustände reduziert oder durch Besetzungszahlen ausgedrückt. Eine detaillierte Untersuchung des Effektes der Spinquantenzahl findet nur in einzelnen Fällen statt.

¹Der Zustand $|\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\rangle$ ist antisymmetrisch.

2.3 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine sehr erfolgreiche Methode um die Grundzustandseigenschaften von großen Systemen zu charakterisieren. Das Fundament der DFT bilden die beiden Theoreme von Hohenberg und Kohn, welche die elektronische Grundzustandsdichte als Variable festlegen und beweisen, dass diese mit dem Hamilton-Operator eindeutig verknüpft ist. Die praktische Anwendung der DFT erfordert den Einsatz der Kohn-Sham-Gleichung, welche auf einer Abbildung eines wechselwirkenden Systems auf ein wechselwirkungsfreies Elektronengas aufgebaut ist. Die Abschnitte 2.3.1 und 2.3.2 basieren insbesondere auf Ref. [23].

2.3.1 Die Theoreme von Hohenberg und Kohn

Die Voraussetzung der Hohenberg-Kohn Theoreme ist das Vorhandensein eines Vielelektronensystems, welches durch den Hamilton-Operator Gl. (2.7) charakterisiert wird. Zudem soll das Potential \hat{V} des gegebenen Eigenwertproblems

$$\hat{H} |\Phi\rangle = (\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}) |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \quad (2.30)$$

im einfachsten Fall so gewählt werden, dass die Lösung der obigen Schrödinger Gleichung einen nichtentarteten Grundzustand $|\Phi\rangle$ mit der Energie E_Φ besitzt. Die Potentiale \hat{V} mit dieser Eigenschaft werden zusammengefasst in einem Raum \mathcal{V} . Durch die Lösung der Schrödinger Gleichung Gl. (2.30) wird eine surjektive Abbildung $C : \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{P}$ definiert, wobei \mathcal{P} der Raum aller Grundzustände $|\Phi\rangle$ ist, welche eine (nichtentartete) Lösung von Gl. (2.30) zu einem bestimmten Potential \hat{V} sind. Eine weitere ebenfalls surjektive Abbildung $D : \mathcal{P} \rightarrow \mathcal{N}$ wird festgelegt durch die Berechnung der Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ über

$$n(\vec{r}) = \langle \Phi | \hat{n}(\vec{r}) | \Phi \rangle = \langle \Phi | \Psi^+(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) | \Phi \rangle. \quad (2.31)$$

\mathcal{N} bezeichnet den Raum aller Grundzustandsdichten, die auf diese Weise berechnet werden können. Durch Hohenberg und Kohn wurde bewiesen, dass die surjektiven Abbildungen C und D auch injektiv und folglich bijektiv sind. Durch das Vorhandensein der Umkehrabbildungen $(CD)^{-1}$, C^{-1} und D^{-1} lässt sich das erste Hohenberg-Kohn Theorem formulieren:

Theorem 1. Für ein Vielelektronensystem sind der Grundzustand $|\Phi\rangle$ (und die Grundzustandsenergie E_Φ) sowie das Potential \hat{V} eindeutige Funktionale der Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$.

Das zweite Hohenberg-Kohn Theorem betrifft das Minimierungsprinzip der Energie bei der Variation nach der Grundzustandsdichte. In diesem Zusammenhang kann wegen der Existenz der Umkehrabbildung D^{-1} das folgende Energiefunktional $E_{V_0} : \mathcal{N} \rightarrow \mathbb{R}$ definiert werden:

$$E_{V_0}[n] = \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{U} | \Phi[n] \rangle. \quad (2.32)$$

Bei einem multiplikativen Operator \hat{V}_0 , wie es nach Gl. (2.28) der Fall ist, lässt sich schreiben:

$$E_{V_0}[n] = \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \Phi[n] \rangle + \int dr^3 n(\vec{r}) v_0(\vec{r}) =: F[n] + \int dr^3 n(\vec{r}) v_0(\vec{r}), \quad (2.33)$$

wobei das Universalfunktional $F[n]$ eingeführt wurde. Die Universalität von $F[n]$ wird legitimiert durch die Unabhängigkeit vom äußeren Potential $v_0(\vec{r})$ und zieht eine identische Form für alle Vielelektronensysteme wie Moleküle oder Festkörper nach sich. Bezeichnet man die mit dem Potential \hat{V}_0 über die Abbildung (CD) gekoppelte Grundzustandsdichte (und Energie) mit $n_0(\vec{r})$ (und E_0), so hat das Energiefunktional $E_{V_0}[n]$ die Eigenschaft:

$$E_0 < E_{V_0}[n] \text{ für } n \neq n_0, n \in \mathcal{N} \quad (2.34)$$

$$E_0 = E_{V_0}[n_0]. \quad (2.35)$$

Das zweite Hohenberg-Kohn Theorem lässt sich demnach wie folgt zusammenfassen:

Theorem 2. Bei der Variation des Energiefunktionalen $E_{V_0}[n]$ nach der Grundzustandsdichte n nimmt es sein Minimum an der zum Potential \hat{V}_0 gehörenden Grundzustandsdichte n_0 an.

Die Hohenberg-Kohn Theoreme lassen sich auf entartete Grundzustände erweitern. Hierfür werden die Räume

$$\mathcal{P} = \bigcup_{V \in \mathcal{V}} \mathcal{P}_V \text{ und } \mathcal{N} = \bigcup_{V \in \mathcal{V}} \mathcal{N}_V \quad (2.36)$$

als Vereinigung der Unterräume \mathcal{P}_V und \mathcal{N}_V definiert. Letztere enthalten die Grundzustände, die über die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit einem Potential \hat{V} erzeugt werden, und die Grundzustandsdichten, welche über Gl. (2.31) aus $|\Phi\rangle \in \mathcal{P}_V$ berechnet werden. Analog zum Fall des nichtentarteten Grundzustandes kann man zeigen, dass C^{-1} , D und $(CD)^{-1}$ zulässige Abbildungen sind. Insbesondere die Existenz von $(CD)^{-1}$ koppelt an jede Grundzustandsdichte n ein Potential $V[n]$. Da allerdings D nicht invertierbar ist, ist eine modifizierte Definition von $E_{V_0}[n]$ und $F[n]$ erforderlich: offensichtlich gilt für $|\Phi\rangle_i \in \mathcal{P}_V$:

$$\langle \Phi_i | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}[n] | \Phi_i \rangle = E, \quad (2.37)$$

wodurch die Energie E durch die Dichte festgelegt ist. Folglich lassen sich

$$F[n] := E - \int d^3r n(\vec{r}) v([n], \vec{r}) \text{ und} \quad (2.38)$$

$$E_{V_0}[n] := F[n] + \int d^3r v_0(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (2.39)$$

als Funktionale der Grundzustandsdichte definieren und das Minimierungsprinzip anwenden.

Die beiden Theoreme von Hohenberg und Kohn beweisen also die Existenz der Funktionale $E_{V_0}[n]$ und $F[n]$. Über die Form und Konstruktion der Funktionale werden allerdings keine Aussagen gemacht. Erst durch geeignete Approximationen mit Hilfe des Kohn-Sham-Systems und der Kohn-Sham-Gleichung kann die DFT für praktische Rechnungen eingesetzt werden.

2.3.2 Die Kohn-Sham-Gleichung

Das Kohn-Sham-System ist ein System N wechselwirkungsfreier Elektronen, welches durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T} + \hat{V}_{KS} \quad (2.40)$$

charakterisiert wird. Analog zu einem System wechselwirkender Elektronen existiert nach den Hohenberg-Kohn Theoremen das Energiefunktional

$$E_{KS}[n] = T_{KS}[n] + \int d^3r v_{KS}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (2.41)$$

und die Einteilchenzustände, welche in Form einer Slater-Determinante nach Gl. (2.14) den Grundzustand erzeugen, sind ebenfalls Funktionale der Grundzustandsdichte, d.h. $|\phi_i\rangle = |\phi_i[n]\rangle$. $T_{KS}[n]$ ist die kinetische Energie des Systems

$$T_{KS}[n] = \sum_{i=1}^{\infty} f_i \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \phi_i(\vec{r}), \quad (2.42)$$

wobei für die Besetzungszahlen $\sum_{i=1}^{\infty} f_i = N$ gilt und die energetisch niedrigsten Orbitale $\{\phi_i(\vec{r})\}$ besetzt sind. Die Grundzustandsdichte kann durch die Einteilchenwellenfunktionen ausgedrückt werden:

$$n_{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} f_i |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.43)$$

Bei der Variation des Energiefunktionalen (2.41) nach ϕ_i^* unter Einhaltung der beiden Nebenbedingungen

$$\int d^3 r n(\vec{r}) = N \Leftrightarrow \mu \left[\int d^3 r n(\vec{r}) - N = 0 \right] \text{ und} \quad (2.44)$$

$$\int d^3 r |\phi_i(\vec{r})|^2 = 1 \Leftrightarrow (\varepsilon_i - \mu) \left[\int d^3 r |\phi_i(\vec{r})|^2 - 1 = 0 \right] \quad (2.45)$$

durch die Lagrange'schen Multiplikatoren μ und $(\varepsilon_i - \mu)$ erhält man die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_{KS} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.46)$$

Aus Gl. (2.46) lassen sich die Orbitale und Einteilchenenergien ermitteln.

Nun wird das Kohn-Sham-System mit einem System wechselwirkender Elektronen durch die Annahme gekoppelt, dass zu jeder Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ eines wechselwirkenden Systems ein Potential $v_{KS}(\vec{r})$ existiert, sodass gilt:

$$n(\vec{r}) = n_{KS}(\vec{r}). \quad (2.47)$$

Das gesuchte Potential v_{KS} wird ermittelt indem man zunächst das Austausch- und Korrelationsfunktional $E_{XC}[n]$ definiert:

$$E_{XC}[n] := F[n] - \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' n(\vec{r}) u(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') - T_{KS}[n]. \quad (2.48)$$

Es enthält die Differenz zwischen der Energie eines (wechselwirkenden) Elektronengases $F[n]$ und der Hartree-Fock-Energie F_{HF} (*Korrelationsenergie*)

$$E_C := F[n] - F_{HF} = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} | \Phi \rangle - \langle \Phi^{(A)} | \hat{T} + \hat{U} | \Phi^{(A)} \rangle \quad (2.49)$$

sowie die Differenz zwischen der Hartree-Fock-Energie und der Hartree-Energie F_H (*Austauschenergie*)

$$E_X := F_{HF} - F_H = \langle \Phi^{(A)} | \hat{T} + \hat{U} | \Phi^{(A)} \rangle - \sum_i f_i \langle \phi_i | \hat{T} + \hat{U} | \phi_i \rangle. \quad (2.50)$$

Mit $|\Phi^{(A)}\rangle$ wird die Slaterdeterminante nach Gl. (2.14) bezeichnet. Mit Hilfe des Austausch- und Korrelationsfunktional kann das Energiefunktional $E_{V_0}[n]$ [Gl. (2.33)] wie folgt geschrieben werden:

$$E_{V_0}[n] = T_{KS}[n] + \int d^3 r v_0(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' n(\vec{r}) u(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') + E_{XC}[n]. \quad (2.51)$$

Unter Verwendung der Stationarität des Energiefunktionalen für kleine Variationen δn um die zum Potential V_0 entsprechende Grundzustandsdichte n_0 erhält man für das gesuchte Potential v_{KS} :

$$v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d^3 r u(\vec{r}, \vec{r}') n_0(\vec{r}') + v_{XC}([n_0], \vec{r}) \quad (2.52)$$

mit dem XC-Potential

$$v_{XC}([n_0], \vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \Big|_{n=n_0}. \quad (2.53)$$

Insgesamt wird Gl. (2.46) mit dem Potential (2.52) Kohn-Sham-Gleichung genannt:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(\vec{r}) + \int d^3 r' u(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') + v_{XC}([n], \vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.54)$$

Die Lagrange'schen Multiplikatoren $\{\varepsilon_i\} = \{\varepsilon_i^{DFT}\}$ werden Kohn-Sham-Energien genannt und μ als höchstes besetztes Energieniveau lässt sich als Fermi-Energie identifizieren $\mu = \varepsilon_F$. Die Grundzustandsdichte ergibt sich nach Gl. (2.43), wobei die Besetzungszahlen näher spezifiziert werden können:

$$f_i = \begin{cases} 1, & \varepsilon_i < \mu \\ 0 \leq f_i \leq 1, & \varepsilon_i = \mu \\ 0, & \varepsilon_i > \mu \end{cases} \quad (2.55)$$

Durch die Eliminierung der kinetischen Energie $T_{KS} = \sum_i f_i \varepsilon_i - \int d^3r n(\vec{r}) v_{KS}(\vec{r})$ findet man folgenden Ausdruck für die elektronische Grundzustandsenergie:

$$E[n] = \sum_{i=1}^{\infty} f_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' n(\vec{r}) u(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') + E_{XC} - \int d^3r v_{XC}([n], \vec{r}) n(\vec{r}). \quad (2.56)$$

Da zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichung (2.54) die Lagrange'schen Multiplikatoren ε_i und Orbitale ϕ_i zu ermitteln sind und der Hamilton-Operator selbst von den Orbitalen abhängt, wird die Kohn-Sham-Gleichung in der Praxis selbstkonsistent gelöst.

2.3.3 Näherungen für den Austausch- und Korrelationsanteil

Der einzige unbekannte Ausdruck in der Kohn-Sham-Gleichung (2.54) bzw. in der elektronischen Grundzustandsenergie Gl. (2.56) sind die Austausch- und Korrelationsbeiträge (XC-Beiträge) v_{XC} bzw. E_{XC} . Um einen geeigneten (und approximierten) Ausdruck für die XC-Beiträge zu finden, stützt man sich auf die Theorie eines homogenen Elektronengases. Im Rahmen des Jellium-Modells lässt sich die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron ϵ_{XC} schreiben [25] als:

$$\epsilon_{XC}(n^{\text{hom}}) = \epsilon_X(n^{\text{hom}}) + \epsilon_C(n^{\text{hom}}) = -\frac{0.9163}{r_s(n^{\text{hom}})} + \epsilon_C(n^{\text{hom}}) \quad (2.57)$$

mit dem Wigner-Radius $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n^{\text{hom}} a_B^3}\right)^{\frac{1}{3}}$ (a_B - Bohrradius), welcher von der Dichte des homogenen Elektronengases n^{hom} abhängt. Als *Local Density Approximation* (LDA) wird das Ersetzen von n^{hom} in Gl. (2.57) durch eine ortsabhängige Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ bezeichnet. Infolgedessen kann die XC-Energie geschrieben werden als:

$$E_{XC} \simeq E_{XC}^{\text{LDA}} = E_X^{\text{LDA}} + E_C^{\text{LDA}} = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n(\vec{r})). \quad (2.58)$$

Während die LDA-Austauschenergie E_X^{LDA} eine Abhängigkeit von $n^{\frac{4}{3}}$ zeigt, existieren verschiedene Parametrisierungen der Korrelationsenergie E_C^{LDA} . In der vorliegenden Arbeit wird die Parametrisierung von Perdew und Zunger [26] verwendet, welche auf den durch Monte-Carlo-Simulationen berechneten Korrelationsenergien von Ceperley und Alder [27] basiert.

Ursprünglich aus der Theorie des homogenen Elektronengases liefert die LDA erwartungsgemäß eine gute Beschreibung von Systemen mit geringen Dichteinhomogenitäten. Erfolgreich ist die LDA allerdings auch bei Systemen mit größeren Dichtefluktuationen. Dies ist zurückzuführen auf die Eigenschaften des im Rahmen der LDA berechneten sog. XC-Lochs $n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$, welches eine Minderung der Ladungsdichte um ein bestimmtes Elektron aufgrund der Coulomb-Abstoßung und des Pauli-Prinzips verursacht [28]. Dieses trägt nur im sphärischen Mittel zur XC-Energie bei, sodass sich räumlich variierende Beiträge teilweise aufheben. Weiterhin erfüllt es die Summenregel $\int d^3r' n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = -1$. Die Eigenschaften des XC-Lochs sind zugleich der Grund dafür, dass eine systematische Erweiterung der LDA (durch eine Taylor-Entwicklung)

unter Berücksichtigung der Dichtegradienten $\nabla_r n(\vec{r})$, wie schon Hohenberg und Kohn [3] sowie Kohn und Sham [4] vorgeschlagen, zunächst nicht zu einer Verbesserung der Beschreibung von Grundzustandseigenschaften führt. Wie von Langreth und Perdew [29, 30] gezeigt, verletzt die sog. *Gradient Expansion Approximation* (GEA) die Summenregel. Erst durch die Berücksichtigung abgeleiteter Regeln für das XC-Loch, einschließlich der Summenregel, wurden Dichtegradienten in die Berechnung der XC-Beiträge aufgenommen [31, 32, 33, 34]. Diese sog. *Generalized Gradient Approximation(s)* (GGA) verbessern im Vergleich zur LDA bei vielen Systemen die Beschreibung von strukturellen und energetischen Eigenschaften [6]. Wichtige Vertreter der GGAs, welche auch im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kommen, sind das *PW91*-Funktional [33, 35] und das *PBE*-Funktional [34, 36].

2.3.4 Bedeutung der Kohn-Sham-Energien und Δ_{SCF} -Rechnungen

Bisher hatten die Kohn-Sham-Energien $\{\varepsilon_i\}$ die Funktion von Lagrange'schen Multiplikatoren. Die energetische Lage der besetzten Kohn-Sham-Zustände zeigt im Vergleich mit experimentell gemessenen Energieniveaus oder Bandstrukturen jedoch gute Übereinstimmung [37]. Naheliegend ist es demnach auch die unbesetzten Zustände als angeregte Zustände zu betrachten. In dieser Hinsicht wird die Schwäche der DFT als Grundzustandstheorie deutlich: viele Bandstrukturen und Energieniveaus oberhalb des Fermi-Levels werden schlecht beschrieben. Insbesondere wird in vielen Halbleitern und Isolatoren die fundamentale Bandlücke unterschätzt. Dies ist zu einem Teil durch die Approximation des Austausch- und Korrelationsfunktional erklärbar und zum anderen durch die konzeptionelle Kopplung eines wechselwirkenden Systems auf das wechselwirkungsfreie Kohn-Sham-System. Mit Hilfe der Einführung eines erweiterten HK-Funktional $\tilde{E}[\vec{\phi}, \vec{f}]$ mit $\vec{\phi} = (\phi_1, \phi_2, \dots)$ und $\vec{f} = (f_1, f_2, \dots)$, indem beliebige Besetzungszahlen f_i zugelassen werden, und dem Janak'schen Theorem [38] $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial f_i} = \varepsilon_i$ lässt sich die Beziehung zwischen der Bandlücke E^{Gap} eines Materials und dem entsprechenden Kohn-Sham-Gap $E^{\text{Gap,KS}}$ aufstellen [37]:

$$E^{\text{Gap}} - E^{\text{Gap,KS}} = \Delta. \quad (2.59)$$

E^{Gap} ergibt sich aus der Differenz der Ionisierungsenergie I und der Elektronenaffinität A ,

$$E^{\text{Gap}} = I - A = (E^{N-1} - E^N) - (E^N - E^{N+1}), \quad (2.60)$$

und $E^{\text{Gap,KS}}$ bezeichnet die Energiedifferenz zwischen dem (energetisch-) niedrigsten unbesetzten Zustand [*conduction band minimum* (CBM)] und dem höchsten besetzten Zustand [*valence band maximum* (VBM)]:

$$E^{\text{Gap,KS}} = \varepsilon^{\text{CBM}} - \varepsilon^{\text{VBM}}. \quad (2.61)$$

Mit den Indizes $N, N \pm 1$ sind in Gl. (2.60) Terme gekennzeichnet, die sich auf ein $N, N \pm 1$ -Elektronensystem beziehen. Die Differenz $\Delta > 0$ kann nach Sham und Schlüter [39] sowie nach Godby *et al.* [40] einen beträchtlichen Anteil des Fehlers bei der Berechnung der Bandlücken über Gl. (2.61) verursachen und ist nicht zwingend korreliert mit der Approximation des XC-Funktional.

Obgleich zunächst angenommen wurde, dass die tatsächliche Berechnung der Quasiteilchen-Bandlücke nach Gl. (2.60) nur zweckmäßig für räumlich begrenzte Systeme ist [41], formulierten Chan und Ceder [42] im Jahre 2010 eine Erweiterung dieser Methode auf periodisch-fortgesetzte Systeme: Da bei einem Festkörper mit N Valenzzuständen (und N_0 Valenzzuständen pro Einheitszelle, vgl. Abschnitt 2.8) ein Elektron zu entfernen/hinzuzufügen äquivalent ist zur Entfernung/Hinzufügung von $n = \frac{N_0}{N}$ Elektronen pro Einheitszelle mit N_0 besetzten Zuständen, lassen sich Quasiteilchen-Bandlücken mit Hilfe der Energien $E(N_0), E(N_0 + n)$ und $E(N_0 - n)$

berechnen. Obwohl in den meisten Fällen $n \in \mathbb{R}$ gilt, lässt sich Gl. (2.60) anwenden, sodass folgt:

$$E^{\text{Gap,FK}} = \frac{1}{n} [E(N_0 + n) + E(N_0 - n) - 2E(N_0)] \quad (2.62)$$

Der Erfolg dieser Methode basiert auf der Tatsache, dass sich innerhalb der Ausdehnung des XC-Lochs im Mittel die gleiche Anzahl an Elektronen aufhalten.

Bereits Gl. (2.60) zeigt, dass zentrale elektronische Größen durch eine Differenz von Grundzustandsenergien verschiedener Systeme berechnet werden können. Da in diesem Fall mehrere selbstkonsistente Rechnungen durchzuführen sind, wird dieses Verfahren als ΔSCF (*SCF - self-consistent field*)-Rechnung bezeichnet. Die Realisierung von Vielteilchenzuständen, deren Besetzung von der Grundzustandsbesetzung abweicht, erfolgt durch die Vorgabe fixierter Besetzungszahlen \vec{f} im Funktional $\tilde{E}[\vec{\phi}, \vec{f}]$. Analog zur selbstkonsistenten Berechnung eines $(N + 1)$ -Grundzustandes durch die Festsetzung der Besetzungszahlen

$$\vec{f}_{N+1} = \begin{cases} f_i = 1, & i \leq N + 1 \\ f_i = 0, & i > N + 1, \end{cases} \quad (2.63)$$

kann eine Elektron-Loch-Anregung durch

$$\vec{f}_{eh} = \begin{cases} f_i = 1, & i \leq N \text{ und } i \neq h < N \\ f_i = 0, & i > N \text{ und } i \neq e > N \\ f_h = 0 & \text{und } f_e = 1 \end{cases} \quad (2.64)$$

simuliert werden. Die Energiedifferenz

$$\Delta E_{eh} = \tilde{E}[\vec{\phi}_{eh}, \vec{f}_{eh}] - E^N \quad (2.65)$$

stellt eine Elektron-Loch-Anregungsenergie dar². Einen Vergleichswert zu der Anregungsenergie Gl. (2.65) und mit dem Vorteil der Notwendigkeit nur einer selbstkonsistenten Rechnung versehen liefert der Zustand entsprechend der Besetzung [23, 43]

$$\vec{f}_T = \begin{cases} f_i = 1, & i \leq N \text{ und } i \neq h < N \\ f_i = 0, & i > N \text{ und } i \neq e > N \\ f_e = f_h = \frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.66)$$

Denn wegen

$$\Delta E_{eh} = E[\vec{f}_T + \Delta \vec{f}_{eh}] - E[\vec{f}_T - \Delta \vec{f}_{eh}] \quad (2.67)$$

mit

$$\Delta \vec{f}_{eh} = \begin{cases} f_h = \frac{1}{2} \\ f_e = -\frac{1}{2} \\ f_i = 0, & i \neq e, h \end{cases} \quad (2.68)$$

kann durch eine Entwicklung von Gl. (2.67) um \vec{f}_T und mit Hilfe des Janak'schen Theorems gezeigt werden, dass

$$\Delta E_{eh} = \varepsilon_e[\vec{f}_T] - \varepsilon_h[\vec{f}_T] + \mathcal{O}((\Delta f)^3). \quad (2.69)$$

Studiert wurde die Elektron-Loch-Wechselwirkung mit ΔSCF -Methoden u.a. in der Arbeiten [44, 45, 46]. Es stellte sich heraus, dass die Gln. (2.65) und (2.69) die Elektron-Loch-Wechselwirkung nur für räumlich begrenzte Systeme korrekt beschreiben.

An dieser Stelle sei die Berechnung des Stokes-Shifts erwähnt, da hierfür ebenfalls ΔSCF -Methoden eingesetzt werden können. Die Fixierung der Besetzungszahlen entsprechend Gl. (2.64) zusammen mit einer ionischen Relaxation, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, sodass

²Mit der Fixierung der Besetzungszahlen werden die Eigenfunktionen $\vec{\phi} \rightarrow \vec{\phi}_{eh}$ in Gl. (2.65) modifiziert.

die neue Gleichgewichtsgeometrie \vec{R}_{eh} entsteht, führt auf die niedrigste Emissionsenergie des Systems:

$$\Delta E_{eh}^* = \tilde{E}[\vec{\phi}_{eh}, \vec{f}_{eh}, \vec{R}_{eh}] - E^N[\vec{R}_{eh}]. \quad (2.70)$$

Aus der Differenz

$$\Delta_S = \Delta E_{eh} - \Delta E_{eh}^* \quad (2.71)$$

ergibt sich der Stokes-Shift Δ_S .

2.4 Ermittlung der Gleichgewichtsgeometrie

In Abschnitt 2.3 wurde eine feste Anordnung der Ionen vorausgesetzt um das elektronische Gleichgewicht im Rahmen DFT zu ermitteln. Das Auffinden der tatsächlichen ionischen Gleichgewichtsgeometrie erfordert jedoch zusätzlich die Betrachtung bzw. das Verschwinden der Kräfte auf die Ionen, die sich aus der Gesamtenergie E_{tot} wie folgt berechnen lassen:

$$\vec{F}_s = -\nabla_{\vec{R}_s} E_{tot} = 0, \text{ für alle } s. \quad (2.72)$$

Die Gesamtenergie ergibt sich im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung und unter Vernachlässigung von Nullpunktenergien aus der Summe der DFT-Grundzustandsenergie Gl. (2.56) und dem Erwartungswert des Operators der potentiellen Energie der Ionen $\hat{V}_{\text{ion-ion}}$ [Gl. (2.3)]:

$$E_{tot} = E[n, \vec{R}_s] + \frac{1}{2} \sum_{s \neq s'} Z_s Z_{s'} \frac{e^2}{|\vec{R}_s - \vec{R}_{s'}|}, \quad (2.73)$$

wobei die Abhängigkeit der DFT-Grundzustandsenergie von den Koordinaten der Ionen \vec{R}_s durch das Potential Gl. (2.28) gegeben ist. Weitere Bearbeitung von Gl. (2.72) unter der Bedingung, dass sich das System im elektronischen Gleichgewicht $\frac{\delta E[n, \vec{R}_s]}{\delta n} = 0$ befindet, führt auf die sog. *Hellmann-Feynman-Kräfte* (vgl. z.B. [47]):

$$\vec{F}_s^{HF} = \vec{F}_s^{ion} + \vec{F}_s^{el} \quad (2.74)$$

$$= e^2 Z_s \sum_{s'} Z_{s'} \frac{\vec{R}_s - \vec{R}_{s'}}{|\vec{R}_s - \vec{R}_{s'}|^3} - \int d^3 r \left[\nabla_{\vec{R}_s} v(\vec{r}, [\vec{R}_s]) \right] n(\vec{r}) \quad (2.75)$$

Das Verschwinden der Hellmann-Feynman-Kräfte ist demnach für das System die Voraussetzung für das Erreichen einer Gleichgewichtsgeometrie. Da hierbei das elektronische Gleichgewicht bereits vorhanden sein muss, ist in der Praxis die Gleichgewichtssuche mit Iterationen, bestehend aus elektronischer Relaxation und der Verschiebung von Ionen zur Minimierung der Hellmann-Feynman-Kräfte, verbunden.

2.5 Hybrid-Funktionale

Neben der DFT lassen sich auf Einteilchenlevel auch mit Hilfe der Hartree-Fock-Theorie (HF-Theorie) die Eigenschaften von Festkörpern und Molekülen mit akzeptabler Genauigkeit beschreiben bzw. vorhersagen. Ebenfalls im Rahmen der HF-Approximation existiert ein Energiefunktional ähnlich dem HK-Funktional Gl. (2.39). Die Form des Energiefunktionalen lässt sich direkt bestimmen indem unter Berücksichtigung der Antisymmetrie der Wellenfunktion [z.B. Gl. (2.22)] der Erwartungswert des Hamilton-Operators $E^{HF}[n] = \langle \Phi^{(A)} | \hat{H} | \Phi^{(A)} \rangle$ ausgewertet wird. Die Existenz des Funktionals wird durch ein analoges Vorgehen, wie in Abschnitt 2.3.1 gezeigt, gesichert (vgl. auch [23], S. 31). Für die Grundzustandsdichte gilt: $n^{HF}(\vec{r}) = \sum_{i \in \text{occ}} |\phi_i(\vec{r})|^2$.

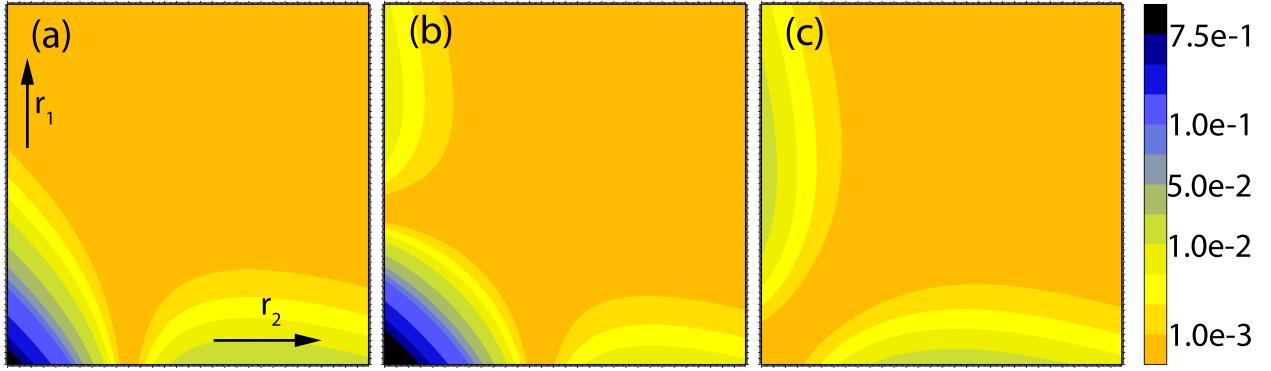


Abbildung 2.1: Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Phi(r_1, r_2)|^2$ gebildet auf unterschiedliche Art- und Weise aus dem jeweiligen Radialanteil des 1s- bzw. 2s-Wasserstofforbitals (in a.u.): (a) als Produktansatz $\Phi^{(P)}(r_1, r_2) = \phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2)$, (b) als symmetrische Wellenfunktion $\Phi^{(S)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) + \phi_{1s}(r_2)\phi_{2s}(r_1)]$ und (c) als antisymmetrische Wellenfunktion $\Phi^{(A)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) - \phi_{1s}(r_2)\phi_{2s}(r_1)]$. Insbesondere in (c) wird deutlich, dass die Antisymmetrie der Wellenfunktion eine Separation von Ladungswolken zur Folge hat: es gilt $|\Phi^{(A)}(r, r)|^2 = 0$, während $|\Phi^{(P/S)}(r, r)|^2 \geq 0$.

Die Abb. 2.1 zeigt die jeweilige räumliche Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte unter Annahme einer Produktwellenfunktion (Hartree-Näherung), sowie einer symmetrischen bzw. einer antisymmetrischen Wellenfunktion für ein System mit zwei Teilchen. Die Forderung nach Antisymmetrie in der Wellenfunktion führt insbesondere zu einer räumlichen Trennung der Ladungswolken der Elektronen und infolgedessen zu einer Absenkung der inter-elektronischen Coulombenergie. Speziell wird im Vergleich zur Hartree-Approximation die Gesamtenergie um den Beitrag

$$E_X = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{\phi_j^*(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)\phi_i^*(\vec{r}_2)\phi_i(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (2.76)$$

abgesenkt. Gemäß Gl. (2.50) in Abschnitt 2.3.2 wird diese Energie als Austauschenergie bezeichnet.

Obgleich durch die HF-Approximation, ähnlich wie durch die DFT, Grundzustandseigenschaften gut beschrieben werden, wird die Bandlücke, gerade umgekehrt zur Tendenz der DFT, in dieser Näherung typischerweise deutlich überschätzt (z.B. [48, 49, 50]). Die Ursache für diese Überschätzung der Bandlücke ist eine fehlende Reaktion der Elektronen im System auf das Hinzufügen eines weiteren Elektrons bzw. auf die Ausbildung eines positiven Lochs bei Entfernung eines Elektrons (vgl. [51], S.44). Erfahrungsgemäß kann die Bandlücke im Rahmen der HFA um einen Faktor zwei größer sein als die tatsächliche Bandlücke.

Mit Hilfe der DFT und der HFA können demnach oft eine untere und obere Grenze für die experimentelle Bandlücke abgeschätzt werden. Eine Vermischung dieser beiden Theorien, die sich nur im Austauschterm unterscheiden, kann infolgedessen in einer erfolgreichen Bestimmung der tatsächlichen Bandlücke resultieren. Die entsprechende Methode ist in den sog. Hybridfunktionalen verankert.

Die Vermischung der Austauschenergie der HF-Theorie mit der DFT-XC-Energie zu einem Hybridfunktional kann nach Harris [52] bzw. Becke [53] auch mit Hilfe einer *adiabatic connection* zwischen einem wechselwirkungsfreien und einem wechselwirkenden System gerechtfertigt werden. In der Arbeit von Perdew *et al.* [54] wurden störungstheoretisch die jeweiligen Anteile in dem Hybridfunktional

$$E_{XC}^{\text{hyb}} = E_{XC}^{\text{DFT}} + a(E_X^{\text{HF}} - E_X^{\text{DFT}}) \text{ mit } a = \frac{1}{4} \quad (2.77)$$

berechnet. E_{XC}^{DFT} und E_X^{DFT} bezeichnen dabei die jeweilige approximierte DFT-XC- und DFT-Austauschenergie. Üblicherweise wird für den DFT-Anteil das *PBE*-Funktional [34, 36] verwendet. Bekannt ist diese Komposition als *PBE0*-Funktional [55, 56]. Heyd *et al.* [57, 58, 59] zerlegten das Coulomb-Potential zusätzlich in einen kurzreichweiten und langreichweiten Anteil:

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}, \quad (2.78)$$

wobei ω ein einstellbarer Parameter mit Werten zwischen 0.1 und 0.2 ist. Infolgedessen und unter der Beachtung, dass sich die langreichweiten Komponenten der HF- und der PBE-Austauschenergie teilweise aufheben bzw. nur geringe Korrekturen verursachen, kann für das Hybrid-Funktional wie folgt angesetzt werden:

$$E_{XC}^{\text{HSE}} = aE_X^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1 - a)E_X^{\text{PBE,SR}}(\omega) + E_X^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_C^{\text{PBE}}. \quad (2.79)$$

Hybridfunktionale verbessern die Beschreibung der Bandlücken [58], allerdings wird der numerische Aufwand im Vergleich zu einer reinen DFT-Rechnung deutlich größer. Der Grund ist die notwendige Auswertung eines nichtlokalen Potentials, welches durch die Berücksichtigung des exakten Austausches E_X^{HF} ausgebildet wird. Mit Hilfe von Hybridfunktionalen lassen sich demnach zur Zeit maximal Systeme mittlerer Grösse (d.h. Systeme einiger dutzend Atome) studieren.

2.6 Das Konzept der Quasiteilchen

Der bevorstehende Abschnitt erläutert das Konzept der Quasiteilchen. Die Reaktion eines Systems auf spezielle äußere Störungen kann als ein Quasiteilchen aufgefasst werden. Der Kern des Konzepts ist die Betrachtung und Charakterisierung von einigen wenigen Quasiteilchen anstelle der Gesamtheit der Teilchen eines Festkörpers. Bei der Beschreibung von Quasiteilchen wird demnach Wert darauf gelegt, dass diese nur schwach mit dem restlichen System wechselwirken. Infolgedessen kann ein angeregter Zustand von Festkörpern deutlich einfacher evaluiert werden. Innerhalb der Festkörperphysik haben sich verschiedene Quasiteilchen wie Exzitonen, Polaronen, Phononen oder Plasmonen als sehr erfolgreiche Modelle etabliert. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Beschreibung von Quasielektronen sowie den Elektron-Loch-Paaren Exzitonen. Die Dynamik von Quasiteilchen wird mathematisch durch Green-Funktionen formuliert. Die vollständige Lösung des Vielteilchenproblems erfordert allerdings noch die Einführung vier weiterer Größen: der Polarisierbarkeit³, der Vertex-Funktion, des abgeschirmten Coulomb-Potentials sowie der Selbstenergie. Diese insgesamt fünf Größen sind gekoppelt im Hedin'schen Gleichungssystem, welches durch einen geeigneten Ansatz approximativ gelöst werden kann.

2.6.1 Green-Funktionen

Die Dynamik von Quasielektronen wird formuliert durch die Einteilchen-Green-Funktion $G(\vec{r}, t; \vec{r}', t')$. Diese beschreibt für $t' < t$ die Bewegung eines Elektrons durch das Vielteilchen-System nachdem es dem System bei der Raum-Zeit $(\vec{r}', t') =: x'$ zugefügt wurde und bevor es dem System bei $(\vec{r}, t) =: x$ entnommen wurde. Bei der Temperatur $T = 0\text{K}$ wird die Einteilchen-Green-Funktion mit Hilfe der Feldoperatoren im Heisenberg-Bild

$$\Psi(\vec{r}, t) := e^{i\hat{H}t/\hbar} \Psi(\vec{r}) e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad \text{und} \quad \Psi^+(\vec{r}, t) := e^{i\hat{H}t/\hbar} \Psi^+(\vec{r}) e^{-i\hat{H}t/\hbar}, \quad (2.80)$$

³Übersetzung gemäß Strinati [51] eng.: *polarizability*

dem Grundzustand $|\Phi\rangle$ sowie dem Zeitordnungs-Operator T wie folgt definiert:

$$G(\vec{r}, t; \vec{r}', t') := \frac{1}{i\hbar} \langle \Phi | T\Psi(\vec{r}, t)\Psi^+(\vec{r}', t') | \Phi \rangle. \quad (2.81)$$

Durch die zeitliche Unabhängigkeit des Hamilton-Operators \hat{H} ist die Green-Funktion zeitlich homogen:

$$G(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = G(\vec{r}, \vec{r}', t - t'). \quad (2.82)$$

Analog ist die Zweiteilchen-Green-Funktion durch

$$G^{(2)}(1, 2, 1', 2') := \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \langle \Phi | T\Psi(1)\Psi(2)\Psi^+(2')\Psi^+(1') | \Phi \rangle \quad (2.83)$$

definiert, wobei die Abkürzungen

$$i \leftrightarrow x_i, \text{ für } i = 1, 1', 2, 2', \quad (2.84)$$

verwendet wurden. Die Zweiteilchen-Green-Funktion beschreibt die Propagation von zwei Teilchen. Aus der Betrachtung der Zeitentwicklung der Feldoperatoren (2.80)

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \Psi(1) = \hat{H}\Psi(1) - \Psi(1)\hat{H} = [\hat{H}, \Psi(1)] \quad (2.85)$$

kann auf die Bewegungsgleichung der Einteilchen-Green-Funktion geschlussfolgert werden:

$$\left[i\hbar\partial_t - \left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + v(\vec{r}) \right) \right] G(1, 2) + i\hbar \int d3u(1, 3) G^{(2)}(1, 3^+, 2, 3^{++}) = \delta(1 - 2), \quad (2.86)$$

In Gl. (2.86) wurden das zeitabhängige Coulomb-Potential

$$u(1, 2) = u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\delta(t_1 - t_2) \quad (2.87)$$

eingeführt und die Abkürzung

$$1^+ \leftrightarrow (\vec{r}, t + \epsilon), \text{ mit } \epsilon > 0, \epsilon \rightarrow 0 \quad (2.88)$$

verwendet. Die Bewegungsgleichung (2.86) koppelt die Einteilchen-Green-Funktion mit der Zweiteilchen-Green-Funktion. Analog führt die Aufstellung der Bewegungsgleichung für Green-Funktionen höherer Ordnungen zu einer unendlichen Kette von Gleichungen, in denen jeweils die Green-Funktionen n -ter und $(n+1)$ -ter Ordnungen gekoppelt sind.

2.6.2 Die Selbstenergie und das Hedin'sche Gleichungssystem

Zur Definition der Selbstenergie wird das zeitabhängige Hartree-Potential

$$u_H(1) := -i\hbar \int d3u(1, 3) G(3, 3^+) \quad (2.89)$$

sowie der Hartree-Anteil der Selbstenergie

$$\Sigma_H(1, 2) := \delta(1 - 2)u_H(1) = -i\hbar\delta(1 - 2) \int d3u(1, 3) G(3, 3^+) \quad (2.90)$$

hinzugezogen. Die Selbstenergie wird implizit wie folgt definiert:

$$\int d3\Sigma(1, 3) G(3, 2) = - \int d3\Sigma_H(1, 3) G(3, 2) - i\hbar \int d3u(1, 3) G^{(2)}(1, 3^+, 2, 3^{++}) \quad (2.91)$$

$$= -u_H(1)G(1, 2) - i\hbar \int d3u(1, 3) G^{(2)}(1, 3^+, 2, 3^{++}). \quad (2.92)$$

Gln. (2.91) und (2.92) erlauben eine Entkopplung der Green-Funktion 1.-ter Ordnung von der Zweiteilchen-Green-Funktion in der Bewegungsgleichung Gl. (2.86). Bei diesem Schritt wird Gl. (2.86) in die sog. *Dysongleichung* umgewandelt:

$$\delta(1-2) = \left[i\hbar\partial_t - \left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + v(\vec{r}) \right) \right] G(1,2) - \int d3\Sigma_H(1,3)G(3,2) - \int d3\Sigma(1,3)G(3,2) \quad (2.93)$$

$$= \left[i\hbar\partial_t - \left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + v(\vec{r}) + u_H(1) \right) \right] G(1,2) - \int d3\Sigma(1,3)G(3,2). \quad (2.94)$$

Die physikalische Bedeutung der Selbstenergie wird deutlich, wenn die Green-Funktion $G_{0,H}$ eines wechselwirkungsfreien Systems betrachtet wird (Hartree-Näherung). Es gilt im Frequenzraum [mit $u_H(\vec{r}) = \int d^3r' u(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}')$]:

$$G_{0,H}^{-1}(\omega) = \hbar\omega - \left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + v(\vec{r}) \right) - u_H(\vec{r}) \quad (2.95)$$

und folglich

$$G^{-1}(\omega) = G_{0,H}^{-1}(\omega) - \Sigma(\omega). \quad (2.96)$$

Da die Nullstellen von G^{-1} und $G_{0,H}^{-1}$ (bzw. die Pole von G und $G_{0,H}$) Anregungsenergien darstellen [60], stellt die Selbstenergie den Beitrag zu $G_{0,H}^{-1}$ dar, der aus der Wechselwirkung der Teilchen resultiert.

Um im Weiteren das Hedin'sche Gleichungssystem abzuleiten, gibt es verschiedene Möglichkeiten: (i) die Verknüpfung einer Bethe-Salpeter-Gleichung für die Streuamplitude mit der Bewegungsgleichung für die Green-Funktion [61] oder (ii) der Einsatz eines Testpotentials [51, 62, 63, 64] $\phi(\vec{r}, t)$, welches zum Hartree-Potential addiert wird $u_\phi(1) := u_H(1) + \phi(1)$, zusammen mit der Verwendung von Funktionalableitungen um Beziehungen zwischen den neuen Größen zu erhalten. Im Folgenden wird sich an Ref. [62] orientiert und von Methode (ii) Gebrauch gemacht.

Das Testpotential ist ein mathematisches Hilfsmittel um Gleichungen zu erzeugen, welche auf die Bestimmung der Selbstenergie führen. Es kann auch als eine kurze äußere Störung angesehen werden. Das Potential $\phi(1)$ verschwindet für $t \rightarrow \pm\infty$ und es soll stetig zugefügt und entfernt werden, sodass der Zustand des Systems nach Abklingen der Störung in den originalen Grundzustand zurückkehrt. Die Teilchen im System reagieren nicht nur auf die äußere Störung, sondern auf die Änderung des gesamten Potentials $\delta u_\phi(1) = \delta\phi(1) + \int d3u(1,3)\delta G(3,3^+)$. In Analogie zur klassischen Elektrodynamik wird die Response-Funktion

$$\epsilon^{-1}(1,2) = \frac{\delta u_\phi(1)}{\delta\phi(2)} = \delta(1-2) + \int d3 u(1,3) \frac{\delta G(3,3^+)}{\delta\phi(2)} \quad (2.97)$$

eingeführt, welche mit der Polarisierbarkeit gekoppelt ist:

$$\epsilon(1,2) = \delta(1-2) - \int d3 u(1,3)\Pi(3,2). \quad (2.98)$$

Für die Polarisierbarkeit findet man:

$$\Pi(1,2) = -i\hbar \int d3 \int d4 G(1,3)\Gamma(3,4;2)G(4,1^+), \quad (2.99)$$

wobei die Vertex-Funktion $\Gamma(1, 2; 3) = -\frac{\delta G^{-1}(1, 2)}{\delta u_\phi(3)}$ verwendet wurde:

$$\begin{aligned} \Gamma(1, 2; 3) &= \delta(1 - 2)\delta(1 - 3) + \\ &\int d4 \int d5 \int d6 \int d7 G(4, 6)G(7, 5)\Gamma(6, 7; 3) \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)}. \end{aligned} \quad (2.100)$$

Der Effekt einer zusätzlichen Ladung, die in ein System eingebracht wird, wird durch eine Ausrichtung der übrigen Ladungsträger reduziert [65]. Demnach rentiert sich auch die Einführung eines abgeschirmten Coulomb-Potentials:

$$W(1, 2) = \int d3 \epsilon^{-1}(1, 3)u(3, 2). \quad (2.101)$$

Mit Hilfe der so definierten Größen ergibt sich für die Selbstenergie:

$$\Sigma(1, 2) = i\hbar \int d3 \int d4 W(1, 4)G(1, 3)\Gamma(3, 2; 4). \quad (2.102)$$

Zusammen mit Gln. (2.95) und (2.96) kann das Hedin'sche Gleichungssystem wie folgt zusammengefasst werden [66, 67] (über doppelte Indizes mit $i \geq 3$ wird integriert):

$$G(1, 2) = G_{0,H}(1, 2) + G_{0,H}(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2) \quad (2.103)$$

$$W(1, 2) = u(1, 2) + u(1, 3)\Pi(3, 4)W(4, 2) \quad (2.104)$$

$$\Sigma(1, 2) = i\hbar\Gamma(3, 2; 4)G(1, 3^+)W(1, 4) \quad (2.105)$$

$$\Pi(1, 2) = -i\hbar G(1, 3)\Gamma(3, 4; 2)G(4, 1^+) \quad (2.106)$$

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1 - 2)\delta(1 - 3) + G(4, 6)G(7, 5)\Gamma(6, 7; 3) \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} \quad (2.107)$$

Durch eine Iteration lässt sich aus Gln. (2.103)-(2.107) eine Näherung für die Selbstenergie finden. Man startet mit der Hartree-Näherung Gl. (2.95) der Green-Funktion $G^{(0)} = G_{0,H}$ (mit $\Sigma^{(0)} = 0$). Das Einsetzen von $\Sigma^{(0)} = 0$ in Gl. (2.107) und anschließend in (2.106) ergibt:

$$\Gamma^{(0)}(1, 2; 3) = \delta(1 - 2)\delta(1 - 3) \quad (2.108)$$

$$\Pi^{(0)}(1, 2) = -i\hbar G^{(0)}(1, 2)G^{(0)}(2, 1^+). \quad (2.109)$$

Die Abschirmung $W^{(0)}$ berechnet man aus Gl. (2.104). Von Gl. (2.104) gelangt man zu Gl. (2.101), wobei die Response-Funktion

$$\epsilon(1, 2) = \delta(1 - 2) - i\hbar \int d3 u(1, 3)G^{(0)}(3, 2)G^{(0)}(2, 3^+) \quad (2.110)$$

zu invertieren ist. Für die Selbstenergie folgt nach der ersten Iteration:

$$\Sigma^{(1)}(1, 2) = i\hbar G^{(0)}(1, 2)W^{(0)}(1, 2). \quad (2.111)$$

Die Iteration kann weiter fortgesetzt werden. Allerdings führen weitere Schritte nicht notwendigerweise zu einer besseren Beschreibung der elektronischen Eigenschaften der studierten Systeme [62, 68]. Häufig wird für die Selbstenergie daher die sog. GW -Approximation (GW A) Gl. (2.111) verwendet.

2.6.3 Die Quasiteilchen-Approximation

Der Operator der Selbstenergie ist i.A. nichthermitesch (und energieabhängig), sodass die beiden zugehörigen Eigenwertprobleme lauten [69]:

$$\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + v(\vec{r}) + u_H(1)\right)\psi_n^l(\vec{r}, \omega) + \int \Sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega)\psi_n^l(\vec{r}', \omega) = \varepsilon_n^{QP}(\omega)\psi_n^l(\vec{r}, \omega) \quad (2.112)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + v(\vec{r}) + u_H(1)\right)\psi_n^r(\vec{r}, \omega) + \int \Sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega)^*\psi_n^r(\vec{r}', \omega) = \varepsilon_n^{QP}(\omega)^*\psi_n^r(\vec{r}, \omega) \quad (2.113)$$

mit den bi-orthogonalen Eigenzuständen $\langle \psi_n^l | \psi_m^r \rangle = \delta_{nm}$. Die Green-Funktion wird aus den Eigenzuständen ψ_n^l, ψ_n^r konstruiert:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_n \frac{\psi_n^l(\vec{r}, \omega)[\psi_n^r(\vec{r}', \omega)]^*}{\hbar\omega - \varepsilon_n^{QP}(\omega)}. \quad (2.114)$$

Vereinfacht wird Gl. (2.114) unter der Annahme, dass die Green-Funktion Pole bei $\hbar\omega_n = \varepsilon_n^{QP}(\omega_n)$ besitzt [51, 64]. In dieser sog. Quasiteilchen-Approximation gilt für die Green-Funktion:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \simeq \sum_n g(\omega_n) \frac{\psi_n^l(\vec{r}, \omega_n)[\psi_n^r(\vec{r}', \omega_n)]^*}{\hbar\omega - \hbar\omega_n} \text{ mit } g(\omega_n) = \frac{1}{1 - \partial_{\hbar\omega_n} \varepsilon_n^{QP}(\omega_n)} \quad (2.115)$$

Der Vorfaktor $g(\omega_n)$ ist das Residuum von $[\hbar\omega - \varepsilon_n^{QP}(\omega)]^{-1}$ am Pol ω_n und gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich ein Teilchen im Quasi-Zustand ψ_n befindet und in jenem Zustand verweilt [62]. Die Quasiteilchen-Approximation wird begründet im Zusammenhang mit der Darstellung der Green-Funktion eines wechselwirkungsfreien Systems durch die Lösung des zugehörigen Eigenwertproblems:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_n \frac{\phi_n(\vec{r})\phi_n(\vec{r}')^*}{\hbar\omega - \varepsilon_n}. \quad (2.116)$$

Die Pole ε_n von G_0 beschreiben die Einteilchenenergien und der Vorfaktor eins spiegelt einen isolierten Zustand ϕ_n wieder. In der Quasiteilchen-Approximation hat die Green-Funktionen G die gleiche Form wie G_0 .

Andererseits kann eine Spektraldarstellung der Green-Funktion durch das Einsetzen des Identitätsoperators $\mathbb{I} = \sum_M |M\rangle \langle M|$ zwischen der Feldoperatoren in Gl. (2.81) gewonnen werden [66]:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int_{-\infty}^{\mu} d\omega' \frac{A(\vec{r}, \vec{r}', \omega')}{\omega - \omega' - i\eta} + \int_{\mu}^{\infty} d\omega' \frac{A(\vec{r}, \vec{r}', \omega')}{\omega - \omega' + i\eta}, \quad (2.117)$$

wobei die Spektralfunktion $A(\vec{r}, \vec{r}', \omega')$ durch

$$\begin{aligned} A(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = & \sum_i a_{i,-}(\vec{r}) a_{i,-}^*(\vec{r}') \delta[\omega - \mu + (E^{N-1,i} - E^{N-1})] \\ & + \sum_i a_{i,+}(\vec{r}) a_{i,+}^*(\vec{r}') \delta[\omega - \mu - (E^{N+1,i} - E^{N+1})] \end{aligned} \quad (2.118)$$

mit

$$a_{i,-}(\vec{r}) = \langle N-1, i | \hat{\Psi}(\vec{r}) | N \rangle \text{ und } a_{i,+}(\vec{r}) = \langle N+1, i | \hat{\Psi}^+(\vec{r}) | N \rangle \quad (2.119)$$

gegeben ist. $|N \pm 1, i\rangle$ und $E^{N \pm 1, i}$ sind der i-te angeregte Eigenzustand und die zugehörige angeregte Energie eines $N \pm 1$ -Elektronensystems. μ als chemisches Potential ist gegeben durch:

$$\mu = E^{N+1} - E^N = E^N - E^{N-1} + \mathcal{O}(1/N). \quad (2.120)$$

Nach Gln. (2.117) und (2.118) enthalten die Pole der Green-Funktion die Informationen über die Anregungsenergien von $N \pm 1$ -Teilchen-Zuständen. Da Gln. (2.117) und (2.114) [bzw. Gl. (2.115)] gleich sein müssen, können der Real- und Imaginärteil der i.A. komplexen Quasiteilchenenergien $\hbar\omega_n$ als Energien und inverse Lebenszeiten von $N \pm 1$ -Teilchen-Zuständen angesehen werden.

An dieser Stelle sei ein Blick auf Abschnitt 2.5 gewährleistet: gemäß Gln. (2.101) und (2.111) gilt bei einer Wahl der Abschirmfunktion Gl. (2.97) von $\epsilon_{\text{HF}}^{-1} := \delta(1 - 2)$ für das abgeschirmte Coulomb-Potential: $W_{\text{HF}}(1, 2) = v(1, 2)$. Die Quasiteilchen-Gleichung (2.112)/(2.113) geht infolgedessen in die Hartree-Fock-Gleichung über. Da erfahrungsgemäß die HF-Theorie die tatsächliche Bandlücke überschätzt, zeigt sich, dass die Abschirmung $\epsilon(1, 2)$ für eine gute Beschreibung der Bandlücke ausschlaggebend ist.

2.6.4 Störungstheoretische Berechnung der Quasiteilchenenergien

Prinzipiell können Quasiteilchenenergien mit Hilfe der *GW*-Approximation Gl. (2.111) und den Gln. (2.112) und (2.113) selbstkonsistent berechnet werden. Allerdings erfordert die Berechnung der Selbstenergie einen hohen numerischen Aufwand, da diese ein nichtlokales Potential darstellt [vgl. Gl. (2.112)]. Zudem zeigte sich, dass die selbstkonsistente Berechnung der Quasiteilchenenergien oftmals die Beschreibung der Bandlücken nicht übermäßig verbessert [70, 71]. Auch haben sog. Vertex-Korrekturen, die aus dem zweiten Iterationsschritt der Hedin'schen Gleichungen resultieren, nur geringfügigen Einfluss auf die Ergebnisse [72, 73, 74, 75]. Infolgedessen werden die Quasiteilchenenergien im Rahmen dieser Arbeit störungstheoretisch auf Grundlage der Kohn-Sham Energien ermittelt. Die Implementierung ist beschrieben in der Arbeit von *Shishkin und Kresse* [76]. Für die Quasiteilchenenergien in 1. Ordnung Störungstheorie gilt:

$$\varepsilon_n^{QP} = \varepsilon_n^{\text{KS}} + \Re \left(Z_n \langle \phi_n | \Sigma(\varepsilon_n^{\text{KS}}) - v_{XC} | \phi_n \rangle \right) \text{ mit } Z_n = \frac{1}{\langle \phi_n | \partial_\varepsilon \Sigma(\varepsilon) |_{\varepsilon_n^{\text{KS}}} | \phi_n \rangle}. \quad (2.121)$$

Z_n wird als Renormierungsfaktor bezeichnet [66]. Die Komponenten der Selbstenergie in *GW*-Approximation werden aus den Kohn-Sham Eigenwerten und Eigenfunktionen konstruiert. Insbesondere zur Darstellung der Green-Funktion wird Gl. (2.116) verwendet. Die weiteren notwendigen Größen, wie die Abschirmung und das abgeschirmte Coulomb-Potential, können aus Gln. (2.110) und (2.101) berechnet werden. Zu bemerken sei, dass die Abschirmung im Rahmen einer *Random-Phase Approximation (RPA)* berechnet wird. Als Grundlage werden ebenfalls die Kohn-Sham-Eigenfunktionen und -energien verwendet. Zusätzlich wird die Pseudo-Potential-Methode *partial augmented waves (PAW)* eingesetzt (vgl. Abschnitt 2.9). Generell hat sich bzgl. der Quasiteilchen-Störungstheorie auch eine Abhängigkeit von den Anfangspunktenergien herausgestellt. Der Ansatz, Hybrid-Funktional-Ergebnisse anstelle der Kohn-Sham-Ergebnisse zu verwenden, wies eine Verbesserung der Bandlücken-Resultate auf. Zur weiteren Diskussion dieses Punktes sei auf die Arbeiten [77, 78, 79] verwiesen.

2.7 Optische Eigenschaften

Die Kenntnis der (Quasi)-Teilchen-Niveaus erlaubt die Charakterisierung der Wechselwirkung eines Elektronensystems mit elektromagnetischen Wellen. Der Einfall elektromagnetischer Strahlung wird durch einen Störoperator H^{ext} ausgedrückt. Die Abweichung der Erwartungswerte relevanter Operatoren von den Grundzustandswerten herbeigeführt durch die äußere Störung wird als Response bezeichnet [80](S.173). Insbesondere interessant ist die Response des Stromdichteoperators $\delta < \hat{j} >$, da aus dieser die Eigenschaften (messbarer) makroskopischer Größen gewonnen werden können. Dazu gehören sowohl die dielektrische Funktion

$\epsilon(\omega)$ als auch der Tensor der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) $\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega)$. Neben dem Einfluss der vorgegebenen elektronischen Struktur eines Systems, hat sich in den letzten Jahren auch herausgestellt, dass die optischen Eigenschaften von Festkörpern und Molekülen massgeblich durch die sog. Lokalfeldeffekte und die Elektron-Loch-Wechselwirkung beeinflusst werden. Lokalfeldeffekte, die nach Adler [81] und Wiser [82] die mikroskopischen Aspekte der Response in Betracht ziehen, können zusammen mit der Elektron-Loch-Wechselwirkung im Rahmen der Vielteilchentheorie bearbeitet werden. Die Elektron-Loch-Wechselwirkung bezeichnet die Anziehung zwischen einem angeregten (Quasi-)Elektron und dem zurückbleibenden Loch unterhalb der Fermi-Energie. Zur entgültigen Berechnung der beiden Effekte wird erneut vom Hedin'schen Gleichungssystem Gebrauch gemacht, wobei sich herausstellt, dass die sog. Zweiteilchen-Korrelationsfunktion, als zentrale Grösse zur Berücksichtigung der Vielteilcheneffekte in den optischen Eigenschaften, eine Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) erfüllt. Im Folgenden wird ausgehend vom Störoperator die Response der Stromdichte betrachtet. Anschließend wird aus der Response die Verbindung zu den makroskopischen Größen hergestellt. Es folgt die Einarbeitung der Vielteilcheneffekte.

2.7.1 Stromdichte-Response

Unter Verwendung der Coulomb-Eichung und mit der Wahl des externen skalaren Potentials von $\phi^{\text{ext}}(\vec{r}) = 0$ lautet der Störoperator zur Beschreibung eines von außen angelegten elektromagnetischen Feldes [21, 80, 83]

$$\hat{H}^{\text{ext}} = - \int d^3r \hat{j}(\vec{r}, t) \vec{A}^{\text{ext}}(\vec{r}, t) + \frac{e^2}{2m} \int d^3r \hat{n}(\vec{r}, t) [\vec{A}^{\text{ext}}(\vec{r}, t)]^2, \quad (2.122)$$

wobei \vec{A}^{ext} das externe Vektor-Potential und

$$\hat{j} = \frac{e}{2m} [\Psi^+(\vec{r}, t) (\hat{p}\Psi(\vec{r}, t)) - (\hat{p}\Psi^+(\vec{r}, t)) \Psi(\vec{r}, t)] \quad (2.123)$$

sind. \hat{p} ist in Gl. (2.123) der Impulsoperator. Wegen $-\frac{\delta H^{\text{ext}}}{\delta A^{\text{ext}}} = \vec{j}_{\text{tot}}$ gilt für den Operator der Gesamtstromdichte [21, 80] (S.22/S.455)⁴:

$$\hat{j}_{\text{tot}} = \hat{j}(\vec{r}, t) - \frac{e^2}{m} \hat{n}(\vec{r}, t) \vec{A}^{\text{ext}}(\vec{r}, t). \quad (2.124)$$

Für Isolatoren und Halbleiter bei der Temperatur $T = 0K$ verschwinden wegen der Ladungserhaltung aller Terme proportional zum Dichteoperator⁵ $\hat{n}(\vec{r}, t)$, sodass im Folgenden $\hat{j}_{\text{tot}} = \hat{j}$ gilt. Die Stromdichte-Response ergibt sich als Differenz der Erwartungswerte des jeweils gestörten und ungestörten Systems:

$$\delta < \hat{j}_\alpha > = \langle \Phi | \left[\hat{U}^+(t) \hat{j}_\alpha \hat{U}(t) - \hat{j}_\alpha \right] | \Phi \rangle, \quad (2.125)$$

wobei

$$\hat{U}(t) = \exp \left[-i \int_{-\infty}^t dt' \hat{H}^{\text{ext}}(t') / \hbar \right] \quad (2.126)$$

der Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild ist. Analog zu Abschnitt 2.6.2 soll das System bei $t \rightarrow -\infty$ ungestört sein. Die Verwendung der Reihendarstellung der Exponentialfunktion in Gl. (2.126) und die Betrachtung der Terme bis zur quadratischen Ordnung in A^{ext}

⁴Orientierung an Fetter *et al.* [80]

⁵Der Dichteoperator \hat{n} enthält hier auch die ionischen Beiträge.

liefert für die Stromdichte-Response:

$$\delta < \hat{j}_\alpha(\vec{r}, t) > = \delta < \hat{j}_\alpha^1(\vec{r}, t) > + \delta < \hat{j}_\alpha^2(\vec{r}, t) > \text{ mit} \quad (2.127)$$

$$\delta < \hat{j}_\alpha^1(\vec{r}, t) > = -\frac{i}{\hbar} \int d^3 r' \int_{-\infty}^t dt' < [\hat{j}_\beta(\vec{r}', t'), \hat{j}_\alpha(\vec{r}, t)] > A_\beta^{\text{ext}}(\vec{r}', t') \text{ und} \quad (2.128)$$

$$\begin{aligned} \delta < \hat{j}_\alpha^2(\vec{r}, t) > &= -\frac{i}{\hbar^2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^t dt_2 \\ &\times < [\hat{j}_\gamma(\vec{r}_2, t_2), [\hat{j}_\beta(\vec{r}_1, t_1), \hat{j}_\alpha(\vec{r}, t)]] > A_\gamma^{\text{ext}}(\vec{r}_2, t_2) A_\beta^{\text{ext}}(\vec{r}_1, t_1) \end{aligned} \quad (2.129)$$

Wegen $E^{\text{ext}} = -\frac{1}{c} \partial_t A^{\text{ext}}$ bei Verwendung der Coulomb-Eichung können die Gln. (2.127) - (2.129) für nichtmagnetische Materialien mit den elektrischen Störfeldern E^{ext} in Beziehung gesetzt werden. Brauchbarer sind allerdings die Abhängigkeiten der Erwartungswerte vom gesamten elektrischen Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$, da dieses in den Maxwell-Gleichungen vorkommt. Wie in Ref. Leitsmann *et al.* [83] und darin enthaltenen Referenzen erklärt, ist es dazu notwendig bei der Erwartungswertbildung in den Gln. (2.127) - (2.129) nur die irreduziblen Graphen zu berücksichtigen. Es gilt infolgedessen für die Stromdichte-Response:

$$\delta < \hat{j}_\alpha^1(\vec{r}, t) > = \int d^3 r' \int dt' \sigma_{\alpha\beta}^1(\vec{r}, \vec{r}', t - t') E_\beta(\vec{r}', t') \text{ und} \quad (2.130)$$

$$\begin{aligned} \delta < \hat{j}_\alpha^2(\vec{r}, t) > &= \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \int dt_1 \int dt_2 \\ &\times \sigma_{\alpha\beta\gamma}^2(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, t - t_1, t - t_2) E_\beta(\vec{r}_1, t_1) E_\gamma(\vec{r}_2, t_2), \end{aligned} \quad (2.131)$$

wobei die Leitfähigkeits-Tensoren wie folgt gegeben sind:

$$\sigma_{\alpha\beta}^1(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \Theta(t - t') \frac{1}{i\hbar} \int_t^{t'} dt_2 < [\hat{j}_\beta(\vec{r}_2, t_2), \hat{j}_\alpha(\vec{r}, t)] >_{\text{irr}} \text{ und} \quad (2.132)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta\gamma}^2(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, t - t_1, t - t_2) &= -\frac{1}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_4 \Theta(t_4 - t_1) \Theta(t_3 - t_2) \\ &\times \left\{ < [\hat{j}_\gamma(\vec{r}_1, t_4), [\hat{j}_\beta(\vec{r}_2, t_3), \hat{j}_\alpha(\vec{r}, t)]] >_{\text{irr}} + (\beta \leftrightarrow \gamma) \right\}. \end{aligned} \quad (2.133)$$

2.7.2 Makroskopische Response-Funktionen

Nach den Maxwell-Gleichungen gilt für nichtmagnetische Materialien

$$\delta < \hat{j}_\alpha > = \partial_t P_\alpha(t) \text{ bzw. } P_\alpha(\omega) = \frac{i}{\omega} \delta < \hat{j}_\alpha(\omega) >. \quad (2.134)$$

Andererseits lässt sich die Polarisierung im Frequenzraum nach Ordnungen des elektrischen Feldes entwickeln (vgl. Ref. [10]):

$$\begin{aligned} P_\alpha(\omega) &= \epsilon_0 \chi_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) E_\beta(\omega) \\ &+ \epsilon_0 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \delta[\omega - (\omega_1 + \omega_2)] \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_\beta(\omega_1) E_\gamma(\omega_2) + .. \end{aligned} \quad (2.135)$$

$\chi_{\alpha\beta}^{(1)}$ ist in Gl. (2.135) die lineare Suszeptibilität, die mit der dielektrischen Funktion zusammenhängt:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega). \quad (2.136)$$

Die dielektrische Funktion enthält alle Informationen über die linearen optischen Eigenschaften eines Festkörpers oder Moleküls. Dazu gehöheren u.a. die Absorptions- und Reflexionscharakteristiken.

$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ wird als nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung bezeichnet. Die Wechselwirkung von EM-Wellen der Frequenzen ω_1 und ω_2 in nichtlinearen Medien führt zur Erzeugung von EM-Wellen mit Summen- $\omega = \omega_1 + \omega_2$ oder Differenzfrequenzen $\omega = \pm(\omega_1 - \omega_2)$ [9]. Einen Spezialfall bildet die Erzeugung der sog. zweiten Harmonischen, die im Folgenden Gegenstand der Untersuchung sein wird. Für die Frequenzen der beiden einfallenden EM-Wellen gilt in diesem Fall: $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0$. Generiert wird im nichtlinearem Medium eine EM-Welle der Frequenz $\omega = 2\omega_0$. Gemäß Gl. (2.135) und den intrinsischen Vertauschungssymmetrien hinsichtlich der kartesischen Richtungen β und γ (vgl. Ref. [10], Gl. 2.54) lässt sich für die entsprechende zweite Ordnung der Polarisation schreiben⁶:

$$P_{\alpha}^{(2),\text{SHG}}(\omega) = \frac{\epsilon_0}{2} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) E_{\beta}(\omega) E_{\gamma}(\omega). \quad (2.137)$$

$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ bildet in Gl. (2.137) folglich ein Maß für die Intensität der emittierten EM-Welle beim Prozess der zweiten Harmonischen.

Die Kombination von Gln. (2.134) und (2.135) zusammen mit Gln. (2.132) und (2.133) führt jeweils auf einen Ausdruck für $\chi_{\alpha\beta}^{(1)}$ und $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$. Dazu werden $\sigma_{\alpha\beta}^1$ und $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^2$ Fourier-transformiert, (vgl. Anhang A), wobei anschließend die Wellenvektorabhängigkeit vernachlässigt wird (d.h. für die folgenden Schritte gilt: $\vec{q}, \vec{q}' \rightarrow 0$). Grund dafür ist der geringe Betrag des Photonен-Wellenvektors im Vergleich zur Ausdehnung der Brillouin Zone (vgl. Abschnitt 2.8). Zusammen mit der Darstellung der Feldoperatoren Ψ, Ψ^+ durch die Vernichter- und Erzeugeroperatoren $\hat{a}_{\lambda}, \hat{a}_{\lambda}^+$

$$\hat{\Psi}^{(+)}(\vec{r}, t) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}^{(*)}(\vec{r}) \hat{a}_{\lambda}^{(+)}(t) \quad (2.138)$$

lässt sich weiterhin für den Operator des Stroms schreiben:

$$\hat{J}_{\alpha}(t) = \int d^3r \hat{j}_{\alpha}(\vec{r}, t) = \frac{e}{m} \sum_{\lambda, \lambda'} p_{\lambda \lambda'}^{\alpha} \hat{a}_{\lambda}^{+}(t) \hat{a}_{\lambda'}(t). \quad (2.139)$$

Infolgedessen gilt für die dielektrische Funktion:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{i}{\epsilon_0 \omega} \sigma_{\alpha\beta}^1(0, 0, \omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{i}{\epsilon_0 \hbar \omega^2 V} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \hat{J}_{\alpha}(0), \hat{J}_{\beta}(-t) \rangle_{\text{irr}} \quad (2.140)$$

$$= \delta_{\alpha\beta} + \frac{ie^2}{\epsilon_0 \hbar \omega^2 V m^2} \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda'_2} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} p_{\lambda_1 \lambda'_1}^{\alpha} p_{\lambda_2 \lambda'_2}^{\beta} \langle \hat{a}_{\lambda_1}^{+}(t) \hat{a}_{\lambda'_1}(t), \hat{a}_{\lambda_2}^{+}(0) \hat{a}_{\lambda'_2}(0) \rangle_{\text{irr}} \quad (2.141)$$

⁶Die Konvention wird gemäß Gl. (2.54) in Ref. [10] gewählt. Der Faktor 1/2 ist in anderen Arbeiten oftmals in $\chi^{(2)}$ eingeschlossen.

Analog folgt für den Tensor der Erzeugung der zweiten Harmonischen:

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) = i \frac{\sigma(0, 0, 0, \omega, \omega)}{2\epsilon_0\omega} \quad (2.142)$$

$$= \frac{i}{4\epsilon_0 V \hbar^2 \omega^3} \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left\{ e^{-i\omega t_1} e^{-i\omega t_2} < \left[\hat{J}_\gamma(t_2), \left[\hat{J}_\beta(t_1), \hat{J}_\alpha(0) \right] \right] >_{\text{irr}} + (\beta \leftrightarrow \gamma) \right\} \quad (2.143)$$

$$= \frac{ie^3}{4\epsilon_0 \hbar^2 m^3 \omega^3 V} \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda'_3} p_{\lambda_1 \lambda'_1}^\alpha p_{\lambda_2 \lambda'_2}^\beta p_{\lambda_3 \lambda'_3}^\gamma \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left\{ e^{-i\omega t_1} e^{-i\omega t_2} < \left[\hat{a}_{\lambda_1}^+(t_2) \hat{a}_{\lambda'_1}(t_2), \left[\hat{a}_{\lambda_2}^+(t_1) \hat{a}_{\lambda'_2}(t_1), \hat{a}_{\lambda_3}^+(0) \hat{a}_{\lambda'_3}(0) \right] \right] >_{\text{irr}} + (\beta \leftrightarrow \gamma) \right\} \quad (2.144)$$

Die Gln. (2.136), (2.141) und (2.144) bilden die Ausgangspunkte zur Berechnung der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften. Im Folgenden wird es das Ziel sein, Erwartungswerte wie $< \hat{a}_{\lambda_1}^+(t_1) \dots \hat{a}_{\lambda'_2}(t'_2) >_{\text{irr}}$ und $< \hat{a}_{\lambda_1}^+(t_1) \dots \hat{a}_{\lambda'_3}(t'_3) >_{\text{irr}}$ unter Verwendung verschiedener Approximationen zu ermitteln.

2.7.3 Unabhängige (Quasi-) Teilchen Approximation

Im Falle wechselwirkungsfreier (Quasi-) Teilchen ist der Hamilton-Operator diagonal bzgl. der $\{|\lambda\rangle\}$ -Basis, sodass für die zeitabhängigen Erzeuger- und Vernichter-Operatoren $\hat{a}_\lambda^{(+)}(t)$ (im Heisenberg-Bild) die explizite Zeitdarstellung verwendet werden kann (vgl. [21], S. 92):

$$\hat{a}_\lambda^{(+)}(t) = \exp[(-)(\hbar/i)\epsilon_\lambda t] \hat{a}_\lambda^{(+)}(0) \quad (2.145)$$

Infolgedessen lassen sich die Erwartungswerte $< \hat{a}_{\lambda_1}^+(0) \dots \hat{a}_{\lambda_{2/3}}^+(0) >_{\text{irr}}$ in den Gleichungen (2.141) und (2.144) auswerten, sowie mit Hilfe eines konvergenzerzeugenden Faktors $\eta > 0$ die Zeitintegrale $\int dt_i \dots$ berechnen. Unter Beachtung der Spinentartung der Einteilchenzustände findet man für die dielektrische Funktion:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2e^2}{\epsilon_0 \hbar m^2 V (\omega + i\eta)^2} \sum_{\lambda\lambda'} f_{\lambda\lambda'} \frac{p_{\lambda\lambda'}^\alpha p_{\lambda'\lambda}^\beta}{(\epsilon_{\lambda'} - \epsilon_\lambda)/\hbar - (\omega + i\eta)} \quad (2.146)$$

Mit $f_{\lambda\lambda'}$ werden dabei die Besetzungs Zahldifferenzen zwischen den Zuständen $|\lambda\rangle, |\lambda'\rangle$ bezeichnet. Ein analoges Vorgehen führt auf den Ausdruck für den SHG-Tensor:

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{-ie^3}{\epsilon_0 \hbar^2 m^3 V (\omega + i\eta)^3} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \frac{1}{(\epsilon_{\lambda_2} - \epsilon_{\lambda_1})/\hbar - 2(\omega + i\eta)} \times \quad (2.147)$$

$$\left[\frac{f_{\lambda_1 \lambda_3} p_{\lambda_1 \lambda_2}^\alpha \{ p_{\lambda_2 \lambda_3}^\beta p_{\lambda_3 \lambda_1}^\gamma \}}{(\epsilon_{\lambda_3} - \epsilon_{\lambda_1})/\hbar - (\omega + i\eta)} + \frac{f_{\lambda_2 \lambda_3} p_{\lambda_1 \lambda_2}^\alpha \{ p_{\lambda_2 \lambda_3}^\gamma p_{\lambda_3 \lambda_1}^\beta \}}{(\epsilon_{\lambda_2} - \epsilon_{\lambda_3})/\hbar - (\omega + i\eta)} \right], \quad (2.148)$$

wobei abgekürzt wurde:

$$\{p_{ml}^\beta p_{nl}^\gamma\} = \frac{1}{2} [p_{ml}^\beta p_{nl}^\gamma + p_{ml}^\gamma p_{nl}^\beta]. \quad (2.149)$$

Die Formeln (2.146) und (2.148) für die IPA/IQA-Näherung der dielektrischen Funktion sowie des SHG-Tensors enthalten noch Divergenzen $1/\omega^2$ bzw. $1/\omega^3$ für $\omega \rightarrow 0$. Durch eine Partialbruchzerlegung zusammen mit der Betrachtung der Symmetrien der Impulsmatrixelemente, sowie der Besetzungs Zahl- und Energiedifferenzen bei der Summation $\sum_{\lambda\lambda'}$ können diese eliminiert werden. Wiedergegeben ist das Vorgehen ausführlich in den Arbeiten [84, 85, 86]. Unter Verwendung von Bloch-Zuständen $|\phi_\lambda\rangle = |\phi_n(\vec{q})\rangle$, die auch in Abschnitt 2.8.2 diskutiert

werden, lautet das Endergebnis für die dielektrische Funktion und den SHG-Tensor:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2e^2}{\epsilon_0 \hbar m^2 V} \sum_{\vec{q}} \sum_{nn'} f_{nn'}(\vec{q}) \frac{p_{nn'}^\alpha(\vec{q}) p_{n'n}^\beta(\vec{q})}{[\epsilon_{n'n}(\vec{q})/\hbar]^2 [\epsilon_{n'n}(\vec{q})/\hbar - (\omega + i\eta)]} \quad (2.150)$$

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{ie^3}{\epsilon_0 \hbar^2 m^3 V} (\chi^{(2),\text{two}}(\omega) + \chi^{(2),\text{three}}(\omega)) \text{ mit} \quad (2.151)$$

$$\chi^{(2),\text{two}}(\omega) = - \sum_{\vec{q}} \sum_{nm} f_{nm}(\vec{q}) p_{nm}^\alpha(\vec{q}) \{ \Delta_{mn}^\beta(\vec{q}) p_{mn}^\gamma(\vec{q}) \} \times \times \left[\frac{16}{[\epsilon_{mn}(\vec{q})/\hbar]^4 [\epsilon_m(\vec{q})/\hbar - 2(\omega + i\eta)]} - \frac{1}{[\epsilon_{mn}(\vec{q})/\hbar]^4 [\epsilon_{mn}(\vec{q})/\hbar - (\omega + i\eta)]} \right] \quad (2.152)$$

$$\chi^{(2),\text{three}}(\omega) = - \sum_{\vec{q}} \sum_{nml}^l \frac{p_{nm}^\alpha(\vec{q}) \{ p_{ml}^\beta(\vec{q}) p_{ln}^\gamma(\vec{q}) \}}{[\epsilon_{ln}(\vec{q}) - \epsilon_{ml}(\vec{q})]/\hbar} \times \times \left[\frac{16 f_{nm}(\vec{q})}{[\epsilon_{mn}(\vec{q})/\hbar]^3 [\epsilon_{mn}(\vec{q})/\hbar - 2(\omega + i\eta)]} + \frac{f_{ml}(\vec{q})}{[\epsilon_{ml}(\vec{q})/\hbar]^3 [\epsilon_{ml}(\vec{q})/\hbar - (\omega + i\eta)]} + \frac{f_{ln}(\vec{q})}{[\epsilon_{ln}(\vec{q})/\hbar]^3 [\epsilon_{ln}(\vec{q})/\hbar - (\omega + i\eta)]} \right]. \quad (2.153)$$

Mit $\epsilon_{mn}(\vec{q}) = \epsilon_m(\vec{q}) - \epsilon_n(\vec{q})$ werden in der Gln. (2.150), (2.152) und (2.153) Energiedifferenzen zwischen den Zuständen $|\phi_m(\vec{q})\rangle$ und $|\phi_n(\vec{q})\rangle$ bezeichnet. Die SHG-Gleichungen berücksichtigen sowohl Interband- als auch Intrabandübergänge. Letztere sind enthalten in den Matrixelementen $\Delta_{mn}^\beta := p_{mm}^\beta(\vec{q}) - p_{nn}^\beta(\vec{q})$.

Der Übergang von der Unabhängigen-Teilchen-Näherung (IPA) zur Unabhängigen-Quasiteilchen-Näherung (IQA) erfolgt durch das Ersetzen der Energiedifferenzen ($\epsilon_{\lambda'} - \epsilon_\lambda$), welche meistens durch die DFT-Energieeigenwerte gegeben sind, durch die zugehörigen Quasiteilchenwerte. Die Wellenfunktionen werden gemäß Abschnitt 2.6.4 nicht aktualisiert. In vielen Fällen liefert auch eine Verschiebung der Energien der unbesetzten Zustände um einen konstanten Beitrag Δ eine gute Approximation der Quasiteilchenenergien. Der Operator, der diesem Effekt erzeugt, wird *Scissors-Operator* genannt. Wie in den Arbeiten von Del Sole und Girlanda [87] sowie Sipe und Ghaharamani [88] gezeigt, ist es hinsichtlich der Berechnung der optischen Eigenschaften im Rahmen der IQA notwendig die Impulsmatrixelemente entsprechend der Vorschrift

$$p_{\lambda\lambda'}^{\alpha,\text{IQA}} = \frac{\epsilon_\lambda^{\text{GW}} - \epsilon_{\lambda'}^{\text{GW}}}{\epsilon_\lambda - \epsilon_{\lambda'}} p_{\lambda\lambda'}^\alpha \quad (2.154)$$

zu reskalieren. Zudem zeigte sich den Arbeiten von Cabellos *et al.* [84] und Nastos *et al.* [89] zufolge, dass beim SHG-Tensor durch die Nichtlokalität des Scissors-Operators der Term

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2),\text{corr}} = \frac{e^3}{2\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{\lambda \neq \lambda'} \frac{f_{\lambda'\lambda}}{(\epsilon_{\lambda\lambda'}^{\text{S}}/\hbar)^3} \left(4 \frac{\Re[v_{\lambda'\lambda}^{\Sigma,\alpha} \{ F_{\lambda\lambda'}^{\beta\gamma} \}]}{\epsilon_{\lambda\lambda'}^{\text{S}}/\hbar - 2(\omega + i\eta)} + \frac{\Re[\{ F_{\lambda'\lambda}^{\alpha\beta} v_{\lambda\lambda'}^{\Sigma,\gamma} \}]}{\epsilon_{\lambda\lambda'}^{\text{S}}/\hbar - (\omega + i\eta)} \right), \quad (2.155)$$

wobei $\epsilon_{\lambda\lambda'}^{\text{S}}$ die um den Scissor-Shift Δ korrigierten Energien sind, berücksichtigt werden muss.

Es gilt für $v_{\lambda'\lambda}^{\Sigma,\alpha}$ und $F_{\lambda\lambda'}^{\beta\gamma}$ in Gl. (2.155) (vgl. Gln. (12), (13), (18) in Ref. [84]):

$$\vec{v}_{\lambda'\lambda}^{\Sigma} = \langle \lambda' | \hat{v}^{\Sigma} | \lambda \rangle = \langle \lambda' | \left(\frac{\hat{\vec{p}}}{m} - \frac{i}{\hbar} [\hat{\vec{r}}, S(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})] \right) | \lambda \rangle \text{ und} \quad (2.156)$$

$$F_{\lambda'\lambda}^{\alpha\beta} = -\frac{i}{\hbar} \langle \lambda' | [\hat{r}^{\alpha}, [\hat{r}^{\beta}, S(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})]] | \lambda \rangle \text{ mit } S(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}) \text{ - Scissors-Operator.} \quad (2.157)$$

Nach der Arbeit von Cabellos *et al.* [84] führt die Berücksichtigung des Ausdrucks Gl. (2.155) zu einer leichten Intensitätserhöhung gegenüber unkorrigierten SHG-Spektren.

2.7.4 Vielteilcheneffekte im optischen Spektrum

Das Einbeziehen von Vielteilcheneffekten, wie Lokalfeldeffekte und Elektron-Loch-Wechselwirkung, im optischen Spektrum kann durch die Betrachtung der Zweiteilchen-Korrelationsfunktion [51]

$$L(1, \vec{r}'t; 2, \vec{r}t^+) = -G^{(2)}(1, \vec{r}'t; 2, \vec{r}t^+) + G(1, 2)G_1(\vec{r}'t, \vec{r}t^+). \quad (2.158)$$

erfolgen. Die Zweiteilchen-Korrelationsfunktion erhält man ursprünglich aus der Betrachtung der Dynamik der 2-Teilchen-Green-Funktion. Die Argumente von L können auf beliebige Einträge ($\vec{r}t$) verallgemeinert werden. Die Zweiteilchen-Korrelationsfunktion erfüllt die folgende Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE):

$$L(1, 2; 1', 2') = G(1, 2')G(2, 1') + \quad (2.159)$$

$$\int d3456G(1, 3)G(4, 1')\Xi'(3, 5; 4, 6)L(6, 2; 5, 2') \quad (2.160)$$

wobei für den (vorläufigen) Kern Ξ' gilt:

$$\Xi'(3, 5; 4, 6) = -i\hbar\delta(3, 4)\delta(5, 6)u(3, 6) + \frac{\delta\Sigma(3, 4)}{\delta G(6, 5)}. \quad (2.161)$$

Der erste Term in Gl. (2.161) identifiziert dabei die Lokalfeldeffekte und der zweite berücksichtigt wegen

$$\frac{\delta\Sigma(1, 2)}{\delta G(3, 4)} = i\hbar\delta(1, 3)\delta(2, 4)W(1^+, 2) \quad (2.162)$$

die Elektron-Loch-Wechselwirkung. Der Operator des abgeschirmten Coulomb-Potentials W wird häufig in der statischen Approximation verwendet:

$$W(1, 2) = W(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\delta(t_1 - t_2). \quad (2.163)$$

Dies liefert für viele Systeme eine gute Beschreibung der optischen Eigenschaften und reduziert den numerischen Aufwand. Eine weitere Approximation, die am abgeschirmten Coulomb-Potential vorgenommen wird, wird in Abschnitt 2.10 erläutert.

Es kann eine Relation zwischen L und der Vertex-Funktion Gl. (2.100) gewonnen werden:

$$L(1, 3; 2, 3^+) = \int d45G(1, 4)G(5, 2)\Gamma(4, 5; 3), \quad (2.164)$$

sodass der Zusammenhang zum Hedin'schen Gleichungssystem gegeben ist. Weiterhin kann gezeigt werden, dass die Polarisierbarkeit Π direkt aus der Zweiteilchen-Korrelationsfunktion folgt:

$$\Pi(1, 2) = -i\hbar L(1, 2; 1^+, 2^+). \quad (2.165)$$

Im Gegensatz zu den Größen im Hedin'schen Gleichungssystem muss der Spinfreiheitsgrad in der 2-Teilchen-Green-Funktion explizit berücksichtigt werden. Wie in den Arbeiten von Strinati [51] (App. D) bzw. Rödl *et al.* [78] gezeigt, wird als Folge davon der auf Lokalfeldeffekte bezogene Anteil des Kerns für Singulett-Anregungen modifiziert. Auch wird das Coulomb-Potential u durch ein modifiziertes Coulomb-Potential \bar{u} ersetzt. \bar{u} ist wegen der Entfernung der $\vec{k} = 0$ Komponente regulär im \vec{k} -Raum und demnach um die langreichweitigen Beiträge im Ortsraum verringert. Unter Berücksichtigung dieser Punkte lautet der Kern:

$$\Xi' \rightarrow \Xi(3, 5; 4, 6) = -2i\hbar\delta(3, 4)\delta(5, 6)\bar{u}(3, 6) + \frac{\delta\Sigma(3, 4)}{\delta G(6, 5)}. \quad (2.166)$$

Im Folgenden soll es das Ziel sein, die BSE durch Umformung auf ein Eigenwertproblem zu lösen. Das Vorgehen orientiert sich an Refs. [51, 90].

Zunächst wird in der BSE Gl. (2.160) die Paarung der Zeitkoordinaten wie in Gl. (2.165) gewählt. Infolgedessen kann die Zweiteilchen-Korrelationsfunktion hinsichtlich der Zeit fourier-transformiert werden:

$$L(1, 2; 1', 2') \rightarrow L(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \omega) \quad (2.167)$$

Für das Produkt der Green-Funktionen $L_0 := GG$ lässt sich angeben:

$$L_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \omega) = \int \frac{d\omega'}{2\pi} G(\vec{r}_1, \vec{r}'_2, \omega + \omega') G(\vec{r}_2, \vec{r}'_1, \omega') \quad (2.168)$$

Die BSE kann umgeformt werden zu dem symbolischen Ausdruck

$$[L_0^{-1}(\omega) - \Xi(\omega)]L(\omega) = 1, \quad (2.169)$$

indem die Inverse von L_0 auftaucht. Zur Berechnung von L_0^{-1} wird die Darstellung von 4-Punkt-Funktionen $F(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_4)$ als Linearkombination von (vollständigen) Einteilchenwellenfunktionen verwendet:

$$F(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_4) = \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_4} F(\lambda_1\lambda_2; \lambda_3\lambda_4)\phi_{\lambda_1}(\vec{r}_1)\phi_{\lambda_2}(\vec{r}_2)\phi_{\lambda_3}^*(\vec{r}_3)\phi_{\lambda_4}^*(\vec{r}_4). \quad (2.170)$$

Mit Hilfe von Gl. (2.170) und durch die Darstellung der Einteilchen-Green-Funktion wie in Gln. (2.116) bzw. (2.115) erhält man zunächst für L_0 :

$$L_0(\lambda_1\lambda_2; \lambda_3\lambda_4) = \frac{i}{\hbar} \frac{f_{\lambda_4} - f_{\lambda_3}}{\epsilon_{\lambda_4} - \epsilon_{\lambda_3} - \hbar\omega} \delta_{\lambda_1\lambda_4} \delta_{\lambda_2\lambda_3} \quad (2.171)$$

und anschließend für $f_{\lambda_4} - f_{\lambda_3} \neq 0$ für L_0^{-1} :

$$L_0^{-1}(\lambda_1\lambda_2; \lambda_3\lambda_4) = \frac{\hbar}{i} \delta_{\lambda_1\lambda_4} \delta_{\lambda_2\lambda_3} \frac{(\epsilon_{\lambda_4} - \epsilon_{\lambda_3} - \hbar\omega)}{f_{\lambda_4} - f_{\lambda_3}} \quad (2.172)$$

Aus Gln. (2.170), (2.172) und (2.169) folgt:

$$\begin{aligned} (f_{\lambda_1} - f_{\lambda_2}) \sum_{\lambda_5\lambda_6} [L_0^{-1}(\lambda_1\lambda_2; \lambda_5\lambda_6) - \Xi(\lambda_1\lambda_2; \lambda_5\lambda_6)] L(\lambda_6\lambda_5; \lambda_3\lambda_4) = \\ \sum_{\lambda_5\lambda_6} \left[\frac{\hbar}{i} \delta_{\lambda_1\lambda_6} \delta_{\lambda_2\lambda_5} (\epsilon_{\lambda_6} - \epsilon_{\lambda_5} - \hbar\omega) - (f_{\lambda_1} - f_{\lambda_2}) \Xi(\lambda_1\lambda_2; \lambda_5\lambda_6) \right] L(\lambda_6\lambda_5; \lambda_3\lambda_4) = \\ \delta_{\lambda_1\lambda_4} \delta_{\lambda_2\lambda_3} (f_{\lambda_4} - f_{\lambda_3}) \end{aligned} \quad (2.173)$$

Die Zweiteilchen-Korrelationsfunktion stellt in Gl. (2.173) gewissermaßen eine Green-Funktion zum effektiven exzitonischen Hamilton-Operator

$$H^{\text{exc}}(\lambda_1\lambda_2; \lambda_5\lambda_6) := \delta_{\lambda_1\lambda_6} \delta_{\lambda_2\lambda_5} (\epsilon_{\lambda_6} - \epsilon_{\lambda_5}) - \frac{i}{\hbar} (f_{\lambda_1} - f_{\lambda_2}) \Xi(\lambda_1\lambda_2; \lambda_5\lambda_6) \quad (2.174)$$

dar. Aus den Eigenwerten und Eigenfunktionen des exzitonischen Hamilton-Operator lässt sich die Zweiteilchen-Korrelationsfunktion konstruieren:

$$\frac{\hbar}{i} L(\omega) = \sum_{\Lambda\Lambda'} N_{\Lambda\Lambda'}^{-1} \frac{|\Lambda\rangle\langle\Lambda'|}{E_\Lambda - \hbar\omega} \mathbb{J} \text{ mit } N_{\Lambda\Lambda'} = \langle\Lambda|\Lambda'\rangle, \quad (2.175)$$

wobei

$$\mathbb{J}(\lambda_1\lambda_2; \lambda_3\lambda_4) = \delta_{\lambda_1\lambda_4}\delta_{\lambda_2\lambda_3}(f_{\lambda_4} - f_{\lambda_3}) \text{ und } H^{\text{exc}}|\Lambda\rangle = E_\Lambda|\Lambda\rangle \quad (2.176)$$

im allgemeinen Fall eines nichthermitischen exzitonischen Hamilton-Operators⁷. Die Eigenwerte und Eigenfunktion stellen die Anregungsenergien und Amplituden der wechselwirkenden Elektron-Loch-Zustände dar. Die Form des exzitonischen Hamilton-Operators wird ausführlich in Abschnitt 2.7.5 diskutiert. An dieser Stelle wird vereinfacht die Hermitizität von H^{exc} angenommen (d. h. $N_{\Lambda\Lambda'} = \delta_{\Lambda\Lambda'}$). Das lineare optische Spektrum kann nach Gln. (2.165) und (2.98) direkt berechnet werden. Allerdings werden hier im Folgenden die Erwartungswerte in den Gln. (2.141) und (2.144) berechnet, sodass sowohl der Ausdruck für die dielektrische Funktion als auch für den SHG-Tensor unter Einfluss von Vielteilcheneffekten resultiert. Dazu wird von der Vollständigkeit der wechselwirkenden Paarzustände Gebrauch gemacht:

$$\mathbb{I} = \sum_{\Lambda} |\Lambda\rangle\langle\Lambda| \text{ mit } |\Lambda\rangle = \sum_{\lambda_1\lambda_2} A_{\lambda_1\lambda_2} a_{\lambda_1}^+ a_{\lambda_2} |\Phi\rangle. \quad (2.177)$$

Die Koeffizienten $A_{\lambda_1\lambda_2}$ stellen in Gl. (2.177) die Amplituden der Paarzustände dar. Es gilt weiterhin für die Zeitentwicklung der Paarzustände Λ :

$$i\hbar\partial_t|\Lambda\rangle = H^{\text{exc}}|\Lambda\rangle \text{ mit } |\Lambda(t \rightarrow -\infty)\rangle = |\lambda_1\lambda_2\rangle = a_{\lambda_1}^+ a_{\lambda_2} |\Phi\rangle. \quad (2.178)$$

Das Einsetzen des Identitätsoperators Gl. (2.177) in die Erwartungswerte an den folgenden Stellen

$$\langle \hat{a}_{\lambda_1}^+(t_1) \hat{a}_{\lambda_1'}(t_1') \mathbb{I} \hat{a}_{\lambda_1}^+(t_1) \hat{a}_{\lambda_2'}(t_2') \rangle_{\text{irr}} \text{ in Gl. (2.141) und} \quad (2.179)$$

$$\langle \hat{a}_{\lambda_1}^+(t_1) \hat{a}_{\lambda_1'}(t_1') \mathbb{I} \hat{a}_{\lambda_1}^+(t_2) \hat{a}_{\lambda_1'}(t_2') \mathbb{I} \hat{a}_{\lambda_1}^+(t_3) \hat{a}_{\lambda_1'}(t_3') \rangle_{\text{irr}} \text{ in Gl. (2.144)} \quad (2.180)$$

zusammen mit der Zeitabhängigkeit von $\{\Lambda\}$ ergibt bei Verwendung von Bloch-Zuständen (vgl. Abschnitt 2.8.2) folgende Ausdrücke für die dielektrische Funktion:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\alpha\beta}^{\text{exc}}(\omega) &= \delta_{\alpha\beta} + \frac{e^2}{\epsilon_0\hbar\omega^2Vm^2} \times \left[\right. \\ &\sum_{\Lambda} \sum_{cv\vec{q}} \sum_{c'v'\vec{q}'} \left\{ \frac{p_{vc}^{\alpha}(\vec{q}) p_{c'v'}^{\beta}(\vec{q}') A_{\Lambda}^{cv}(\vec{q}) [A_{\Lambda}^{c'v'}(\vec{q}')]^*}{E_{\Lambda}/\hbar - (\omega + i\eta)} + \frac{p_{c'v'}^{\alpha}(\vec{q}') p_{vc}^{\beta}(\vec{q}) A_{\Lambda}^{cv}(\vec{q}) [A_{\Lambda}^{c'v'}(\vec{q}')]^*}{E_{\Lambda}/\hbar + (\omega + i\eta)} \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.181)$$

⁷Der Identitätsoperator lautet für nichtorthogonale Eigenzustände: $\mathbb{I} = \sum_{\Lambda\Lambda'} N_{\Lambda\Lambda'}^{-1} |\Lambda\rangle\langle\Lambda'|$

und den SHG-Tensor (bei Vernachlässigung der Intraband-Beiträge):

$$\begin{aligned}
\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2),\text{exc}}(\omega) = & -\frac{ie^3}{2\epsilon_0 m^3 V(\omega + i\eta)^3} \sum_{\vec{q}\vec{q}'\vec{q}'} \sum_{\Lambda\Lambda'} \sum_{cv} \sum_{c'_1 v'_1} \left\{ \times \right. \\
& \frac{p_{vc}^\gamma(\vec{q}) A_\Lambda^{cv}(\vec{q}) p_{c'_1 v'_1}^\alpha(\vec{q}') [A_{\Lambda'}^{c'_1 v'_1}(\vec{q}')]^*}{[E_\Lambda + \hbar(\omega + i\eta)][E_{\Lambda'} + 2\hbar(\omega + i\eta)]} \times \\
& \times \left[\sum_{c_1 c' v_1} p_{c_1 c'}^\beta(\vec{q}') [A_\Lambda^{c_1 v_1}(\vec{q}')]^* A_{\Lambda'}^{c' v_1}(\vec{q}') - \sum_{v_1 v' c_1} p_{v' v_1}^\beta(\vec{q}') [A_\Lambda^{c_1 v_1}(\vec{q}')]^* A_{\Lambda'}^{c_1 v'}(\vec{q}') \right] \\
& - \frac{p_{vc}^\gamma(\vec{q}) A_\Lambda^{cv}(\vec{q}) p_{c'_1 v'_1}^\beta(\vec{q}') [A_{\Lambda'}^{c'_1 v'_1}(\vec{q}')]^*}{[E_\Lambda + \hbar(\omega + i\eta)][E_\Lambda - E_{\Lambda'} + 2\hbar(\omega + i\eta)]} \times \\
& \times \left[\sum_{c_1 c' v_1} p_{c_1 c'}^\alpha(\vec{q}') [A_\Lambda^{c_1 v_1}(\vec{q}')]^* A_{\Lambda'}^{c' v_1}(\vec{q}') - \sum_{v_1 v' c_1} p_{v' v_1}^\alpha(\vec{q}') [A_\Lambda^{c_1 v_1}(\vec{q}')]^* A_{\Lambda'}^{c_1 v'}(\vec{q}') \right] \\
& - \frac{p_{vc}^\beta(\vec{q}) A_\Lambda^{cv}(\vec{q}) p_{c'_1 v'_1}^\gamma(\vec{q}') [A_{\Lambda'}^{c'_1 v'_1}(\vec{q}')]^*}{[E_{\Lambda'} - \hbar(\omega + i\eta)][E_{\Lambda'} - E_\Lambda - 2\hbar(\omega + i\eta)]} \times \\
& \times \left[\sum_{c_1 c' v_1} p_{c_1 c'}^\alpha(\vec{q}') [A_\Lambda^{c_1 v_1}(\vec{q}')]^* A_{\Lambda'}^{c' v'_1}(\vec{q}') - \sum_{v_1 v' c_1} p_{v' v_1}^\alpha(\vec{q}') [A_\Lambda^{c_1 v_1}(\vec{q}')]^* A_{\Lambda'}^{c_1 v'}(\vec{q}') \right] \\
& + \frac{p_{vc}^\alpha(\vec{q}') A_\Lambda^{cv}(\vec{q}') p_{c'_1 v'_1}^\gamma(\vec{q}) [A_{\Lambda'}^{c'_1 v'_1}(\vec{q})]^*}{[E_{\Lambda'} - \hbar(\omega + i\eta)][E_\Lambda - 2\hbar(\omega + i\eta)]} \times \\
& \times \left[\sum_{c_1 c' v_1} p_{c_1 c'}^\beta(\vec{q}') [A_\Lambda^{c_1 v_1}(\vec{q}')]^* A_{\Lambda'}^{c' v'_1}(\vec{q}') - \sum_{v_1 v' c_1} p_{v' v_1}^\beta(\vec{q}') [A_\Lambda^{c_1 v_1}(\vec{q}')]^* A_{\Lambda'}^{c_1 v'}(\vec{q}') \right] \\
& \left. + (\beta \leftrightarrow \gamma) \right\} \quad (2.182)
\end{aligned}$$

Die Rechnungen sind ausführlich in Ref. [83] dargelegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der SHG-Tensor maximal auf dem Niveau der unabhängigen Quasiteilchen-Approximation ausgewertet, während die lineare Optik auch unter Berücksichtigung von exzitonischen Effekten und Lokalfeldeffekten studiert wird.

2.7.5 Die BSE-Matrix

Der aktuelle Abschnitt fasst die Eigenschaften der BSE-Matrix Gl. (2.174) zusammen. Eine nährere Betrachtung lohnt sich, da die Dimension der BSE-Matrix, wie gezeigt wird, eine beachtliche Größe erreicht. Die Berechnung der optischen Eigenschaften profitiert jedoch stark von den bestehenden Symmetrien der Matrix.

Aufgrund des Faktors $f_{\lambda_2} - f_{\lambda_1}$ in L_0 Gl. (2.171) gilt für die Zweiteilchen-Korrelationsfunktion:

$$\frac{\hbar}{i} L(\lambda_1 \lambda_2; \lambda_3 \lambda_4) = (f_{\lambda_4} - f_{\lambda_3}) [H^{\text{exc}} - \hbar\omega]^{-1} (\lambda_1 \lambda_2; \lambda_3 \lambda_4). \quad (2.183)$$

Infolgedessen besitzt der relevante Teil der BSE-Matrix die folgende Form:

$$H^{\text{exc}} = \left(\begin{array}{cc} H^{\text{exc,res}} & H^{\text{exc,cop}} \\ -[H^{\text{exc,cop}}]^* & -[H^{\text{exc,res}}]^* \end{array} \right) = \left| \begin{array}{cc} (v' c') & (c' v') \\ H^{\text{exc,res}} & H^{\text{exc,cop}} \\ -[H^{\text{exc,cop}}]^* & -[H^{\text{exc,res}}]^* \end{array} \right| \begin{array}{c} (vc) \\ (cv) \end{array} \quad (2.184)$$

Die jeweiligen Indizes-Paare (λ_1, λ_2) und (λ_3, λ_4) werden zum Zeilen- bzw. Spaltenindex zusammengefasst. Die Indizes-Paare können wegen des Vorkommens der Besetzungszahldifferenzen nur Kombinationen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen annehmen $(\lambda_i, \lambda_j) =$

$(v, c), (c, v)$. Die BSE-Matrix ist i. A. nichthermitesch. Die Diagonalelemente enthalten nach Gl. (2.174) die Energiedifferenzen zwischen unbesetzten und besetzten Einteilchenzuständen. Für den Kern gilt ausführlich:

$$\frac{i}{\hbar} \Xi(\lambda_1 \lambda_2; \lambda_3 \lambda_4) = 2 \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \phi_{\lambda_1}(\vec{r}_1) \phi_{\lambda_2}(\vec{r}_2) [\phi_{\lambda_3}(\vec{r}_1)]^* [\phi_{\lambda_4}(\vec{r}_2)]^* \bar{u}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \phi_{\lambda_1}(\vec{r}_1) \phi_{\lambda_2}(\vec{r}_2) [\phi_{\lambda_3}(\vec{r}_2)]^* [\phi_{\lambda_4}(\vec{r}_1)]^* W(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.185)$$

Der sog. resonante Anteil $H^{\text{exc, res}}$ in der BSE-Matrix Gl. (2.184) ist hermitesch, während der Coupling-Anteil $H^{\text{exc, cop}}$ nur symmetrisch ist. Zum Berechnen eines konvergierten Spektrums auf Grundlage der BSE-Matrix ist für Materialien mit kleinen Einheitszellen ein hohes k -Punkt-Sampling der Brillouin-Zone (vgl. Abschnitt 2.8) und die Verwendung gepaarter Einteilchenzustände mit einer maximalen Energiedifferenz von ca. 20 eV notwendig, sodass z.B. für Si oder GaAs die Dimension der vollen BSE-Matrix ca. $20 \times 20 \times 20 \times 4 \times 13 \times 2 = 8 \times 10^5$ beträgt. Die Größe der Matrix steigt auf über 1 TB. Zur tatsächlichen Berechnung des Spektrums wird daher keine vollständige Diagonalisierung durchgeführt, sondern Zeitentwicklungsmethoden verwendet, wie in Abschnitt 2.7.6 beschrieben. Insbesondere für Silizium wurde durch Albrecht [13] allerdings festgestellt, dass die Einträge im Coupling-Anteil deutlich kleiner sind, als die Einträge im resonanten Anteil. Dies rechtfertigt die Approximation

$$H^{\text{exc}} \simeq \begin{pmatrix} H^{\text{exc, res}} & 0 \\ 0 & -[H^{\text{exc, res}}]^* \end{pmatrix}, \quad (2.186)$$

welche als Tamm-Dancoff-Approximation (TDA) bezeichnet wird. Im Rahmen der TDA halbiert sich die Dimension der BSE-Matrix, da das Eigenwertproblem separat für die Untermatrix $H^{\text{exc, res}}$ gelöst werden kann, und die Eigenschaft der Hermitizität wird zusätzlich gewonnen. Neuere Studien für organische Systeme stellen die universelle Gültigkeit der TDA jedoch in Frage [14, 15, 16]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die BSE-Matrizen für unterschiedliche Systeme untersucht.

2.7.6 Berechnung des BSE-Spektrums

Aufgrund der großen Dimension der BSE-Matrix wird zur endgültigen Berechnung des Spektrums eine Verallgemeinerung der Zeitentwicklungs methode von Schmidt *et al.* [91] verwendet. Hierbei wird ausgehend von Gl. (2.175) die Eigenzeitdarstellung von $1/(H^{\text{exc}} - \hbar\omega)$ ausgenutzt:

$$\frac{\hbar}{i} L(\omega) = \frac{1}{H^{\text{exc}} - \hbar\omega} \mathbb{J} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \exp[i(\omega + i\eta)t] \exp[-iH^{\text{exc}}t/\hbar] \mathbb{J} \quad (2.187)$$

Die Polarisierbarkeit (oder Polarisation) und die dielektrische Funktion können mit Hilfe Gln. (2.165) und (2.98) gewonnen werden. Dazu wird der Erwartungswert

$$\frac{\hbar}{i} \langle \lambda_1 \lambda_2 | L(\omega) | \lambda_1 \lambda_2 \rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \exp[i(\omega + i\eta)t] \langle \lambda_1 \lambda_2 | \exp[-iH^{\text{exc}}t/\hbar] \mathbb{J} | \lambda_1 \lambda_2 \rangle \quad (2.188)$$

benötigt. Der Zustand

$$|\beta_1 \beta_2(t)\rangle := \exp[-iH^{\text{exc}}t/\hbar] \mathbb{J} |\lambda_1 \lambda_2\rangle = \exp[-iH^{\text{exc}}t/\hbar] |\beta_1 \beta_2(0)\rangle \quad (2.189)$$

erfüllt die Schrödinger-ähnliche Gleichung

$$i\hbar \partial_t |\beta_1 \beta_2(t)\rangle = H^{\text{exc}} |\beta_1 \beta_2(t)\rangle \quad \text{mit} \quad |\beta_1 \beta_2(0)\rangle = \mathbb{J} |\lambda_1 \lambda_2\rangle. \quad (2.190)$$

Obgleich die Hamilton-Matrix H^{exc} nichthermitesch ist, können zur Berechnung der Zeitabhängigkeit von $|\beta_1\beta_2(t)\rangle$ nach Gl. (2.190) Zeitentwicklungsmethoden verwendet werden (vgl. [92]). Der Aufwand zur Berechnung des BSE-Spektrums reduziert sich infolgedessen auf Vektor-Vektor- und Vektor-Matrix-Multiplikationen und skaliert quadratisch mit der Dimension der BSE-Matrix. Die exzitonischen Eigenwerte und Eigenfunktionen werden nur für kleine BSE-Matrizen (wie bei Molekülen) oder nur für den Energiebereich nah an der Bandlücke berechnet. Im letzten Fall kommt eine *Conjugate-Gradient*-Methode zur Anwendung [93]. Ausführlich ist das Verfahren in der Arbeit von Fuchs *et al.* [77] beschrieben.

2.8 Eigenschaften von Kristallen und Festkörpern

Bisher wurde allgemein ein beliebiges Vielteilchensystem angenommen. Die vorliegende Arbeit studiert indessen insbesondere Kristalle und Festkörper. Die Eigenschaften dieser besonderen Vielteilchensysteme werden in diesem Abschnitt zusammengefasst.

2.8.1 Bravais-Gitter und reziprokes Gitter

Ein Kristall ist hauptsächlich dadurch gekennzeichnet, dass die Atomkerne in einem periodischen Gitter, dem Bravais-Gitter BV, angeordnet sind:

$$\text{BV} = \{\vec{R}_n \mid \vec{R}_n = \sum_{i=1}^3 \vec{a}_i n_i, \text{ mit } n_i \in \mathbb{Z}\} \quad (2.191)$$

Die Vektoren $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ bezeichnen in (2.191) die primitiven Basisvektoren. Die Gleichgewichtspositionen der Atomkerne können mit Hilfe der BV-Basisvektoren und der primitiven Basis angegeben werden:

$$\vec{R}_s = \vec{R}_{ns} + \vec{r}_s = \vec{R}_n + \sum_{i=1}^3 \vec{a}_i \alpha_i, \text{ mit } 0 < \alpha_i \leq 1. \quad (2.192)$$

Der Gültigkeitsbereich der Koordinaten α_i trägt dazu bei, dass der Vektor \vec{r}_s sich innerhalb der Elementarzelle befindet. Da für jede Gitter-periodische Funktion $f(\vec{r} + \vec{R}_n) = f(\vec{r})$ gilt:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f(\vec{G}) \exp(i\vec{G}\vec{r}) \text{ mit } \vec{G} = \sum_{i=1}^3 \vec{b}_i m_i, m_i \in \mathbb{Z}, \quad (2.193)$$

wird aus der Menge aller Vektoren \vec{G} das reziproke Gitter definiert. Für die reziproken Basisvektoren \vec{b}_i gilt:

$$(\vec{b}_i)_l = \frac{2\pi}{\Omega_{\text{EZ}}} \epsilon_{lmn} (\vec{a}_j)_m (\vec{a}_k)_n \text{ mit } \Omega_{\text{EZ}} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \text{ und } (ijk) \text{ zyklisch vertauschbar.} \quad (2.194)$$

Ω_{EZ} bezeichnet hierbei das Volumen der Elementarzelle (EZ). Eingeführt wird im reziproken Raum auch die (Erste) Brillouin Zone (BZ):

$$\text{BZ} = \{\vec{q} \mid |\vec{q}| < |\vec{q} - \vec{G}|, \text{ für alle } \vec{G} \neq 0\}. \quad (2.195)$$

Infolgedessen gilt für die Summation im reziproken Raum:

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \sum_{\vec{G}\vec{q}} f(\vec{G} + \vec{q}). \quad (2.196)$$

2.8.2 Bloch-Theorem

In einem Kristall kann davon ausgegangen werden, dass die Elektronen sich in einem periodischen (effektiven) Potential bewegen. Die Dynamik wird daher beschrieben durch einen effektiven Einteilchen-Hamilton-Operator der Form:

$$\hat{H}_{\text{Bloch}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{eff}} \text{ mit } V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R}_n). \quad (2.197)$$

Gemäß dem Bloch-Theorem gilt für die Eigenzustände ϕ_λ und Eigenwerte ϵ_λ des Hamilton-Operators:

$$\hat{H}_{\text{Bloch}} \phi_{n,\vec{q}}(\vec{r}) = \epsilon_{n,\vec{q}} \phi_{n,\vec{q}}(\vec{r}), \text{ d.h. } \lambda = (n, \vec{q}), \vec{q} \in \text{BZ} \quad (2.198)$$

$$\phi_{n,\vec{q}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{q}\vec{r}) u_{n,\vec{q}}(\vec{r}) \text{ mit } u_{n,\vec{q}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{q}}(\vec{r} + \vec{R}_n). \quad (2.199)$$

Die Wellenfunktionen lassen sich demnach als Produkt aus einer ebenen Welle $\exp(i\vec{q}\vec{r})$ und einer Gitter-periodischen Funktion $u_{n,\vec{q}}(\vec{r})$ darstellen. Die Eigenwerte $\epsilon_{n,\vec{q}}$ werden für alle $\{n, \vec{q}\}$ zur Bandstruktur des Festkörpers zusammengefasst.

2.8.3 Born-von Karman Randbedingungen

Die makroskopischen Grenzen des Systems werden im Rahmen der Born-von Karman Randbedingungen behandelt. Hierbei wird für die Wellenfunktion festgelegt:

$$\phi_{n,\vec{q}}(\vec{r}) = \phi_{n,\vec{q}}(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) \text{ für } i = 1, 2, 3. \quad (2.200)$$

Mit N_i wird die Anzahl der Elementarzellen in i -Richtung bezeichnet, sodass $N = N_1 N_2 N_3$ die Gesamtzahl der Elementarzellen angibt. Aufgrund des Bloch-Theorems Gl. (2.199) hat die Forderung Gl. (2.200) als Konsequenz:

$$\exp(iN_i \vec{q} \vec{a}_i) = 1 \text{ und } \vec{q} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i. \quad (2.201)$$

Für das minimale Volumen-Element im reziproken Raum folgt:

$$\Delta k^3 = \frac{(2\pi)^3}{V} \text{ mit } V = N \Omega_{\text{EZ}}. \quad (2.202)$$

Nützlich ist die daraus ableitbare Beziehung zwischen Integration und Summation im reziproken Raum:

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k f(\vec{k}). \quad (2.203)$$

2.9 Die Projector Augmented Wave Pseudopotential-Methode

Die tatsächliche Bestimmung der Materialeigenschaften erfolgt numerisch. Dazu sind Schrödinger-ähnliche Gleichungen wie die Kohn-Sham- oder die Quasiteilchen-Gleichung selbstkonsistent zu lösen. Die zu bestimmenden Einteilchenwellenfunktionen besitzen jedoch in unterschiedlichen Bereichen der Elementarzelle besondere Eigenschaften, sodass zur Reduktion des numerischen Aufwandes angebrachte Basisfunktionen gefunden werden können: (i) Einerseits weisen die Einteilchenwellenfunktionen in der Nähe der Kerne eine starke Knotenstruktur bzw. starke Oszillationen auf und ändern ihre Form nur wenig bei Veränderung der chemischen Umgebung. Daher können die Einteilchenwellenfunktionen in diesem Bereich gut durch

Lösungen isolierter Atome approximiert werden. (ii) Auf der anderen Seite sind die Einteilchenwellenfunktionen in den Bindungsregionen, entfernt von den Kernen, numerisch gutartig und reagieren empfindlich auf Änderungen der Umgebung, sodass hier eine Ebene-Wellen-Basis gut geeignet ist. Eine präzise und effektive Methode, die diese Punkte berücksichtigt, ist die *Projector Augmented Wave* (PAW) Pseudopotential-Methode [94].

Im Rahmen der PAW-Methode wird zwischen einer numerisch komfortablen Pseudo-Wellenfunktion $\tilde{\psi}$ und der tatsächlichen Wellenfunktion ψ mittels einer linearen Operation transformiert:

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle, \text{ mit } \mathcal{T} - \text{linearer Operator.} \quad (2.204)$$

Die Pseudo-Wellenfunktion $\tilde{\psi}$ wird durch eine Ebene-Wellen-Basis dargestellt. Zur Bestimmung des Operators \mathcal{T} werden folgende Festlegungen getroffen:

1. In der Nähe eines Kerns bei \vec{R}_s wird die Wellenfunktion ψ durch eine Linearkombination von Partialwellen $\varphi_{i,s}$ approximiert:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_{i,s} |\varphi_{i,s}\rangle \text{ für } |\vec{r} - \vec{R}_s| < r_{k,s}. \quad (2.205)$$

Die Partialwellen $\varphi_{i,s}$ sind die Lösungen der Schrödinger-Gleichung des isolierten Atoms bei \vec{R}_s . Der Radius $r_{k,s}$ ist ein justierbarer Parameter, der das entgültige Ergebnis jedoch nicht beeinflussen soll. Energetisch sehr tiefe Zustände werden im Rahmen der *Frozen core approximation* [95] behandelt, sodass die Partialwellen zusätzlich orthogonal zu den Kernzuständen sein müssen.

2. Es werden Pseudo-Partialwellen $\tilde{\varphi}_{i,s}$ und Projektor-Funktionen $p_{i,s}$ konstruiert, sodass gilt:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\varphi}_{i,s}\rangle \langle p_{i,s} | \tilde{\psi} \rangle \text{ für } |\vec{r} - \vec{R}_s| < r_{k,s}. \quad (2.206)$$

Dies impliziert die Bi-Orthogonalität zwischen $p_{i,s}$ und $\tilde{\varphi}_{j,s}$:

$$\langle p_{i,s} | \tilde{\varphi}_{j,s} \rangle = \delta_{ij} \text{ für } |\vec{r} - \vec{R}_s| < r_{k,s}. \quad (2.207)$$

Die Projektor-Funktionen $p_{i,s}$ sind weiterhin nur innerhalb der Sphären mit $|\vec{r} - \vec{R}_s| < r_{k,s}$ definiert.

3. Schließlich setzt man in den Bindungsregionen voraus:

$$|\varphi_{i,s}\rangle = |\tilde{\varphi}_{i,s}\rangle \text{ für } |\vec{r} - \vec{R}_s| > r_{k,s} \text{ für alle } s. \quad (2.208)$$

Aus Gln. (2.205) – (2.208) folgt für \mathcal{T} :

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_{i,s} (|\varphi_{i,s}\rangle - |\tilde{\varphi}_{i,s}\rangle) \langle p_{i,s}|. \quad (2.209)$$

Mit Hilfe von Gl. (2.204) kann die Wellenfunktion zerlegt werden in:

$$\psi(\vec{r}) = \tilde{\psi}(\vec{r}) + \sum_{i,s} [\varphi_{i,s}(\vec{r}) - \tilde{\varphi}_{i,s}(\vec{r})] \langle p_{i,s} | \tilde{\psi} \rangle =: \tilde{\psi}(\vec{r}) + \sum_s [\psi_s(\vec{r}) - \tilde{\psi}_s(\vec{r})]. \quad (2.210)$$

Aus dieser Darstellung wird deutlich, dass (i) in den kernnahen Bereichen wegen Gl. (2.206) die Wellenfunktion die richtige Knotenstruktur besitzt und (ii) in den Bindungsregionen gilt:

$\psi(\vec{r}) = \tilde{\psi}(\vec{r})$. Eine ähnliche Formulierung lässt sich insbesondere auch für Erwartungswerte eines Operators $\hat{O} \in \{\hat{H}, \hat{p}, \hat{\Sigma}\}$ angeben:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \left\langle \tilde{\psi} \left| \mathcal{T}^+ \hat{O} \mathcal{T} \right| \tilde{\psi} \right\rangle = \tilde{O} + \sum_s (O_s - \tilde{O}_s). \quad (2.211)$$

Den meisten Aufwand erfordert die numerische Berechnung des Beitrages \tilde{O} unter Verwendung einer Ebene-Wellen-Basis. Der Basissatz wird durch einen maximalen Gittervektor $\hbar^2 \vec{G}_{\max}^2 = 350..700$ eV nach oben begrenzt. Zu weiteren Einzelheiten zur PAW-Methode sei auf die Arbeit von Blöchl [96] verwiesen.

2.10 Numerik

Die numerische Berechnung der elektronischen und optischen Eigenschaften läuft mit Hilfe verschiedener Programmpakete ab. Besonders zur Berechnung des elektronischen Grundzustandes, des ionischen Gleichgewichts, sowie der Quasiteilchenenergien wird das *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP) in den Versionen 5.2 und 4.6 eingesetzt. Der Ebene-Wellen Cutoff-Wert bei Verwendung der PAW-Methode beträgt, sofern nicht anders angegeben, 400 eV. Das k -Punkt-Sampling der Brillouin Zone orientiert sich an der Größe der Elementarzelle eines Festkörpers und wird bei einem $k_x \times k_y \times k_z$ -Sampling der BZ zusätzlich reduziert durch Ausnutzen von Raumgruppen-Symmetrien. Beim Auffinden des ionischen Gleichgewichts werden die Atome verschoben bis die HF-Kräfte kleiner sind als 0.02 eV/Å. Die Berechnung der Quasiteilchenenergien erfolgt nach der Methode von Shishkin und Kresse [76]. Hierbei kann vor allem die Ermittlung und Lagerung der IPA-Response-Funktion

$$\chi^{\text{SK}}(q, n)(\vec{G}, \vec{G}', \omega) = \frac{1}{V} \sum_{n, n', \vec{q}'} 2\omega_{\vec{q}'} (f_{n' \vec{q}} - f_{n \vec{q}'}) \frac{\langle \phi_{n \vec{q}'} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \vec{r}} | \phi_{n', \vec{q}'} + \vec{q} \rangle \langle \phi_{n' \vec{q}'} | e^{-i(\vec{q}' + \vec{G}') \vec{r}} | \phi_{n, \vec{q}'} + \vec{q} \rangle}{\epsilon_{n', \vec{q} + \vec{q}'} - \epsilon_{n \vec{q}'} - \hbar(\omega + i\eta)}, \quad (2.212)$$

wobei $\{\omega_{\vec{q}'}\}$ die symmetrievorbedingten Gewichtungen der irreduziblen \vec{q} -Punkte sind, an den Punkten $(\vec{G}, \vec{G}', \omega)$ speicheraufwändig werden. Die Anzahl der Punkte wird durch einen GW -Cutoff und die Anzahl der Frequenz-Punkte ω bestimmt. Der GW -Cutoff liegt üblicherweise bei 200 eV und die Anzahl der Frequenz-Punkte beträgt 200. Ein Konvergenzparameter ist auch die Anzahl der Zustände bei der Summation $\sum_{n, n'} \dots$ Ausreichend konvergierte Ergebnisse können durch Einbeziehen von ca. 60 – 70 Zuständen pro Atom erreicht werden.

Zur Berechnung der optischen Eigenschaften werden die Impulsmatrixelemente $p_{\lambda_1 \lambda_2}$ und die BSE-Matrix benötigt. Die Impulsmatrixelemente werden hierbei unter Verwendung des sog. longitudinalen Grenzwertes nach Gajdoš *et al.* [97] evaluiert. Diese Methode ist implementiert in der VASP-Version 5.1.39. Auch zur Berechnung der BSE-Matrix wird VASP (in der Version 4.4) eingesetzt. Zur Reduktion des numerischen Aufwandes wird hierbei zur Simulation der Abschirmung des Coulomb-Potentials W von der Modell-dielektrischen Funktion nach Bechstedt *et al.* [98] Gebrauch gemacht. Diese ist gegeben durch

$$\epsilon^M(q, n) = 1 + \left\{ (\epsilon_\infty - 1)^{-1} + \left[\frac{q}{q_{\text{TF}}(n)} \right]^2 + \frac{3q^4}{4k_F^2(n)q_{\text{TF}}^2(n)} \right\}^{-1}, \quad (2.213)$$

wobei k_F bzw. q_{TF} den Fermi- bzw. Thomas-Fermi-Vektor bezeichnen. Die Modell-Abschirmfunktion ist statisch, q -diagonal und hängt von der Elektronendichte n ab. Als Eingangsparameter ist zudem die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ erforderlich. Üblicherweise wird diese durch die IPA-dielektrische Funktion bei verschwindender Frequenz $\epsilon_\infty \simeq \epsilon^{\text{IPA}}(\omega = 0)$ approximiert.

Unter Verwendung einer Ebene-Welle-Basis lassen sich die BSE-Matrix-Elemente von $H^{\text{exc, res}}$ i.A. wie folgt berechnen:

$$H_{cvq,c'v'q'}^{\text{exc, res}} = [\epsilon_c(\vec{q}) - \epsilon_v(\vec{q})] \delta_{cc'} \delta_{vv'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} + \frac{2e^2}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{1}{|\vec{G}|^2} B_{v\vec{q}}^{c\vec{q}}(\vec{G}) [B_{v'\vec{q}'}^{c'\vec{q}'}(\vec{G})]^* \\ - \frac{e^2}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{G}\vec{G}'} \frac{\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}^{-1}(\vec{q} - \vec{q}')}{|\vec{q} - \vec{q}' - \vec{G}| |\vec{q} - \vec{q}' - \vec{G}'|} B_{c'\vec{q}'}^{c\vec{q}}(\vec{G}') [B_{v'\vec{q}'}^{v\vec{q}}(\vec{G}')]^*. \quad (2.214)$$

Die sog. Bloch-Integrale [77, 92] sind dabei gegeben durch:

$$B_{n'\vec{q}'}^{n\vec{q}}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{EZ}}} \int_{\Omega_{\text{EZ}}} d^3r u_{n\vec{q}}^*(\vec{r}) e^{i\vec{G}\vec{r}} u_{n'\vec{q}'}(\vec{r}) \quad (2.215)$$

Die Summation über die \vec{G} -Vektoren in Gl. (2.214) wird beschränkt durch den maximalen Wert $\hbar^2 \vec{G}_{\text{max}}^2 = 200$ eV (sofern nicht anders angegeben) und es wird nur der Ebene-Wellen-Anteil der Wellenfunktion $u_{n\vec{q}}$ bei der Berechnung der Bloch-Integrale verwertet. Im Gegensatz zu den Grundzustandsrechnungen kann beim Berechnen der optischen Eigenschaften nicht von den Symmetrien der BZ Gebrauch gemacht werden, sodass man auf das volle k -Punkt-Sampling der BZ angewiesen ist.

Sind nun alle Elemente vorhanden um die lineare IPA- bzw. BSE-Optik mit Hilfe von Gln. (2.213) bzw. (2.214), (2.215) ausrechnen zu können, so wird ein am Institut für Festkörpertheorie und -optik, FSU Jena, in der Arbeitsgruppe von Prof. Bechstedt entwickeltes Programm-Paket eingesetzt [77, 78, 91, 99]. Hierbei werden die berechneten Impulsmatrix- und BSE-Matrix-Elemente eingelesen und mit Hilfe der Zeitentwicklungsmethode (vgl. Abschnitt 2.7.6) das optische Spektrum berechnet. Zur Integration der partiellen Differentialgleichung (2.190) wird ein spezielles *leapfrog*-Verfahren verwendet.

Zur Berechnung des SHG-Tensors wird ein von mir entwickelten Programm eingesetzt. Implementiert sind hierbei die Gleichungen (2.152) und (2.153). Der Drei-Band-Beitrag fällt numerisch insbesondere für Materialien mit großen Elementarzellen aufgrund der 3-fachen Summation über die Bänder ins Gewicht, sodass dieser Teil zusätzlich parallelisiert wurde um die Gesamtlaufzeit zu verringern. Die Intraband-Übergänge im Zweiband-Beitrag werden mit Hilfe der Dispersion der Energiebänder berechnet:

$$p_{nn}^\alpha(\vec{q}) = \frac{m}{\hbar} \partial_{q_\alpha} \epsilon_n(\vec{q}). \quad (2.216)$$

Hierbei wird der Zentrale-Differenzenquotient verwendet. Dies erfordert zusätzlich die Berechnung der Wellenfunktionen und Energiewerte in der Umgebung eines BZ k -Punktes.

2.11 Ausblick

Das gegenwärtige Kapitel fasste die theoretischen und numerischen Methoden, die im Weiteren angewendet werden um einerseits organische Molekülkristalle und Moleküle sowie andererseits Ferroelektrika zu untersuchen, zusammen. In beiden Fällen werden im Folgenden die strukturellen Merkmale mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie und der Berücksichtigung von Hellman-Feynman-Kräften bestimmt und studiert. Die elektronischen und optischen Eigenschaften können im Rahmen der Unabhängige-Teilchen-Approximation numerisch vergleichsweise günstig ermittelt werden. Abhängig von der Systemgröße und aufbauend auf den IPA-Resultaten werden Rechnungen auf dem Level der Unabhängige-Quasiteilchen-Approximation

und unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten höheren Grades durchgeführt. Die beiden Materialklassen, organische Kristalle und Ferroelektrika, unterliegen in den Studien unterschiedlichen Fragestellungen. Neben den bereits aufgezählten gemeinsamen Untersuchungsgegenständen, wird ein Hauptaugenmerk der Studie der organischen Materialien der Einfluss der TDA auf die optischen Eigenschaften sein. Im Hinblick auf die Ferroelektrika ist dagegen das Studium des Tensors der Erzeugung der zweiten Harmonischen SHG ein Kern dieser Arbeit. Es ist offenkundig, dass die in diesem Kapitel vorgestellten und im Verlauf dieser Arbeit verwendeten Methoden durch unterschiedliche Forschungsgruppen verbessert und erweitert werden. So können die Einsatzes der Δ SCF-Methode nach Chan und Ceder [42] sowie selbstkonsistenter GW -Rechnungen und störungstheoretischer GW -Rechnungen auf Basis von HSE-Ergebnissen als geeignete Erweiterungen dieser Arbeit betrachtet werden. Auch das Studium der nichtlinearen optischen Eigenschaften kann zum einen durch das Inbetrachten der Korrektur nach Cabellos *et al.* [84] und zum anderen durch die Auswertung des SHG-Tensors unter Berücksichtigung von exzitonischen Effekten ausgedehnt werden. Insbesondere der letzte Punkt sowie der Einsatz eines der beiden GW -Verfahren werden zukünftig begünstigt durch die fortlaufende Steigerung der numerischen Kapazitäten.

KAPITEL III

2-Aminopyrimidin-Silber(I)-Halbleiter

Die chemische Industrie stellt eine der Säulen der modernen Technologie dar [100]. Seit etwas weniger als 200 Jahren, als die Möglichkeit erkannt wurde organische Verbindungen auf künstlichem Weg herzustellen, stieg die Anzahl an organischen Verbindungen auf mehrere Millionen. Auch die Elektronik-Industrie erkannte früh das Potential organischer Materialien und bereits seit mehreren Jahren werden organische Kristalle in einer Vielzahl von Bauelementen und Anwendungen eingesetzt. Der Grund dafür ist neben den relativ geringen Produktionskosten auch die Möglichkeit physikalische Eigenschaften gezielt durch chemische Veränderungen der Grundbausteine zu beeinflussen.

Die an dieser Stelle eingesetzten organischen Kristalle setzen sich aus Molekülen zusammen [101], deren Gerüst aus Kohlenstoffatomen besteht, wobei einige dieser Kohlenstoffatome durch Nichtmetalle ersetzt werden können. Die verbleibenden Valenzen sind durch Liganden gebunden.

Obwohl bereits seit den Publikationen der PRLs von Benedict *et al.* [102], Albrecht *et al.* [13] sowie Rohlfing und Louie [103] im Jahr 1998 die optischen und elektronischen Eigenschaften von (insbesondere anorganischen) Halbleitern und Isolatoren mit Hilfe des Quasiteilchen-Konzepts und der BSE mit guter Vorhersagekraft aufgeklärt werden können, wurden diese Methoden eher vereinzelt auf organische Systeme angewendet. Bereits das Modellieren von einfachen Molekül-Kristallen wie Wasser-Eis kann sich als eine methodische und rechnerische Herausforderung herausstellen [104, 105, 106]. Komplexere Moleküle und Molekül-Kristalle wurden u.a. in den Arbeiten [14, 15, 107, 108, 109, 110] untersucht. Aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen, wie Van-der-Waals- oder Wasserstoff-Brückenbindungen, können sich die optischen und elektronischen Eigenschaften in diesen Fällen wesentlich von denen anorganischer Materialien unterscheiden. Neben interessanten Aspekten hinsichtlich der elektronischen und optischen Anregung von molekularen Systemen ist auch der Übergang vom gasförmigen (molekularen) zum festen Zustand und die begleitenden Auswirkungen auf Elektronik und Optik ein physikalisch interessanter Punkt.

In dieser Arbeit werden sog. 2-Aminopyrimidin-Silber(I)-Halbleiter und 2-Aminopyrimidin-Moleküle mit Hilfe der Methoden, die in Kapitel II vorgestellt wurden, untersucht. Die 2-Aminopyrimidin-Silber(I)-Halbleiter wurden 2009 an der Universität Bielefeld durch Selbstassemblierung und Silber(I)-Komplexbildung synthetisiert [17]. Strukturell und optisch wurden diese Verbindungen in der Arbeit von Stoll *et al.* [18] charakterisiert, wobei gefunden wurde, dass insbesondere die optische Absorption des Halbleiters von der des ursprünglichen Moleküls abweicht. Weiterhin konnte die optische Absorption durch Modifikation des Silber-Gegenions oder durch eine Extrusion bzw. einen Austausch des Lösungsmittels manipuliert werden. Für einen dünnen Kristall-Film wurde zudem die elektrische Leitfähigkeit der Materialien nachgewiesen.

AMP	AgX+SOM	Abkürzung	Raumgruppe	N_m	N_a	k -Punktsatz
FAP	AgCO_2CF_3	FAP_1	P-1	2	60	3x3x2
	AgNO_3	FAP_2	P21/c	4	108	2x2x2
	$\text{AgSO}_3\text{CF}_3 + \text{EtOH}$	FAP_{3a}	C2/c	8	320	1x2x2
	$\text{AgSO}_3\text{CF}_3 + \text{iPrOH}$	FAP_{3b}	P21/c	4	172	2x2x2
OFAP	AgCO_2CF_3	OFAP_1	Pbca	8	272	2x2x1
	AgNO_3	OFAP_2	P21/c	4	124	2x2x3 (1x2x2)
	$\text{AgSO}_3\text{CF}_3 + \text{EtOH}$	OFAP_{3a}	C2/c	8	352	1x2x2
NFAP	-	NFAP_s	Fddd	16	480	1x1x1
	AgCO_2CF_3	NFAP_1	C2/c	8	304	2x4x2 (1x2x1)
	$\text{AgSO}_3\text{CF}_3 + \text{EtOH}$	NFAP_{3a}	P21/c	4	192	2x2x1

Tabelle 3.1: Organische Halbleiter, die durch die Selbstassemblierung und Silber(I)-Komplexbildung der drei Moleküle FAP, OFAP und NFAP synthetisiert worden sind, werden in diesem Abschnitt untersucht. Enthalten sind Informationen zu den Silbersalzen und Lösungsmittelmolekülen (falls vorhanden), der Raumgruppensymmetrie, der Anzahl der Moleküle N_m und Atome N_a pro Einheitszelle, sowie zum k -Punkt-Sampling, welches zur Berechnung der elektronischen und optischen (strukturellen) Eigenschaften verwendet wurde.

Die 2-Aminopyrimidin-Silber(I)-Halbleiter setzen sich aus den folgenden drei Bestandteilen zusammen: (i) einem Aminopyrimidin-Molekül AMP, (ii) einem Silbersalz AgX mit $\text{X}=\text{CO}_2\text{CF}_3$, NO_3 und SO_3CF_3 und (iii) evntl. einem Lösungsmittel SOM. Als Aminopyrimidin-Moleküle treten hier in erster Linie die Moleküle *5 - (Pentafluorophenyl)-pyrimidin-2-amin* (FAP), *5 - (4-Methoxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-pyrimidin-2-amin* (OFAP) und *5 - (4 - (Dimethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-pyrimidin-2-amin* (NFAP) auf. Die Abb. 3.1 zeigt die drei Moleküle. Diese bestehen aus 22 (FAP), 26 (OFAP) und 30 Atomen (NFAP), die zu einem 2-Aminopyrimidin-Ring (Atome 1 – 8) und zu einem perfluorierterem Phenylring (Atome 12 – 17) geformt sind. Angehängt sind im Fall des FAP-Moleküls auch das Flouratom F_1 . Im Falle des OFAP- bzw. NFAP-Moleküls befindet sich an dieser Stelle jeweils eine Methoxy- bzw. eine Amino-Gruppe.

Abhängig vom beteiligten Silbersalz kristallisieren die AMP-Moleküle unter Formierung eindimensionaler Polymer-Stränge. Zusammengefasst sind die zugehörigen Raumgruppen und Gitterparameter in Tabelle 3.1. Die Zusammensetzung des Aminopyrimidin-Moleküls mit den Silbersalzen AgCO_2CF_3 und AgNO_3 führt zu einer Einheitszelle, die ein Vielfaches des $\text{AMP} + \text{AgX}$ -Paars enthält. Im Falle des AgSO_3CF_3 -Salzes befindet sich innerhalb der Zelle zusätzlich noch ein Molekül des Lösungsmittels, entweder Ethanol (EtOH) oder Iso-Propanol (iPrOH). Die Anzahl der $\text{AMP} + \text{AgX} + (\text{SOM})$ -Einheiten innerhalb einer Einheitszelle liegt bei 2 – 8, sodass die Anzahl der Atome pro Zelle 60 – 352 beträgt. Exemplarisch sind die Strukturen FAP + AgCO_2CF_3 und OFAP + $\text{AgSO}_3\text{CF}_3 + \text{EtOH}$ in Abb. 3.2 gezeigt. Eine Untersuchung des Einflusses der Silber-Salze auf die Anregungseigenschaften wird darüber hinaus unterstützt durch das Studium des Kristalls NFAP_s, welcher eher durch Fluorenstapelung und Wasserstoff-Bindungen gebunden ist als durch Silbersalz-Bildung. Der Kristall besitzt eine Einheitszelle mit 480 Atomen. Weitere Information zu den strukturellen Daten aller untersuchten Kristalle lassen sich in Ref. [111] finden.

Im Folgenden werden zuerst die Eigenschaften der Aminopyrimidin-Moleküle studiert. Vorgestellt werden der Reihenfolge nach die Resultate zu den strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften. Im zweiten Abschnitt folgen die Untersuchungsergebnisse zu den 2-Aminopyrimidin-Silber(I)-Halbleitern.

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der 5 - (Pentafluorphenyl)-pyrimidin-2-amin (FAP), 5 - (4-Methoxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-pyrimidin-2-amin (OFAP) und 5 - (4 -(Dimethylamino) -2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-pyrimidin-2-amin-Moleküle (NFAP) [(a) – (c)]. Rote, gelbe, graue, hellgraue und kleine Kugeln kennzeichnen jeweils O-, C-, N-, F- und H-Atome.

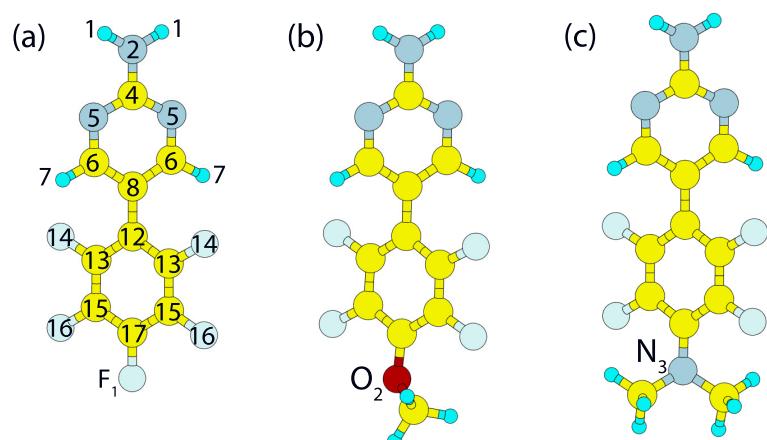
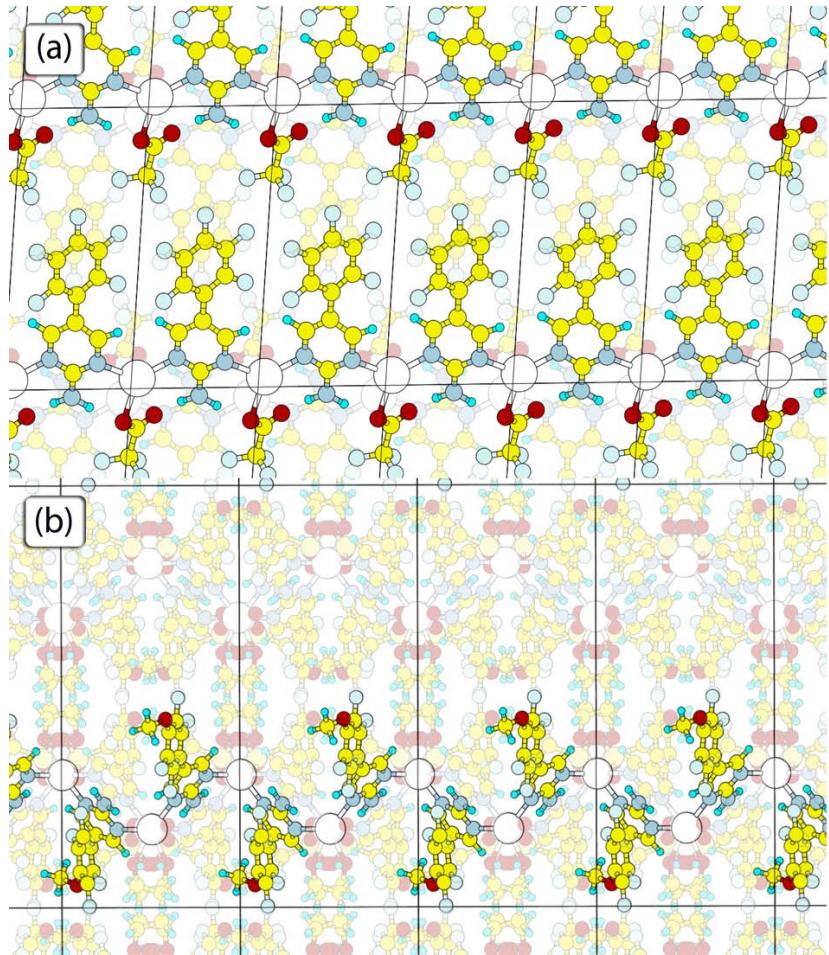


Abbildung 3.2: Eindimensionale Polymer-Stränge in FAP+AgCO₂CF₃ [FAP₁, (a)] und OFAP+AgSO₃CF₃+EtOH [OFAP_{3a}, (b)]. Weiße und große gelbe Kugeln kennzeichnen Ag- und S-Atome. Die restlichen Farben sind im Einklang mit Abb. 3.1 gewählt.



labels	FAP	HAP	OFAP	NFAP
1 - 2	1.011	0.880	1.011	1.012
2 - 4	1.355	1.346	1.356	1.360
4 - 5	1.352 \pm 0.001	1.350	1.352	1.351
5 - 6	1.329	1.333 \pm 0.004	1.330 \pm 0.001	1.330 \pm 0.001
6 - 7	1.093	0.950	1.093	1.093
6 - 8	1.406	1.389 \pm 0.007	1.405	1.405
8 - 12	1.474	1.477	1.473	1.472
12 - 13	1.405	1.400 \pm 0.003	1.402 \pm 0.002	1.402 \pm 0.001
13 - 14	1.354	0.950	1.356	1.357
17 - F_1	1.344	-	-	-
17 - O_2	-	-	1.355	-
17 - N_3	-	-	-	1.389
1 - 2 - 4	119.38 \pm 0.09	120.00	119.31 \pm 0.07	118.55 \pm 0.15
2 - 4 - 5	116.91 \pm 0.11	117.37 \pm 0.19	116.87 \pm 0.03	116.87 \pm 0.16
4 - 5 - 6	116.02 \pm 0.02	116.00 \pm 0.07	115.95 \pm 0.06	115.97 \pm 0.01
6 - 8 - 12	122.53 \pm 0.14	122.76 \pm 0.22	122.51 \pm 0.68	122.55 \pm 0.38
8 - 12 - 13	122.18 \pm 0.09	120.86 \pm 0.22	122.46 \pm 0.22	122.74 \pm 0.03
12 - 13 - 15	122.80 \pm 0.01	120.65 \pm 0.19	122.91 \pm 0.05	123.01 \pm 0.11

Tabelle 3.2: Bindungslängen (in Å) und -winkel, berechnet für FAP, OFAP und NFAP. Die Bezeichnungen der Atome beziehen sich auf Abb. 3.1. Der Vergleich zu experimentellen HAP-Daten ist gezeigt [17]. Näheres ist im Text zu finden.

3.1 Die FAP-, OFAP-, und NFAP-Moleküle

3.1.1 Strukturelle Relaxation

Die strukturelle Relaxation wurde in einer $14 \times 15 \times 20 \text{ \AA}^3$ Superzelle unter Verwendung des Γ-Punktes der BZ durchgeführt. In der Superzelle wurden die Moleküle so platziert, dass die lateralen Wechselwirkungen minimiert werden. Die Abhängigkeit der Grundzustandsenergie von der (kubischen) Zellgröße ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die Variation beträgt ca. 0.03 eV. Tabelle 3.2 fasst die berechneten interatomaren Abstände und Winkel der Moleküle zusammen und zeigt den Vergleich zu experimentellen HAP-Daten. Die Gegenüberstellung der berechneten Daten der drei AMP-Moleküle FAP, OFAP und NFAP macht deutlich, dass die funktionelle Gruppe nur gering die Geometrie des 2-Aminopyrimidin-Rings und des perfluorierten Phenylrings beeinflusst. Die Abweichungen im Vergleich zu den experimentellen Daten sind ebenfalls niedrig. Nur für Wasserstoff-Bindungen sind die Differenzen größer als 0.2 Å. Vergleichbare *ab initio* Studien basierend auf der Møller-Plesset-Störungstheorie für ein 2-AMP-Molekül wurden u.a. von Golovacheva *et al.* [112] durchgeführt. Gegenüber diesen Resultaten findet man Unterschiede in Höhe von 0.02 Å und 3° für Abstände und Winkel.

3.1.2 Elektronische Eigenschaften

Basierend auf den Struktur-Daten aus Tabelle 3.2 wurden verschiedene elektronische Größen für die Moleküle FAP, OFAP und NFAP berechnet. Diese sind in Tabelle 3.3 dargestellt und werden im Folgenden erläutert. Die Energiedifferenzen zwischen dem niedrigsten unbesetzten

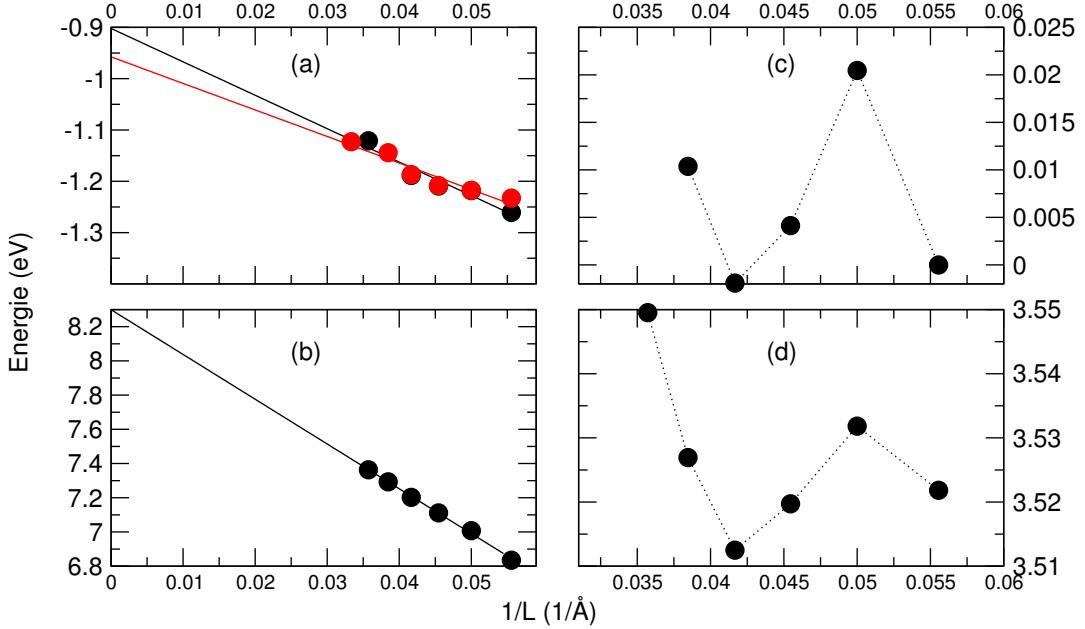


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der berechneten Energien $E(N+1)$, $E(N-1)$, der Grundzustandsenergie und der niedrigsten exzitonischen Anregungsenergie E_{ex} nach Gl. (2.65) von der Kantenlänge L der kubischen Zelle [(a) – (d)]. Als Referenzenergie ist die Grundzustandsenergie für $L = 18 \text{ \AA}$ verwendet worden. Rote Punkte markieren Resultate unter Einsatz von Dipolkorrekturen.

Tabelle 3.3: Bandlücken und weitere elektronische Größen, die für die Moleküle FAP, OFAP und NFAP ermittelt wurden. Details sind im Text zu finden.

	FAP	OFAP	NFAP
E_g^{PW91}	3.46	3.35	3.00
E_g^{HSE06}	4.53	4.55	4.21
$E_g^{G_0W_0}$	$\lesssim 7.7$	$\lesssim 7.4$	$\lesssim 7.1$
E_g^{QP}	7.36	7.06	6.47
E_{ex}	3.51	3.46	3.21
E_{ex}^J	3.50	3.46	3.22
E_{em}	2.08	1.97	1.98
Δ_S	1.43	1.49	1.23

molekularen Zustand (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) und dem höchsten besetzten molekularen Zustand (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) wurden jeweils unter Verwendung des GGA-PW91-, HSE06-Funktionalen (siehe Abschnitt 2.5) oder mit Hilfe der Quasiteilchen-Störungstheorie (siehe Abschnitt 2.6.4) berechnet. $E_g^{PW91} = \epsilon_L - \epsilon_H$, E_g^{HSE06} oder $E_g^{G_0W_0}$ sind die entsprechenden HOMO-LUMO-Bandlücken. Die Δ_{SCF} -Bandlücke E_g^{QP} wurde nach Gl. (2.60) ermittelt. Zur Berechnung der Δ_{SCF} -Bandlücke und auch der Quasiteilchen-Bandlücke mussten, wie später erklärt wird, zusätzlich die Parameter der Superzelle variiert werden. Unter Hinzunahme von Gln. (2.65), (2.69) und (2.70) wurden die niedrigste exzitonische Anregungsenergie E_{ex} bzw. E_{ex}^J und die niedrigste Emissionsenergie E_{em} evaluiert. Aus der Differenz zwischen den Letzteren wurde der Stokes-Shift Δ_S [Gl. (2.71)] bestimmt.

Aus Tabelle 3.3 geht hervor, dass die PW91-Bandlücke E_g^{PW91} für FAP am größten ist und der Reihenfolge nach für OFAP und NFAP reduziert wird. Die Reduzierung der Bandlücke erfolgt demnach mit wachsenden Elektronendonoreigenschaften. Die energetische Lage der elektronischen Zustände ist auch in Abb. 3.5 dargestellt. Im Vergleich zu den GGA-DFT-Ergebnissen weist die HSE06-Rechnung eine veränderte Hierarchie zwischen den Bandlücken von FAP und OFAP auf, obgleich beide Werte dicht beieinander liegen. Die GGA-DFT-Tendenz findet man jedoch bei den Quasiteilchen-Bandlücken $E_g^{G_0W_0}$ und E_g^{QP} wieder.

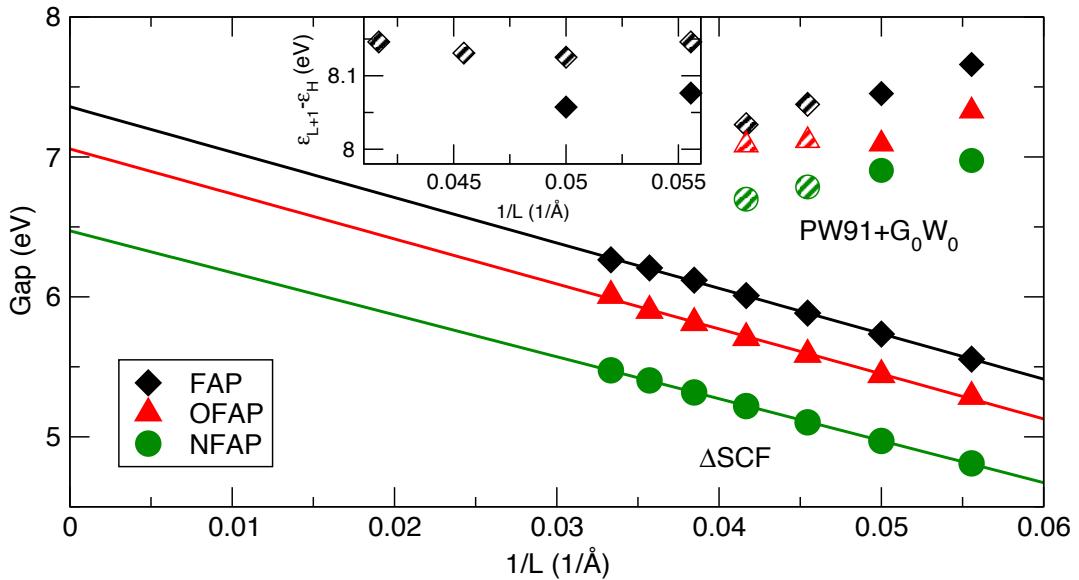


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der Quasiteilchen- E_g^{QP} und G_0W_0 -Bandlücken $E_g^{G_0W_0}$ von der Zellgröße L . Die gefüllten/gestreiften Symbole bezeichnen Rechnungen mit einem Cutoff von 60/40 eV für die Responsefunktion [siehe Text und Gl. (2.212)]. Die eingefügte Abbildung zeigt die Differenz zwischen dem LUMO+1 und dem HOMO.

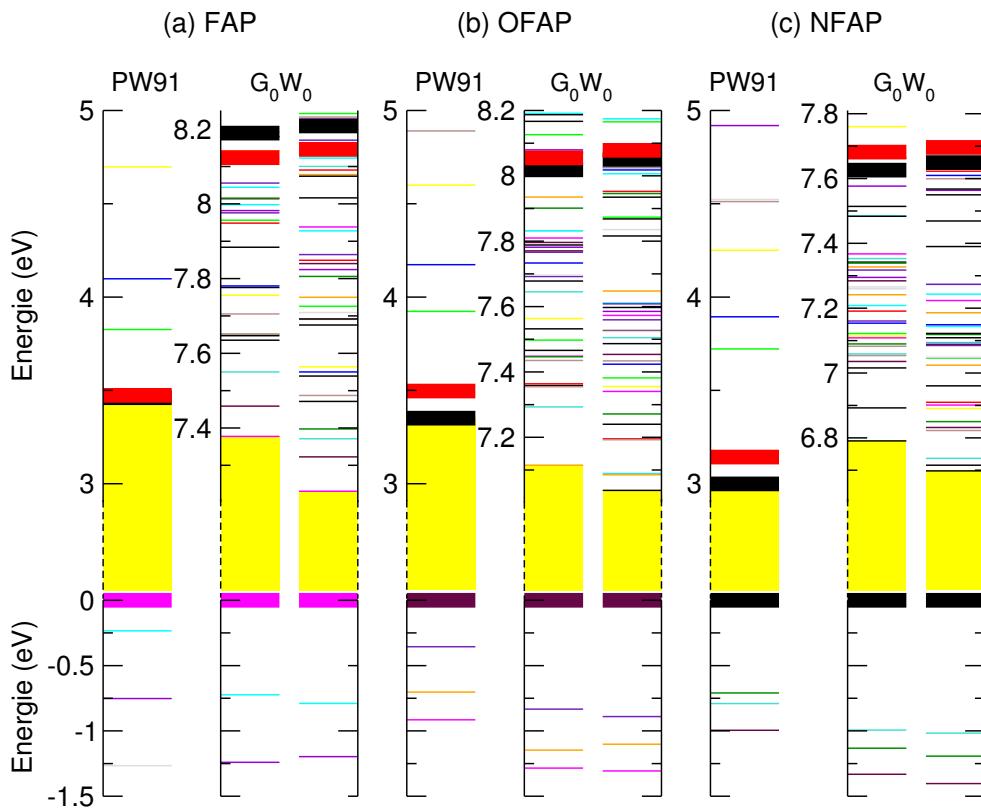


Abbildung 3.5: Energien der molekularen Zustände berechnet auf DFT-PW91-Basis und mit Hilfe der G_0W_0 -Methode für kubische Zellen mit $L = 22 \text{ \AA}$ (links) und $L = 24 \text{ \AA}$ (rechts). Der Einfluss der Selbstenergiekorrektur und Zellgröße ist durch verschiedene Farben hervorgehoben. Dicke Balken kennzeichnen die Energien des HOMO, LUMO und LUMO+1 in der PW91-Rechnung. Die Bandlücken sind gelb hinterlegt. Man beachte die unterschiedliche Energieskala der besetzten und unbesetzten Zustände.

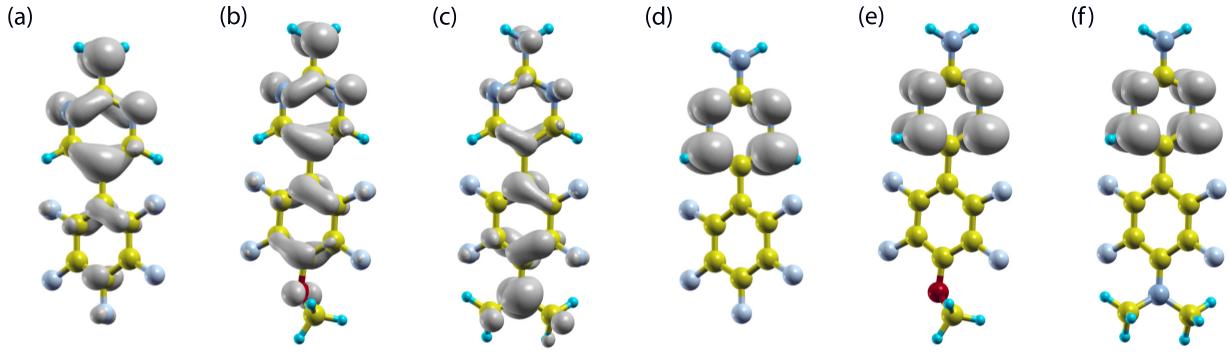


Abbildung 3.6: Graphische Darstellung der Orbitale der Zustände HOMO (a)–(c) und LUMO (d)–(f) der Moleküle FAP, OFAP und NFAP.

Zur Bestimmung der ΔSCF -Bandlücke E_g^{QP} nach Gl. (2.60) sind die Energien $E(N \pm 1)$ geladener Moleküle mit $N \pm 1$ Elektronen notwendig. Aufgrund der zusätzlichen Ladung $\pm e$ pro Superzelle sind die lateralen Wechselwirkungen der Moleküle mit ihren periodisch-fortgesetzten Abbildern nicht vernachlässigbar. Um künstlich den Effekt der Periodizität zu minimieren, wurde die Ausdehnung der Superzelle vergrößert. Die Abb. 3.3 zeigt die Abhängigkeit der Energien $E(N \pm 1)$ von der Zellgröße. Insbesondere die Energie $E(N - 1)$ variiert für eine kubische Zelle mit der Kantenlänge $L = 18, \dots, 30 \text{ \AA}$ um ca. 0.5 eV und die Bandbreite wird gering durch Dipol-Korrekturen [113, 114] verbessert. Da allerdings die Energien $E(N \pm 1)$ eine lineare Abhängigkeit von $1/L$ aufweisen, lassen sich die Quasiteilchen-Bandlücken durch eine Extrapolation für $L \rightarrow \infty$ ermitteln. Details sind in Abb. 3.4 gezeigt. In Tab. 3.3 sind die extrapolierten Bandlücken eingetragen und betragen 7.36, 7.06 und 6.47 eV für FAP, OFAP und NFAP.

Wie aus Abb. 3.4 erkennbar, sind die G_0W_0 -Bandlücken ebenfalls abhängig von der Größe der Superzelle. Akkurate Untersuchungen zur GW -Methode zusammen mit der Verwendung der Superzellen-Approximation wurden (für zwei-dimensionale Systeme) in Ref. [115] durchgeführt. Die Abhängigkeit der G_0W_0 -Bandlücken von den Abmessungen der Superzelle ist folglich nicht überraschend. Bei den untersuchten Molekülen zeigte sich jedoch, dass die Konvergenz der G_0W_0 -Methode insbesondere durch Limitierungen des verfügbaren Speichers und der verfügbaren Rechenzeit nicht erreicht werden konnte. Die Selbstenergie in GW -Approximation wurde für kubische Superzellen mit einer Kantenlänge von $L = 18 - 20 \text{ \AA}$ ($22 - 24 \text{ \AA}$) bei Verwendung eines GW -Cutoffs von 60 eV (40 eV), 90 Frequenzpunkten und einer maximalen Energie von 15 – 16 eV (bezogen auf das HOMO) für Zustände bei der Summation in Gl. (2.212) berechnet. Eingeschlossen wurden hierbei bis zu 1056 Zustände. Obwohl der numerische Aufwand vergleichbar ist mit ähnlichen Arbeiten (z.B. Ref. [116]), zeigen Abb. 3.4 und Abb. 3.5, dass die Quasiteilchen-Korrekturen mit diesen Parametern nicht konvergiert sind: in Abb. 3.4 zeigen die Bandlücken Abhängigkeiten von verschiedenen Parametern in Höhe von 0.1 – 0.2 eV. Die Parameter liegen zugleich unterhalb der zur numerischen Konvergenz notwendigen Werte (vgl. Abschnitt 2.10). Auch Abb. 3.5 macht deutlich, dass sich die energetische Ordnung der unbesetzten Zustände mit der Variation der numerischen Parameter verändert. Der Ursprung des Problems ist insbesondere die hohe Anzahl der Gittervektoren, die durch den GW -Cutoff reguliert wird und kubisch mit der Größe der Superzelle skaliert. Infolgedessen wird der Speicherbedarf für große Superzellen sehr hoch. Nichtsdestotrotz, wie später zu sehen sein wird, verbessert die zustandsabhängige Quasiteilchen-Korrektur, die auch die energetische Ordnung der DFT-Rechnung modifiziert, die Übereinstimmung mit gemessenen optischen Daten.

Nach Abb. 3.4 nehmen die G_0W_0 -Bandlücken mit der Vergrößerung des Volumens der Superzelle ab. Folglich sind die Werte in Tab. 3.3 als obere Grenzen der tatsächlichen Bandlücken

zu betrachten. Im Vergleich zu den Δ SCF-Bandlücken der drei Moleküle liegen die G_0W_0 -Werte energetisch jeweils etwa 0.5 eV höher. Die HSE06-Werte liegen, wie auch in den Arbeiten [77, 78, 79] festgestellt, zwischen den DFT- und den Quasiteilchen-Ergebnissen.

Wie aus der Betrachtung der untersten exzitonischen Anregungsenergien E_{ex} bzw. E_{ex}^J hervorgeht, heben sich die Quasiteilchen-Effekte und die Elektron-Loch-Wechselwirkung nahezu auf: die untersten exzitonischen Anregungsenergien sind mit 3.5 bis 3.2 eV energetisch auffällig nah der DFT-Bandlücken. Die Tatsache deutet an, dass die Unabhängige-Teilchen-Approximation eine gute Beschreibung der optischen Eigenschaften liefern kann.

Die Berechnung der untersten exzitonischen Anregungsenergie ist numerisch stabil: Die Differenz zwischen den beiden Methoden Gl. (2.65) und (2.69) beträgt nur 10 meV. Zusammen mit den niedrigsten Emissionsenergien von 2.08, 1.97 und 1.98 eV betragen die Stokes-Shifts 1.43, 1.49 und 1.23 eV für die Moleküle FAP, OFAP und NFAP. Die Emissionsenergien für OFAP und NFAP sind demnach fast gleich, während OFAP den größten Stokes-Shift aufweist. Die berechneten Werte sind in akzeptabler Übereinstimmung mit verfügbaren experimentellen Daten: Für FAP, gelöst in Ethanol, wurde durch Stoll *et al.* [18] ein Stokes-Shift von 1.28 eV gemessen. Angesichts der Tatsache, dass die Lösung zusätzlich die optischen Eigenschaften beeinflusst, bestätigen die Daten die Aussagekraft der durchgeführten Studien und erzielten Resultate.

3.1.3 Optische Eigenschaften

Aus den Eigenenergien und Impulsmatrixelementen, die auf Basis der DFT ermittelt wurden, lässt sich direkt die dielektrische Funktion in Unabhängiger-Teilchen-Approximation berechnen. Abb. 3.7 zeigt die ermittelten Spektren für FAP, OFAP und NFAP. In allen drei Fällen liegt die Absorptionskante energetisch höher als die Bandlücke E_g^{PW91} , da die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem LUMO und dem HOMO verschwindend gering ist. Die drei Spektren weisen weitere Gemeinsamkeiten auf. Besonders im Falle von FAP und OFAP stimmen die Positionen und Formen der Maxima I – IV größtenteils überein (siehe Tab. 3.4). Da sich die dielektrische Funktion in Unabhängiger-Teilchen-Näherung aus Übergängen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen zusammensetzt, sind die Spektren leicht aufzulösen. Beispielsweise stellt sich im Fall von FAP heraus, dass der HOMO – LUMO+1 Übergang für 86% der Intensität des ersten Absorptionsmaximums verantwortlich ist.

Um die Analyse der Spektren zu systematisieren, wird die Wellenfunktion eines Zustandes λ gemäß ihrer Lokalisation charakterisiert. Dazu wird die Projektion des entsprechenden Zustandes auf sphärische Funktionen Y_{lm}^s , die an einem Atom s lokalisiert sind, berechnet,

$$\alpha_{s\lambda} = \sum_{lm} |\langle \phi_\lambda | Y_{lm}^s \rangle|^2, \quad (3.1)$$

und anschließend über alle Atome summiert, die entweder dem Aminopyrimidin- bzw. dem Pentafluorophenylring (M) oder dem angehängten Fluoratom, der Methoxy- bzw. der Amino-gruppe (R) angehören:

$$\alpha_{M/R\lambda} = \sum_{s \in M/R} \alpha_{s\lambda}. \quad (3.2)$$

Die Bestimmung der Größen $\alpha_{M\lambda}$ und $\alpha_{R\lambda}$ erlaubt die Aufklärung der Herkunft der wichtigsten Absorptionsstrukturen in den Spektren von FAP, OFAP und NFAP. Insbesondere zeigt sich, dass der jeweilige HOMO – LUMO+1 Übergang wesentlich das erste Absorptionsmaximum verursacht. Aus den Daten geht zudem hervor, dass die Wellenfunktionen der beteiligten

Tabelle 3.4: Beiträge der Einteilchenzustände von FAP, OFAP und NFAP zu den am stärksten ausgeprägten Absorptionsmaxima, die in Abb. 3.7 hervorgehoben sind. Näheres ist im Text zu finden.

peak	FAP				
	I	II	III	IV	V
Energy (eV)	3.47	4.22	4.85	5.82	7.05
Intensity (%)	86	70	76	63	70
HOMO	0	-2	-2	-5	-5
$\alpha_{M\lambda}$	0.58	0.62	0.62	0.57	0.57
$\alpha_{R\lambda}$	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
LUMO	+1	+1	+3	0	+4
$\alpha_{M\lambda}$	0.53	0.53	0.59	0.53	0.53
$\alpha_{R\lambda}$	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01
peak	OFAP				
	I	II	III	IV	V
Energy (eV)	3.49	4.19	4.88	5.81	7.05
Intensity (%)	94	53	73	75	68
HOMO	0	-2	-2	-6	-6
$\alpha_{M\lambda}$	0.54	0.62	0.62	0.57	0.57
$\alpha_{R\lambda}$	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
LUMO	+1	+1	+3	0	+4
$\alpha_{M\lambda}$	0.52	0.52	0.54	0.53	0.51
$\alpha_{R\lambda}$	0.03	0.03	0.00	0.00	0.02
peak	NFAP				
	I	II	III	IV	V
Energy (eV)	3.14	4.13	4.90	5.82	7.06
Intensity (%)	97	69	65	68	61
HOMO	0	-3	-3	-6	-6
$\alpha_{M\lambda}$	0.33	0.62	0.62	0.57	0.57
$\alpha_{R\lambda}$	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00
LUMO	+1	+1	+3	0	+4
$\alpha_{M\lambda}$	0.50	0.50	0.48	0.53	0.48
$\alpha_{R\lambda}$	0.04	0.04	0.01	0.00	0.02

Zustände an den gemeinsamen Aminopyrimidin- oder Pentafluorophenyl-Ring lokalisiert sind (vgl. Abb. 3.6). Dies erklärt die Ähnlichkeit der Spektren der drei Moleküle. Eine Ausnahme bildet allerdings das erste Absorptionsmaximum von NFAP. In diesem Fall besitzt der HOMO starke Beiträge, die der Aminogruppe zuzurechnen sind [vgl. Tab. 3.4 und Abb. 3.6(c)] und offenbar mit der leichten Rotverschiebung des ersten Maximums im Vergleich zu FAP und OFAP korreliert sind. Dagegen ist der Einfluss des Fluoratoms F₁ bzw. der Methoxygruppe auf das jeweilige erste Maximum, obgleich vorhanden, eher gering (vgl. Tab. 3.4).

Abb. 3.8 zeigt die dielektrische Funktion unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten. Spektren, die nur DFT-Eigenenergien als Grundlage haben, wurden unter Beachtung von Valenz- und Leitungsbandzuständen mit $\epsilon_c - \epsilon_v < 6$ eV berechnet. Sofern GW-Eigenenergien eingesetzt wurden, wurden aus den untersten 96 Zuständen Zustandspaares mit der Eigenschaft $\epsilon_c - \epsilon_v < 10$ eV zugelassen. Die Rechnungen wurden unter Verwendung sowohl der vollen BSE-Matrix als auch der Tamm-Dancoff-Approximation durchgeführt. Die Korrektur der auf DFT beruhenden Elektronenenergien wurde entweder durch einen Scissors-Operator, der die Δ SCF-Bandlücken erzeugt, oder durch den Einsatz der G₀W₀-Eigenenergien realisiert.

Die im IPA-Spektrum beobachtete Rotverschiebung des ersten Maximums im Fall des NFAP-Moleküls wird auch in den BSE-Spektren wiedergefunden. Der Effekt wird zusätzlich durch den größeren Unterschied in der Δ SCF- bzw. G₀W₀-Bandlücke verglichen mit FAP und OFAP verstärkt. Für die drei Moleküle beträgt die Abweichung der energetischen Lagen des ersten Absorptionsmaximums berechnet im Rahmen der IPA bzw. BSE ca. 1 eV. Die Tatsa-

	FAP	OFAP	NFAP
IPA			
Energy (eV)	3.47	3.49	3.14
Intensity (%)	86	94	97
$\alpha_M(\text{HOMO})$	0.58	0.54	0.33
$\alpha_R(\text{HOMO})$	0.01	0.06	0.28
$\alpha_M(\text{LUMO+1})$	0.53	0.52	0.50
$\alpha_R(\text{LUMO+1})$	0.02	0.03	0.04
BSE-TDA (PW91+ Δ)			
Energy (eV)	3.70	3.51	3.02
$A_I(\text{HOMO})$	57	57	71
$A_I(\text{LUMO+1})$	69	57	67
BSE (PW91+ Δ)			
Energy (eV)	3.65	3.46	2.97
$A_I(\text{HOMO})$	65	59	77
$A_I(\text{LUMO+1})$	75	62	74
BSE(G_0W_0)			
Energy (eV)	4.48	4.36	4.05
$A_I(\text{HOMO})$	65	65	76
$A_I(\text{LUMO+1})$	75	75	71

Tabelle 3.5: Beiträge der elektronischen Zustände HOMO und LUMO+1 zum ersten Absorptionsmaximum des IPA-Spektrum und zum exzitonischen Zustand $|I\rangle$ der BSE/BSE-TDA-Rechnung, die entweder auf der durch den Scissors-Operator modifizierten elektronischen Struktur oder den G_0W_0 -Eigenenergien basiert (vgl. Abb. 3.8). Gezeigt sind auch die Projektionen $\alpha_{M/R\lambda}$ für jeweils den HOMO und den LUMO+1.

che weist auf das teilweise Aufheben der Quasiteilchen- und der exzitonischen Effekte hin, wie bereits anhand Tab. 3.3 geschlussfolgert.

Wie bereits im Fall der IPA lassen sich auch im Rahmen der BSE durch eine systematische Analyse Zustände identifizieren, die zu den Absorptionsmaxima beitragen. Zu diesem Zweck werden die Größen

$$A_\Lambda(c) = \sum_v |A_\Lambda(cv)|^2 \text{ und } A_\Lambda(v) = \sum_c |A_\Lambda(cv)|^2 \quad (3.3)$$

betrachtet. $A_\Lambda(cv)$ sind in Gl. (3.3) die Eigenvektoren zu positiven Eigenwerten $E_\Lambda > 0$ der BSE-Matrix. Die Größen $A_\Lambda(\lambda)$ wurden für exzitonische Zustände $|\Lambda\rangle$ berechnet, welche die größten Intensitäten besitzen (vgl. Abb. 3.8). Wie sich herausstellt, tragen auch hier der HOMO und der LUMO+1 größtenteils zum ersten Absorptionsmaximum bei (vgl. Tab. 3.5).

Aus der Gegenüberstellung der Spektren, berechnet aus der vollen BSE-Matrix und unter Verwendung der TDA, können folgende Unterschiede abgelesen werden: (i) Der Übergang von der TDA zur vollen BSE-Matrix wird begleitet durch eine Rotverschiebung der exzitonischen Eigenwerte. Ein ähnliches Resultat wurde auch in den Arbeiten [14, 15] gefunden. (ii) Starke Modifikationen des Spektrums treten für Energien oberhalb 4.5 eV (für FAP und OFAP) oder 4.0 eV (für NFAP) auf. Die TDA beeinflusst demnach deutlich das Absorptionsspektrum der Moleküle. Zusammen mit der Berücksichtigung der optischen Eigenschaften der kristallinen Systeme wird der Einfluss der TDA ausführlicher in Abschnitt 3.2.2 diskutiert.

Obgleich die TDA das Spektrum für höhere Energien modifiziert, wird insbesondere die Lage und Form der ersten Absorptionsmaximums stärker durch die eingesetzten Elektronenenergien bestimmt. Das Spektrum basierend auf den G_0W_0 -Eigenwerten zeigt auch in anderen Regionen beträchtliche Abweichungen vom Spektrum berechnet unter Einsatz des Scissors-Operators. Dies ist eine Konsequenz der zustandsabhängigen Korrektur der PW91-Eigenwerte durch die Berechnung der Selbstenergie, die zu einer energetischen Umordnung der Zustände führt und in einer deutlichen Blauverschiebung des Spektrums resultiert.

Messungen für FAP gelöst in Ethanol zeigen eine Absorptionskante bei 4.72 eV. Die Messungen beschränken sich auf einen Energiebereich von 2.3 – 5.7 eV. Mit einem Wert von 4.48 eV

	FAP ₁	FAP ₂	FAP _{3a}	FAP _{3b}
$d^{\text{calc},1}(\text{Ag-N})$	2.22	2.22	2.26-2.27	2.24-2.25
$d^{\text{exp},1}(\text{Ag-N})$	2.24	2.24	2.28	2.26
$d^{\text{calc},2}(\text{Ag-N})$	2.28	2.23-2.24	2.28	2.32
$d^{\text{exp},2}(\text{Ag-N})$	2.30	2.25	2.29	2.32
N-Ag-N (calc)	129	160	127-129	123-124
N-Ag-N (exp)	128	157	126	122

Tabelle 3.6: Gemessene (Ref. [18]) und berechnete minimale und maximale Ag-N – Bindungslängen (in Å) und N-Ag-N – Bindungswinkel der auf FAP basierenden 2-Aminopyrimidine-Silber(I)-Halbleiter.

für das erste Absorptionsmaximum liegt das Spektrum basierend auf den G_0W_0 -Eigenenergien in bester Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Unsicherheit der Positionen der Absorptionsstrukturen in der BSE-Rechnung beträgt allerdings mehrere Zehntel eV. Zum einen wird diese Tatsache aus Tab. 3.3 und der Diskussion in Abschnitt 3.1.2 verständlich. Zum anderen erfordert auch die Verwendung der Modell-Abschirmung nach Bechstedt *et al.* zusätzliche Überlegungen: durch die Abhängigkeit der Modell-Abschirmung vor statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ und der mittleren Elektronendichte, wird das Spektrum auch durch das Volumen der Superzelle beeinflusst. In der vorliegenden Arbeit wurde der Wert $\epsilon_\infty = 1$ verwendet, welcher die untere Grenze der Abschirmung markiert. Der Wert liegt nah an den Dielektrizitätskonstanten, die sich direkt aus den IPA-Rechnungen bei Verwendung von Superzellen mit $L = 18, \dots, 24$ Å ergeben. Beispielsweise erhält man bei einem effektiven Volumen von $V_{\text{eff}} = 18^3$ Å³ einen Wert von $\epsilon_\infty = 1.05$. Die Folge ist eine Blauverschiebung der exzitonischen Eigenwerte um 0.3 eV. Zusätzlich zur numerischen Unsicherheit wird der Vergleich von Theorie und Experiment auch erschwert durch den unbekannten Einfluss der Lösungs-Moleküle auf die optische Absorption. Infolgedessen ist eine Abweichung von ca. 0.3 eV zwischen Theorie und Experiment nicht überraschend.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass u.a. in der Arbeit von Ruini *et al.* [110] ein Ausweg aus der Superzellenabhängigkeit der Modell-Abschirmung angegeben ist: die Definition eines effektiven Volumens des studierten Moleküls, wie in jenem Fall von *Poly-para-phenylenevinylene*, kann die Beschreibung der Abschirmung und demnach der optischen Eigenschaften deutlich verbessern.

3.2 Die Molekül-Kristalle

3.2.1 DFT-Ergebnisse

Basierend auf den experimentellen Röntgendiffraktionsdaten wurde eine Relaxation der atomaren Positionen unter Fixierung der Parameter der Einheitszelle durchgeführt (vgl. Ref. [111]). Insgesamt werden nur geringe Änderungen der atomaren Positionen im Vergleich zum Experiment beobachtet. Tab. 3.6 vergleicht die berechneten Bindungslängen und Winkel mit experimentellen Daten für FAP. Maximale Abweichungen betragen 0.02 Å und 3°.

Durch die Selbstassemblierung der Moleküle zu Kristallen entwickeln sich aus den diskreten Energieniveaus der Moleküle Energiebänder. Die Abb. 3.9 zeigt die Bandstrukturen berechnet auf GGA-PW91-Basis für kristalline FAP-Systeme. Die Bandlücke der organischen Halbleiter ist im Vergleich zur HOMO-LUMO-Differenz der ursprünglichen Moleküle jeweils kleiner. Dies ist nicht nur eine Folge der Dispersion der ehemals diskreten Energieniveaus, sondern hängt auch mit den entstandenen Ag-N – Bindungen zusammen. Dies geht aus den Abb. 3.10 -

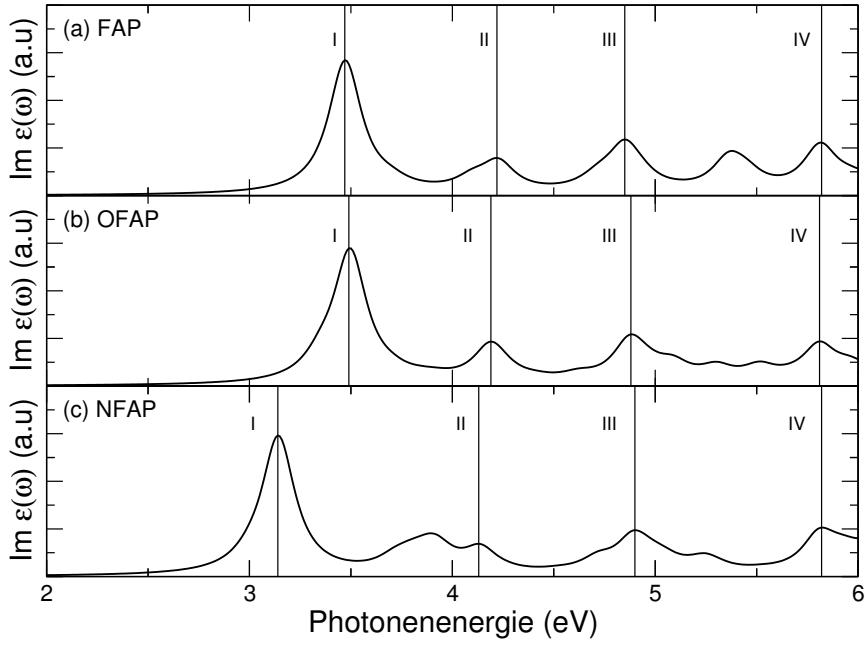


Abbildung 3.7: Imaginärteil der dielektrischen Funktion berechnet unter Einsatz der Unabhängigen-Teilchen-Approximation für FAP, OFAP und NFAP. Eine Verbreiterung von $\eta = 0.10$ eV wurde verwendet.

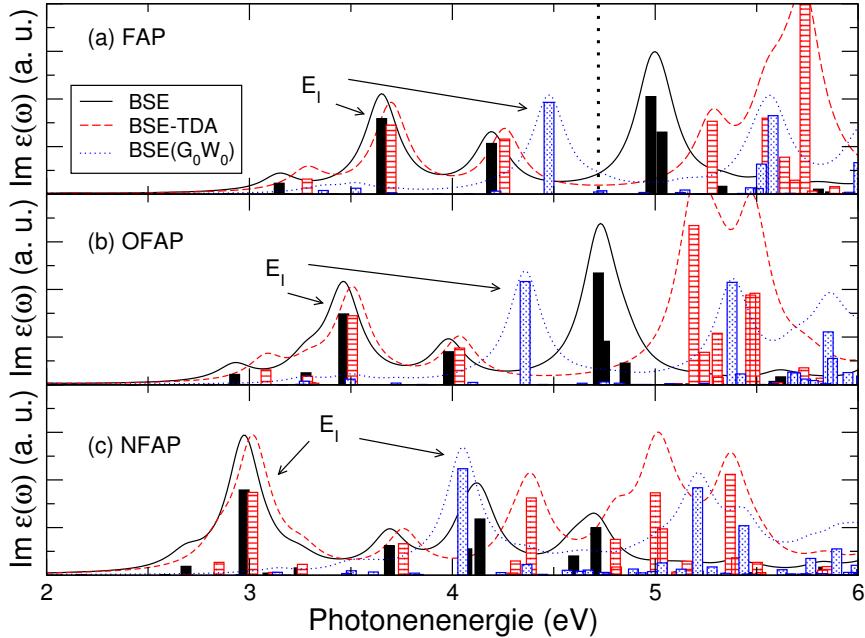


Abbildung 3.8: Imaginärteil der BSE-dielektrischen Funktion basierend auf der G_0W_0 -Rechnung oder unter Verwendung eines Scissors-Shifts, der die Δ SCF-Bandlücken reproduziert. Die durchgezogenen (gestrichelten)/gepunkteten Linien und Balken kennzeichnen die Spektren und Oszillarstärken der entsprechenden Eigenwerte im Rahmen der BSE (BSE-TDA) auf Grundlage der korrigierten PW91/ G_0W_0 elektronischen Struktur. Der zum ersten Maximum beitragende exzitonische Eigenzustand $|I\rangle$ ist hervorgehoben. Das stärkste Absorptionsmaximum von FAP gelöst in Ethanol ist durch die gestrichelte Vertikale markiert.

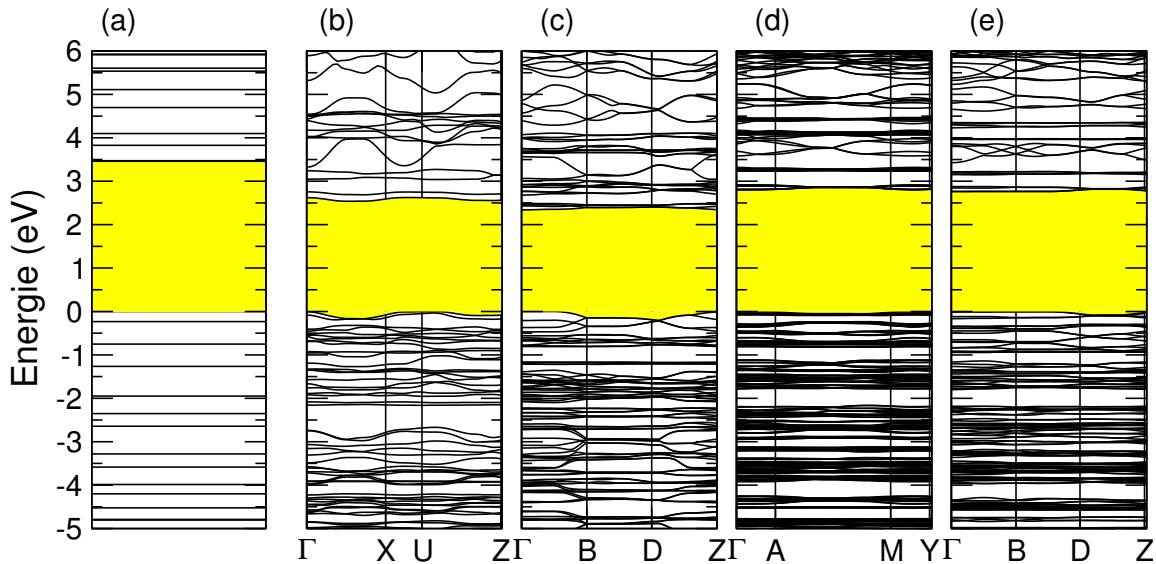


Abbildung 3.9: Vergleich der energetischen Niveaus von FAP (a) mit den Bandstrukturen von FAP_1 (b), FAP_2 (c), FAP_{3a} (d) und FAP_{3b} (e). Die fundamentale Bandlücke ist gelb hinterlegt.

3.12, in denen die elektronische Zustandsdichte (DOS) und ihre Projektion auf die Silberatome gezeigt werden, hervor. Besonders in der Nähe des VBM findet man viele silberartige Zustände.

Die Abb. 3.13, 3.14 und 3.15 stellen die dielektrischen Funktionen der Molekülkristalle und die der entsprechenden Moleküle gegenüber. In allen drei Fällen treten die molekularen Signaturen in den Spektren der Kristalle in Erscheinung. Insbesondere gilt das für FAP-Molekülkristalle, wo der erste Absorptionspeak im Vergleich zur Position im molekularen Spektrum kaum verschoben ist. Das berechnete Spektrum für NFAP_s , welches nicht durch Silber(I)-Komplexbildung gebunden ist, verglichen mit dem von NFAP_1 und NFAP_{3a} weist darauf hin, dass der Beitrag silberartiger Zustände, obgleich vorhanden (vgl. weiter unten im Text), eher gering ist. Ein direkter Einfluss der Moleküle des Lösungsmittels auf die optische Absorption konnte hingegen nicht festgestellt werden. Es sind hauptsächlich zwei Unterschiede zwischen den Spektren der kristallinen und molekularen Systemen festzustellen: (i) die Absorptionssstrukturen in den Halbleiterspektren sind im Vergleich zu den molekularen Spektren aufgrund der Dispersion der Bänder verbreitert und, (ii) die optische Absorption beginnt unterhalb der Absorptionskante der Moleküle. Der Grund ist der Einfluss silberartiger Zustände, wie aus der Projektion $\alpha_{\text{Ag}\lambda}$ [siehe Gln. (3.1) und (3.2)] zu entnehmen ist. Diese kann für die an der Absorption beteiligten Valenzzustände λ bis zu 0.5 betragen. Das Spektrum im Fall von NFAP weicht allerdings deutlich mehr vom entsprechenden molekularen ab. Insbesondere ist das erste Absorptionsmaximum rotverschoben. Dies ist zurückzuführen auf das isolierte Segment unterhalb des VBM, welches der Amino-Gruppe zuzuordnen ist (vgl. Abb. 3.12).

3.2.2 Der Einfluss von Vielteilcheneffekten

Die optischen Spektren basierend auf der Unabhängige-Teilchen-Approximation sind gut dazu geeignet, chemische Tendenzen zu identifizieren und zu klassifizieren, doch kann sich der Vergleich mit experimentellen Messungen aufgrund des Einflusses von Vielteilcheneffekten als schwierig erweisen. Zur Berücksichtigung Letzterer in der Bandstruktur wurden Rechnungen für FAP_1 unter Verwendung des HSE06-Funktionalen durchgeführt. Die berechnete indirekte (bzw. direkte) Bandlücke von 3.86 (bzw. 3.91) eV ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 3.50 eV, welcher aus Anregungsmessungen ermittelt wurde. Das HSE06-Funktional liefert demnach für den Kristall FAP_1 eine bessere Beschreibung der Bandlücke als für das entsprechende Molekül FAP (vgl. Abschnitt 3.1.2). Im Vergleich zur indirekten PW91-Bandlücke

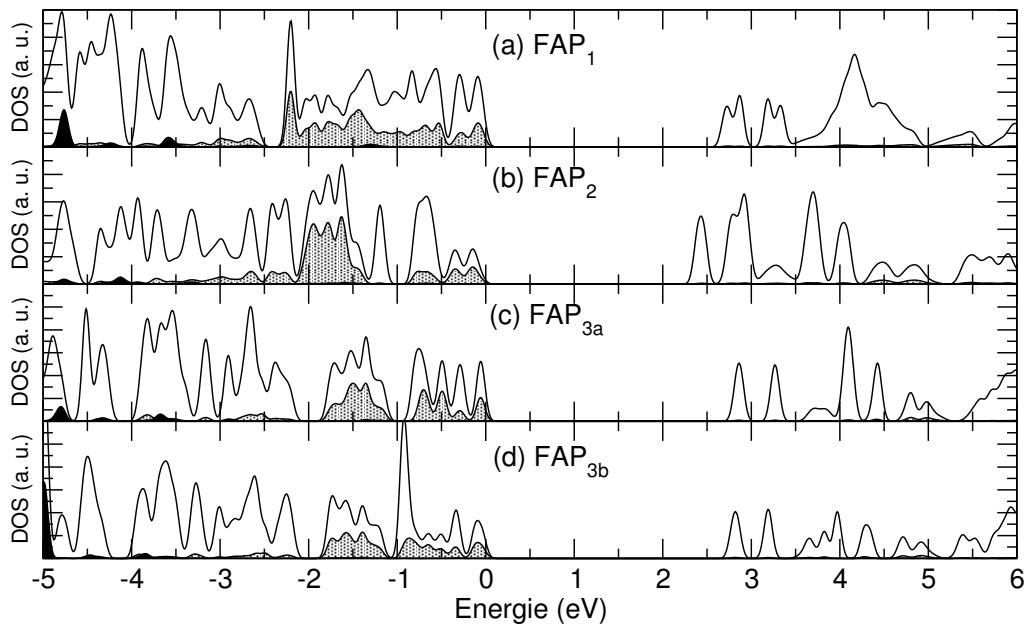


Abbildung 3.10: Elektronische Zustandsdichte (DOS, weiße Bereiche) der FAP-Molekülkristalle. Ag-/F₁-Beiträge sind durch gepunktete/schwarze Bereiche gekennzeichnet.

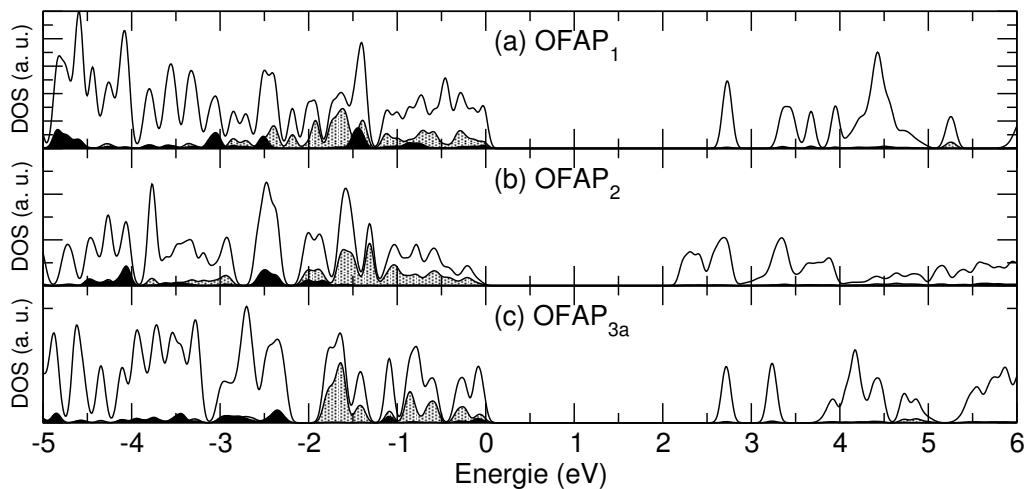


Abbildung 3.11: Elektronische Zustandsdichte der OFAP-Molekülkristalle. Die Beiträge der Methoxy-Gruppe sind durch schwarze Bereiche gekennzeichnet. Weitere Notationen sind im Einklang mit Abb. 3.10.

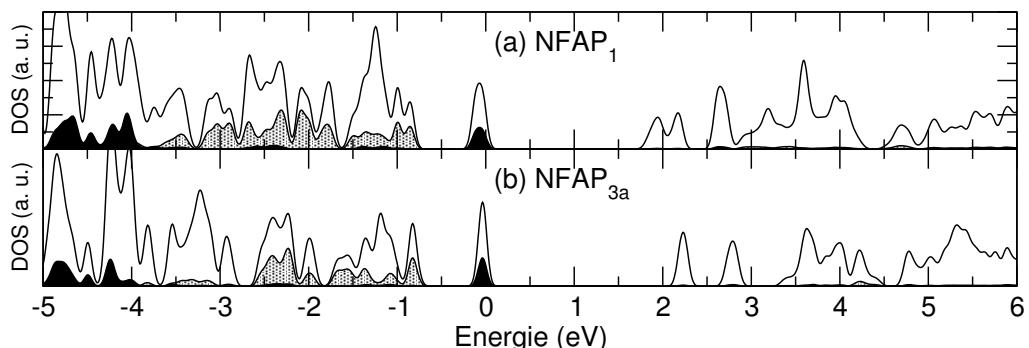


Abbildung 3.12: Elektronische Zustandsdichte der NFAP-Molekülkristalle. Die Beiträge der Amino-Gruppe sind durch schwarze Bereiche gekennzeichnet. Weitere Notationen sind im Einklang mit Abb. 3.10.

Abbildung 3.13: Imaginärteil der dielektrischen Funktion berechnet im Rahmen der Unabhängigen-Teilchen-Approximation von FAP-Molekülkristallen im Vergleich zum molekularen Spektrum (durchgezogene Linie). Eine Verbreiterung von $\eta = 0.10$ eV wurde verwendet. Gezeigt sind auch das experimentelle Absorptionsspektrum (gestrichelte rote Linie) und der Absorptionskeoeffizient nach Gl. (3.4) (gepunktete Linie).

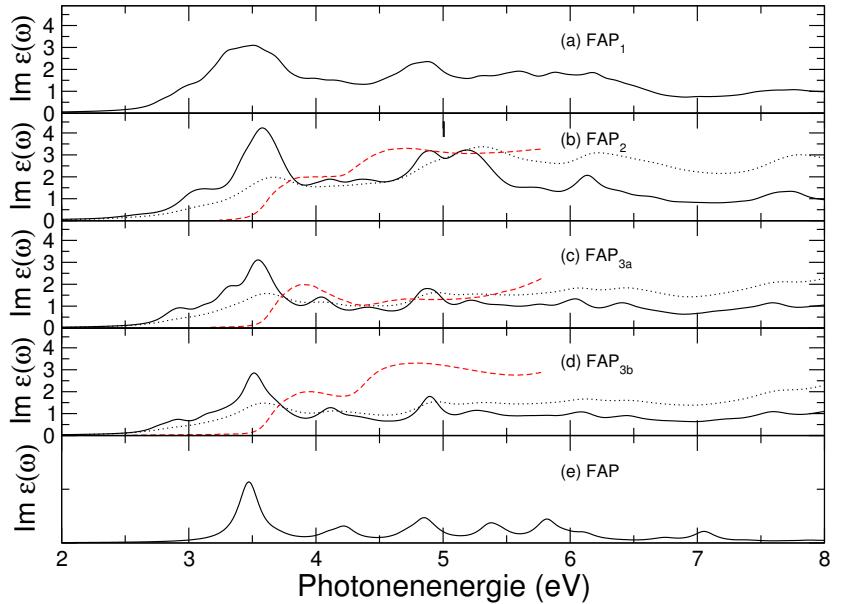


Abbildung 3.14: Imaginärteil der dielektrischen Funktion berechnet im Rahmen der Unabhängigen-Teilchen-Approximation von OFAP-Molekülkristallen im Vergleich zum molekularen Spektrum. Die Daten stehen im Einklang mit Abb. 3.13.

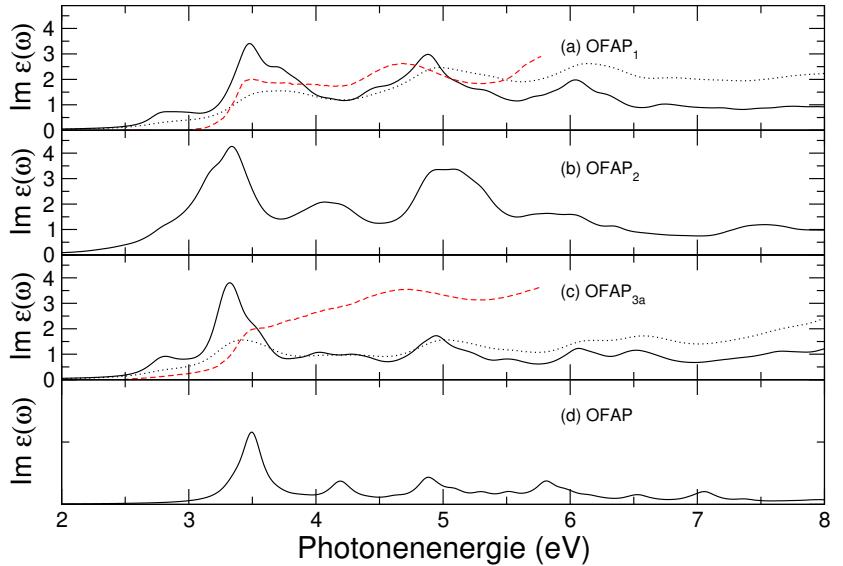
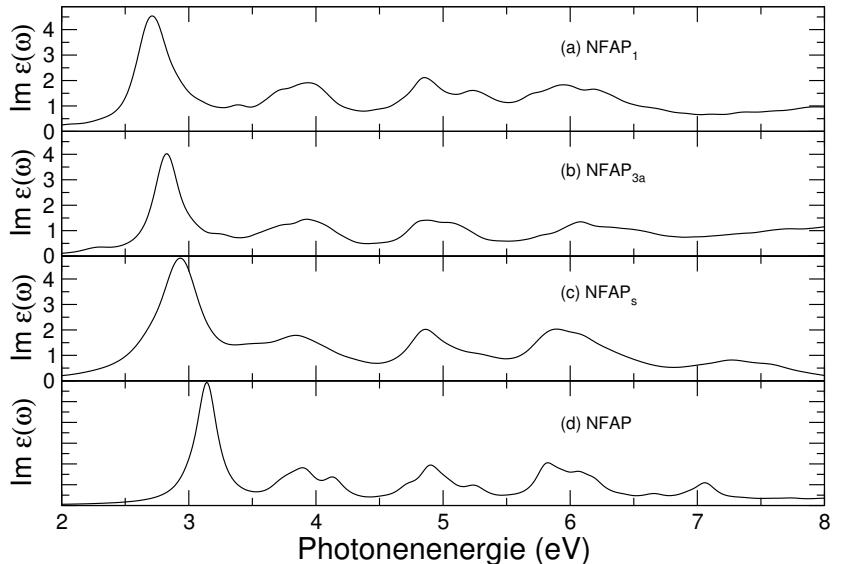


Abbildung 3.15: Imaginärteil der dielektrischen Funktion berechnet im Rahmen der Unabhängigen-Teilchen-Approximation von NFAP-Molekülkristallen im Vergleich zum molekularen Spektrum. Die Daten stehen im Einklang mit Abb. 3.13.



des organischen Halbleiters zieht der Einsatz des Hybrid-Funktionalen eine Gap-Aufweitung von 1.21 eV nach sich.

Für FAP_1 wurden weitere Rechnungen durchgeführt um den Einfluss der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, der Elektron-Loch-Anziehung sowie der Lokalfeldeffekte auf die optische Absorption zu untersuchen. Da es sich hierbei um eine 60-atomige Einheitszelle handelt, ist der notwendige numerische Aufwand akzeptabel. Basierend auf den PW91-Wellenfunktionen ist die dielektrische Funktion in Abb. 3.16 auf verschiedenen Approximationsstufen dargestellt. Neben dem Studium der Elektron-Loch-Anziehung und der Lokalfeldeffekte ist auch die Auswirkung der Tamm-Danoff-Approximation überprüft worden. Folgendes kann anhand der Vergleiche beobachtet werden: (i) Die Lokalfeldeffekte verursachen eine Blauverschiebung von ca. 1 eV, wie auch in Ref. [16] festgestellt, (ii) eine Rotverschiebung von ca. 2 eV aufgrund exzitonischer Effekte wird beobachtet und (iii) es wird eine Modifikation der Form und Lage der Strukturen im Spektrum durch die Berücksichtigung der nichtresonanten Teile der BSE-Matrix sichtbar. Auf unterschiedliche Polarisationsrichtungen ist die Wirkung der Vielteilcheneffekte unterschiedlich stark, wie die Abb. 3.16(a), (d) und (e) zeigen.

Während die Beeinflussung des Spektrums durch exzitonische Effekte schon länger bekannt ist, treten die starken Auswirkungen der Lokalfeldeffekte und der Tamm-Danoff-Approximation erst für organische Systeme in Erscheinung [14, 15, 16]. Zum Vergleich wurden Rechnungen nach dem Schema von Abb. 3.16 für Silizium unternommen (vgl. Abb. 3.17). Aus diesen geht der geringe Einfluss der Lokalfeldeffekte¹ und der Tamm-Danoff-Approximation hervor und verifiziert die Aussagen aus der Arbeit von Albrecht *et al.* [13]. Zur weiteren Aufklärung der unterschiedlich starken Wirkung der resonanten-nichtresonanten Kopplung auf an-organische und organische Systeme, wurden die BSE-Matrizen von FAP, FAP_1 und Silizium grafisch dargestellt (vgl. Abb. 3.18, 3.19 und 3.20). Es wurden die Absolutbeträge der Matrixeinträge studiert. Um eine handhabbare Dimension zur grafischen Darstellung zu erhalten, wurde im Fall von FAP_1 und Silizium das Maximum aus Untermatrizen der Größe $\approx 10^3 \times 10^3$ ausgegeben. Folgendes ist dem Vergleich der drei BSE-Matrizen zu entnehmen: (i) im Fall von Silizium sind die Nebendiagonaleinträge ca. 2-3 Größenordnungen kleiner als die Diagonaleinträge, wobei die Einträge im nichtresonanten Teil noch eine Größenordnung kleiner sind als die größten im resonanten Teil. (ii) In der BSE-Matrix von FAP_1 und FAP sind die Nebendiagonaleinträge zwei Größenordnungen höher als im Fall von Silizium und (iii) insbesondere für FAP sind vereinzelte Nebendiagonaleinträge in der gleichen Größenordnung wie die Diagonaleinträge. Da die nichtresonanten Untermatrizen nur im Fall kleiner Matrix-Einträge vernachlässigt werden können, geht aus den Abb. 3.18, 3.19 und 3.20 hervor, dass die Bedingung für die Gültigkeit der TDA nur für Silizium gegeben ist. Da weiterhin die Matrix-Einträge nach Gl. (2.185) berechnet werden, lässt sich schlussfolgern, dass eine hohe Überlappung der Wellenfunktionen der Einteilchenzustände in begrenzten Bereichen des Raumes ausschlaggebend ist für das Versagen der TDA. Diese Eigenschaft der Orbitale ist eine Voraussetzung für das Aufkommen der beträchtlichen Nebendiagonaleinträge der BSE-Matrix und ist eine material-spezifische Eigenschaft der Wellenfunktionen. An dieser Stelle sei zugleich hervorgehoben, dass zur Ableitung verallgemeinerter Aussagen hinsichtlich der Ursache für die unterschiedlichen Formen der BSE-Matrizen weitere Untersuchungen notwendig sind.

¹Wie aus Abb. 3.17 hervorgeht ist der Einfluss der Lokalfeldkorrekturen, obgleich gering, jedoch im Fall von Silizium sichtbar. Andere ionische Materialien zeigen hingegen einen noch geringeren Einfluss von Lokalfeldkorrekturen (vgl. [92]).

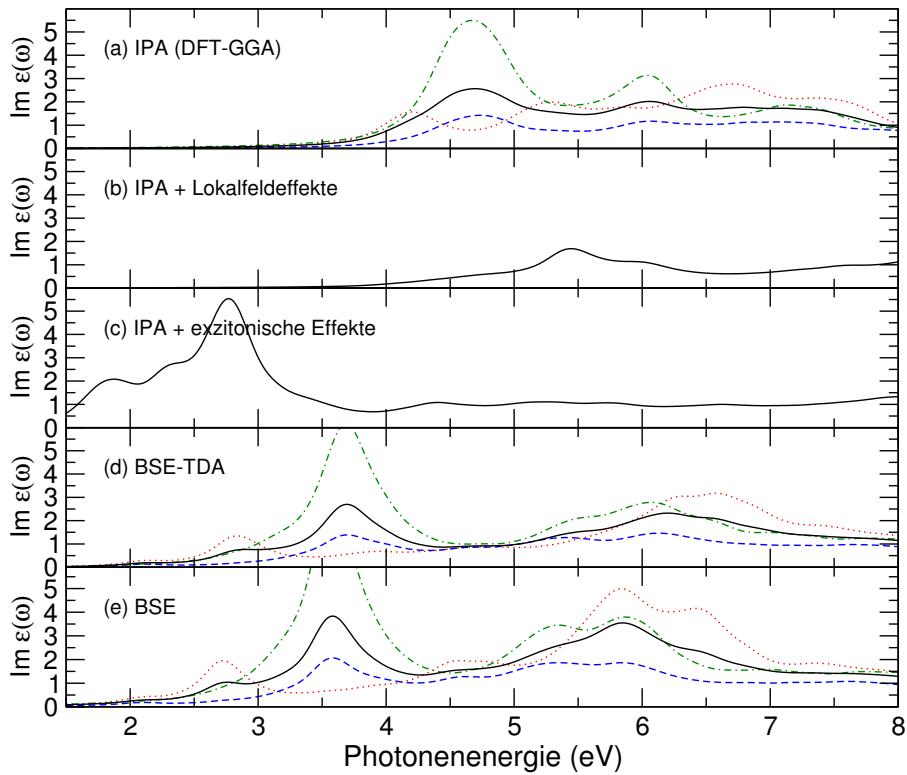


Abbildung 3.16: Vergleich der berechneten Spektren von FAP_1 unter Einsatz verschiedener Approximationen. Die Spektren wurden auf Grundlage der PW91-Bandstruktur und -Wellenfunktionen berechnet. Ein Scissors-Shift von 1.21 eV und eine Verbreiterung von 0.2 eV wurden verwendet. Gezeigt sind auch die drei Polarisationsrichtungen $\epsilon_{xx}(\omega)$, $\epsilon_{yy}(\omega)$ und $\epsilon_{zz}(\omega)$ (gestrichelte blaue, gepunktete rote und grüne Linie).

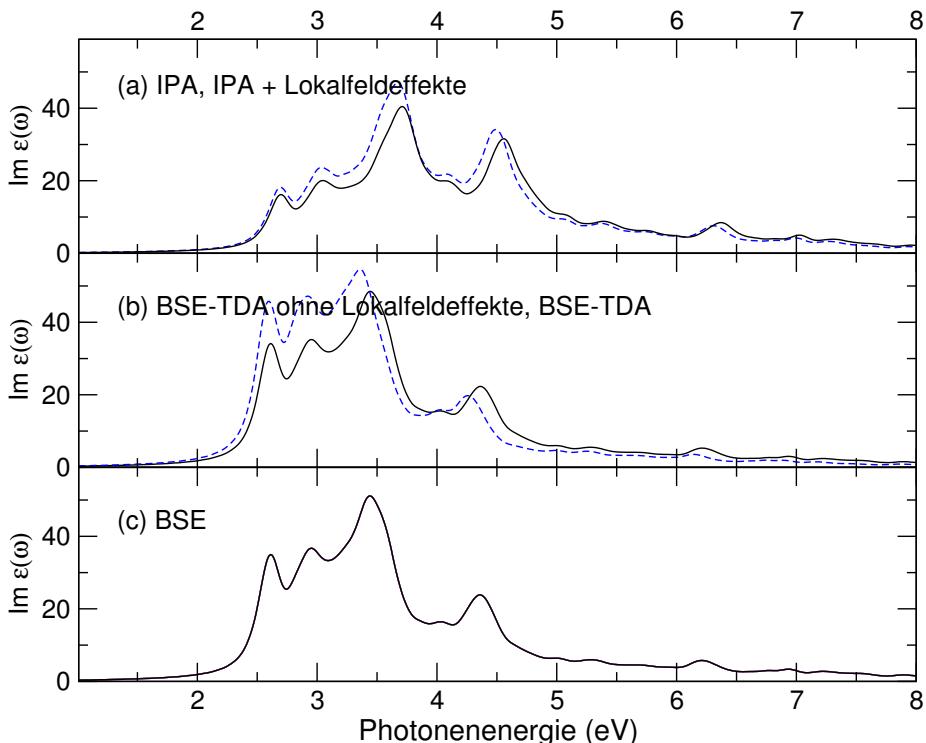


Abbildung 3.17: Vergleich der berechneten Spektren von Silizium unter Einsatz verschiedener Approximationen. Die Abb. folgt dem Schema von Abb. 3.16. Spektren, in denen Lokalfeldeffekte vernachlässigt wurden, sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

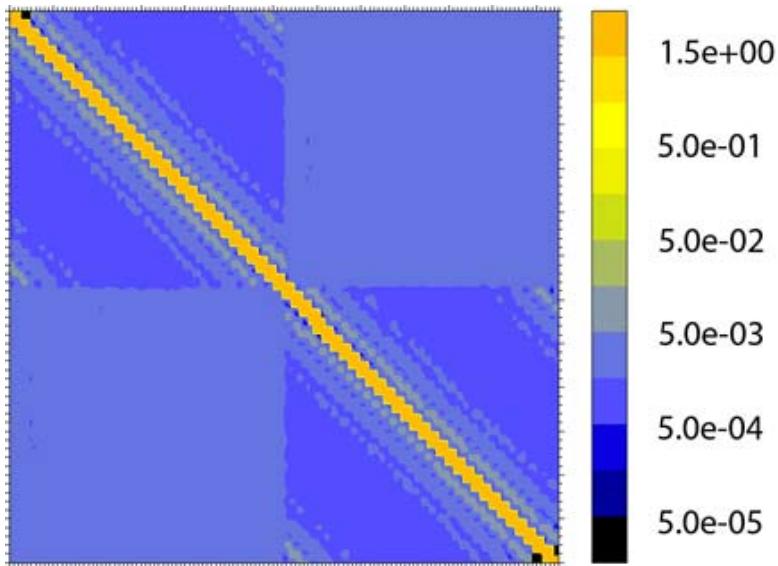


Abbildung 3.18: Maximaler Absolutbetrag $|H_{(\lambda_1, \lambda_2), (\lambda'_1, \lambda'_2)}^{\max}|$ aus den Untermatrizen (Dimension: ca. $10^3 \times 10^3$) der BSE-Matrix von Si. Die Aufteilung in Untermatrizen ist notwendig um eine angemessene Dimension zur graphischen Darstellung zu erhalten. Für den resonanten und nicht-resonanten Anteil gilt: $(\lambda_1^{(\prime)}, \lambda_2^{(\prime)}) = (c^{(\prime)}, v^{(\prime)})$ und $(v^{(\prime)}, c^{(\prime)})$. Man beachte die logarithmische Skalierung der Absolutbeträge.

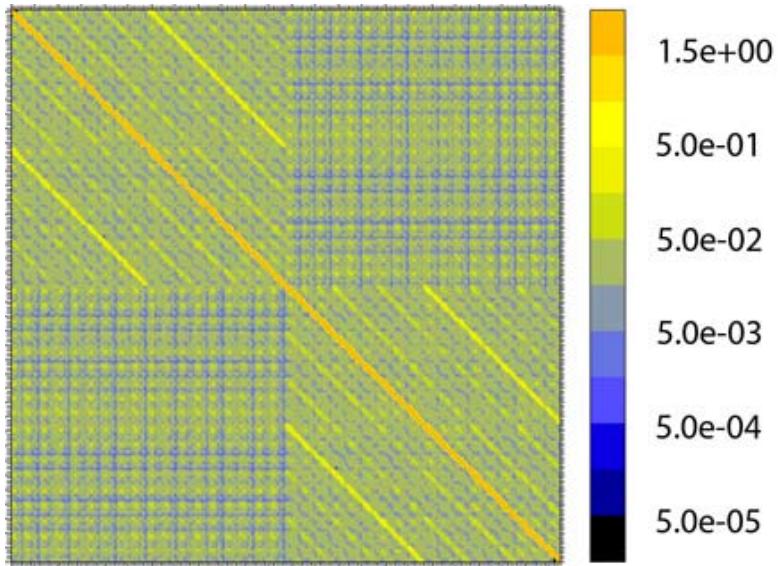


Abbildung 3.19: Maximaler Absolutbetrag $|H_{(\lambda_1, \lambda_2), (\lambda'_1, \lambda'_2)}^{\max}|$ aus den Untermatrizen (Dimension ca. $10^3 \times 10^3$) der BSE-Matrix von FAP₁. Man beachte auch die Hinweise zu Abb. 3.18.

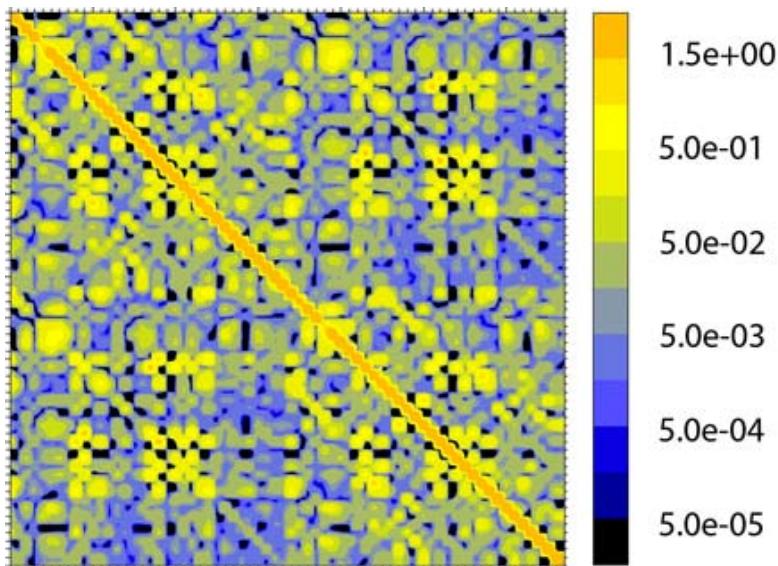
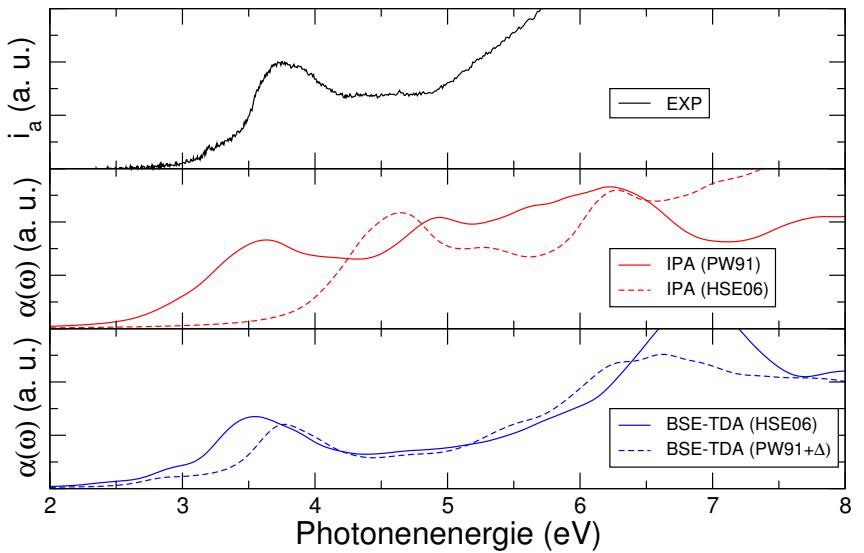


Abbildung 3.20:
Absolutbeträge $|H_{(\lambda_1, \lambda_2), (\lambda'_1, \lambda'_2)}|$ der BSE-Matrix von FAP. Man beachte auch die Hinweise zu Abb. 3.18.

Abbildung 3.21: Absorptionspektrum von FAP_1 im Rahmen der Unabhängige-Teilchen-Approximation und aus der Lösung der BSE unter Einsatz der TDA (BSE-TDA) verglichen mit den experimentellen Daten von Stoll *et al.* [18]. Man beachte, dass diverse Funktionale (PW91, HSE06) verwendet werden und der Absorptionskoeffizient Gl. (3.4) mit dem Experiment verglichen wird.



3.2.3 Vergleich mit experimentellen Befunden

Experimentelle Intensitätsmessungen $i_a(\hbar\omega) = I(\hbar\omega)/I_0$ der optischen Absorption wurden für $\text{FAP}_1 - \text{FAP}_{3b}$, OFAP_1 und OFAP_{3a} vorgenommen [18]. Es handelte sich hierbei um pulverförmige Proben. Zum Vergleich der Messungen mit den Rechnungen wurde aus dem Real- $\Re\epsilon(\omega)$ und Imaginärteil $\Im\epsilon(\omega)$ der dielektrischen Funktion der räumlich gemittelte Absorptionskoeffizient gebildet:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \hbar\omega \sqrt{\left[\sqrt{\Re\epsilon(\hbar\omega)^2 + \Im\epsilon(\hbar\omega)^2} - \Re\epsilon(\hbar\omega) \right]}. \quad (3.4)$$

In den Abb. 3.13, 3.14 und 3.21 sind die experimentellen und berechneten Daten gegenübergestellt. Man stellt in den experimentellen Spektren eine Abweichung der energetischen Lage der Absorptionskante und insbesondere im Fall von $\text{FAP}_2 - \text{FAP}_{3b}$ und OFAP_{3a} Unterschiede in der Kurvenform verglichen mit den Unabhängige-Teilchen-Rechnungen fest. Das Absorptionspektrum von FAP_1 basierend auf den PW91-Wellenfunktionen und -Eigenenergien ist in akzeptabler Übereinstimmung mit dem Experiment, obgleich ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei ca. 5 eV vorhanden ist. Dagegen überschätzen die Rechnungen unter Verwendung des Hybridfunktionalen HSE06 die experimentelle Absorptionskante deutlich (vgl. Abb. 3.21). Die letzten beiden Beobachtungen lassen erneut die Schlussfolgerung zu, dass sich elektronische Selbstenergieeffekte und exzitonische Effekte teilweise aufheben.

Zusätzlich zu den Unabhängige-Teilchen-Rechnungen ist in Abb. 3.21 auch die BSE-TDA-Optik auf Grundlage der PW91- oder HSE06-Wellenfunktionen und -Eigenenergien mit dem experimentellen Spektrum verglichen. In bester Übereinstimmung mit dem Experiment liegt der Absorptionskoeffizient basierend auf der elektronischen Struktur der Hybridfunktional-Rechnung. Gleichzeitig ergibt der Einsatz der numerisch günstigeren PW91-Bandstruktur mit einem Scissors-Shift von $\Delta = 1.21$ eV, der die Bandlückendifferenz zwischen HSE06 und PW91 korrigiert, einen ähnlichen Grad an Übereinstimmung. Dies ist auf den eher geringen Unterschied in der Banddispersion der HSE06- und PW91-Rechnung zurückzuführen.

Die gute Beschreibung der optischen Eigenschaften durch die Hinzunahme von Selbstenergieeffekten (bzw. eines Hybridfunktionalen) und exzitonischen Effekten ist aufgrund der Erkenntnisse zu anorganischen Systemen nicht überraschend, lässt sich allerdings aufgrund des numerischen Aufwandes nur für Kristalle mit kleinen Einheitszellen durchführen. Weiterhin sei nochmals erwähnt, dass der Vergleich zwischen Experiment und Theorie von der Annahme ausgeht, dass die experimentellen Daten eine gute Approximation des Mittelwertes der drei Komponenten ϵ_{xx} , ϵ_{yy} und ϵ_{zz} liefern.

3.3 Zusammenfassung

Der aktuelle Abschnitt stellt eine Analyse der elektronischen und optischen Eigenschaften von 2-Aminopyrimidin-Silber(I)-gestützten organischen Halbleitern und der entsprechenden Ausgangsmoleküle dar. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie- und Vielteilchen-Störungstheorie-Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse prognostizieren Bandlücken in Höhe von ca. 7 eV für die Moleküle FAP, OFAP und NFAP. Die untersten optischen Anregungsenergien sind dagegen bedeutend kleiner. Vielmehr zeigt sich sogar, dass sich Selbstenergieeffekte und exzitonische Effekte in der optischen Anregung der Moleküle nahezu aufheben. Aus der Gegenüberstellung der elektronischen und optischen Eigenschaften der drei Moleküle wird außerdem deutlich, dass die optische Anregung insbesondere unter Einfluß des Aminopyrimidin- und des Pentafluorophenyl-Rings stattfindet. Modifikationen der Wellenfunktionen durch die unterschiedlichen Funktionellen Gruppen werden im optischen Spektrum nur teilweise sichtbar.

Die Molekülkristalle, die durch Selbstassemblierung und Silber(I)-Komplexbildung gebildet wurden, weichen hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften deutlich von denen der ursprünglichen Moleküle ab. Die diskreten Energiezustände der Moleküle werden zu Energiebändern umgewandelt, die in ihrer Gesamtheit eine um ca. 1 eV kleinere Bandlücke aufweisen als die Ausgangsmoleküle. Zusätzlich sind in der Nähe des VBM silberartige Zustände vorhanden. Diese allerdings sind nur mäßig an der optischen Absorption beteiligt, sodass sich die molekularen Fingerabdrücke insbesondere im Fall von FAP und OFAP in den entsprechenden Spektren wiedererkennen lassen. Einen Sonderfall stellt jedoch NFAP dar, da die Absorptionskante des kristallinen optischen Spektrums hierbei aufgrund von Übergängen, die der Aminogruppe zugerechnet werden, ein wenig rotverschoben ist.

Obgleich Rechnungen basierend auf der Unabhängige-Teilchen-Approximation experimentell gemessene Merkmale reproduzieren, ist für einen quantitativen Vergleich zwischen Theorie und Experiment die Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten notwendig. Zusätzlich zum Einfluß der Elektron-Loch-Anziehung, der für eine gute Übereinstimmung der theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen beträchtlich ist, wurde beobachtet, dass auch Lokalfeldeffekte das Spektrum bedeutend formen. Bemerkenswerterweise wurde für die untersuchten organischen Halbleiter auch festgestellt, dass die nichtresonanten Elemente der BSE-Matrix, die im Fall anorganischer Materialien vernachlässigt werden, sichtlich die Positionen und Intensitäten von Absorptionsstrukturen modifizieren. Eine Gegenüberstellung der zugrunde liegenden BSE-Matrizen für FAP, FAP₁ und Silizium ließ weiterhin Anzeichen offenlegen, dass die unterschiedliche Wirkung der TDA durch die Wellenfunktionen der jeweiligen Systeme verursacht wird. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der TDA zur vollständigen Aufklärung der Ursache werden dennoch empfohlen.

KAPITEL IV

Die Ferroelektrika Lithiumniobat (LN), Lithiumtantalat (LT) und LN-LT-Mischkristalle

Das gegenwärtige Kapitel befasst sich mit den linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der beiden Ferroelektrika Lithiumniobat (LN, LiNbO_3) und Lithiumtantalat (LT, LiTaO_3), sowie der Legierung aus den genannten. Beide Materialien besitzen eine zehn-atomige Elementarzelle. Der jeweilige Grundzustand ist für Temperaturen unter 1415 K bzw. 880 K (für LN und LT) ferroelektrisch und weist die Raumgruppensymmetrie $R\bar{3}c$ auf. Insbesondere im Fall von Lithiumniobat werden die zusätzlich vorhandenen elektro-optischen, photorefraktiven und nichtlinearen optischen Eigenschaften in einer Vielzahl von Bereichen und Bauelementen eingesetzt. Dazu gehören typischerweise optische Modulatoren, akustooptische Geräte, optische Schalter für Frequenzen im Gigahertz-Bereich, Laser-Frequenz-Verdoppler, Pockels-Zellen, optische parametrische Oszillatoren oder Güteschalter (*Q-Switch*) für Laser [20, 117].

Obgleich das Anwendungsgebiet von LN sehr breit ist, sind die elektronischen und optischen Eigenschaften des Ferroelektrikums bisher eher mäßig untersucht worden. Beispielsweise liegen unserem Wissen nach keine Messungen der Bandstruktur vor. Die experimentell gemessenen und in der Literatur angegebenen direkten und indirekten Bandlücken, die bei 3.78 eV [118] und 3.28 – 4.3 eV [119, 120, 121] liegen, wurden aus Messungen der optischen Absorption abgeleitet. Da ein unbekannter Beitrag der Elektron-Loch-Anziehung und der Lokalfeldeffekte in der optischen Absorption enthalten ist, ist ein Vergleich dieser Daten mit der tatsächlichen Bandlücke, als Differenz zwischen der Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität [vgl. Gl. (2.60)], jedoch schwierig. Bestätigt wird diese Aussage auch durch die deutlich höheren theoretischen Angaben der Bandlücke, welche modernen Arbeiten zufolge bei 4.7 – 6.5 eV liegt [122, 123]. Des Weiteren besitzen die genannten Absorptionsexperimente zusammen mit anderen Arbeiten wie Ref. [124] als Hauptaugenmerk die Absorptionskante. Messungen des optischen Spektrums für einen ausgedehnten Energiebereich sind unserem Wissen nach nur durch Mamedov *et al.* [125] und Wiesendanger *et al.* [126] durchgeführt worden. Hinsichtlich Messungen und Daten des Spektrums der Zweiten Harmonischen sieht die Lage ähnlich aus: in mehreren Arbeiten werden SHG-Daten für einzelne fundamentale Frequenzen angegeben [127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135], jedoch sind Messungen, die einen breiten spektralen Bereich abdecken, ebenfalls nicht bekannt.

Von theoretischer Seite aus wurden in den letzten Jahren mehrere *ab-initio* Studien aufgenommen, die insbesondere auf die strukturellen Attribute und Schwingungseigenschaften von LN zielen [122, 136, 137, 138]. Atomistische Simulationen diesbezüglich wurden ebenso für LN-Oberflächen durchgeführt [139, 140, 141]. Auch der Phasenübergang vom paraelektrischen zum ferroelektrischen LN wurde mit Hilfe molekular-dynamischer Simulationen untersucht [142]. Im Vergleich dazu sind wenig Publikationen erschienen, welche die elektronischen und optischen Eigenschaften zum Gegenstand haben. *Ab-initio* Rechnungen der Bandstruktur von Veithen *et al.* [138] und Kityk *et al.* [143] basieren auf der Unabhängige-Teilchen-Approximation und vernachlässigen Quasiteilcheneffekte, die einen beträchtlichen Anteil zur Verbreiterung der

Bandlücke liefern. Die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Selbstenergie-Effekten zeigt bereits eine frühe Studie von Ching *et al.* [144]: basierend auf dem approximativen Sterne-Inkson-Modell [144] wurden Selbstenergie-Korrekturen in Höhe von einem eV vorausgesagt. Demgegenüber stand allerdings eine Einteilchen-Bandlücke von 2.62 eV, die deutlich kleiner ist als von Veithen *et al.* (3.48 eV) und Kityk *et al.* (3.69 eV) vorhergesagt.

Beim Studium der elektronischen und optischen Eigenschaften von LN fanden 2008 Schmidt *et al.* [122] Anzeichen für einen substantiellen Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung und der Lokalfeldeffekte auf die Absorption. Obgleich die wesentlichen Merkmale im optischen Spektrum von LN durch die Rechnungen in Ref. [122] gut wiedergegeben werden, ist insbesondere die Vorhersagekraft der Bandstruktur-Ergebnisse eingeschränkt, da die Modell-Abschirmung [145] für das abgeschirmte Coulomb-Potential W in der GW -Approximation der Selbstenergie eingesetzt wurde. Auch konnte in Ref. [122] der Einfluss der Gitterpolarisation auf die elektronischen und optischen Eigenschaften nicht ausreichend geklärt werden.

Das Spektrum der zweiten Harmonischen wurde für LN bereits entweder durch einen approximativen-analytischen Ansatz [146] oder durch eine Unabhängige-Teilchen-Rechnung auf DFT-Basis [147] berechnet. Der Einfluss von Quasiteilcheneffekten auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften wurde unserem Wissen nach jedoch noch nicht untersucht.

Im ersten Teil dieses Kapitels wird es das Ziel sein die elektronischen und optischen Eigenschaften des stöchiometrischen LN zu berechnen und zu untersuchen. Dabei wird Wert auf eine hohe Präzision der Studie gelegt. Dies spiegelt sich u.a. in der Verwendung einer RPA-Abschirmung zur Berechnung der abgeschirmten Coulomb-Potentials in der Selbstenergie wieder (siehe Abschnitt 2.6.4 und Ref. [76]). Qualitativ hochwertiges lineares optisches Spektrum wird, wie bereits in Kapitel III angewendet und in Abschnitt 2.7 erläutert, mit Hilfe der BSE berechnet. Da *ab-initio* Berechnungen des SHG-Tensors bisher prinzipiell selten sind, wird das dafür geschriebene Programm Paket auch zur Berechnung der nichtlinearen optischen Eigenschaften anderer Halbleiter und Isolatoren, wie GaAs, AlAs und AlN (in der Wurtzit-Struktur), eingesetzt, um durch Vergleich mit entsprechenden Arbeiten [83, 148, 149] die Genauigkeit der Implementierung einschätzen zu können. Der SHG-Tensor für stöchiometrisches LN wird anschließend berechnet und studiert.

Während im ersten Teil folglich die grundlegenden Eigenschaften von stöchiometrischen LN (SLN) studiert werden, wird die Untersuchung im zweiten Abschnitt des Kapitels auf das kongruente LN (CLN) erweitert. Die meisten der oben genannten Anwendungen von LN verwenden kongruente Kristalle, die durch die Czochralski-Methode gezüchtet werden. Tatsächlich sind realistische LN-Kristalle in der Regel nicht stöchiometrisch sondern kongruent, oder mit anderen Worten: Li-defizitär. Wie sich zeigt, hängen viele physikalische Eigenschaften, wie die Curie-Temperatur, von der Existenz von Punkt-Defekten ab, die entweder mit einer Dotierung von LN oder mit dem Li-Defizit im Zusammenhang stehen [150]. Ebenfalls existieren Anzeichen, dass sich die optischen Eigenschaften von SLN und CLN merklich unterschiedlich sind [151, 152]. Die Simulation von CLN orientiert sich an zwei anerkannten Modellen, die Superzellen der Größe mehrerer hundert Atome erfordern. Die Tendenzen und Resultate werden in diesem Fall demnach auf Basis der DFT-Unabhängige-Teilchen-Approximation gewonnen.

Der dritte Teil dieses Kapitels wird sich mit Lithiumtantalat und LN-LT-Mischkristallen auseinandersetzen. Aufgrund des Isomorphismus' zwischen LN und LT zeigen die beiden Ferroelektrika eine Vielzahl ähnlicher Eigenschaften. Während LN in den vielen angesprochenen Anwendungen eingesetzt wird, wird LT als Ersatzmaterial für LN bei Applikationen verwendet, die geringere Wellenlängen erfordern. Das kürzlich aufgekommene starke Interesse an LN-LT-Mischkristallen ($\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$, LNT) hat als Ursache den Wunsch physikalische Eigenschaften durch Manipulation der Stöchiometrie zu regulieren. Obgleich LNT zu den einfachsten ferroelektrischen Mischkristallen gehört, zeigt es einige sonderliche Eigenschaften: beispielsweise verschwindet bei einer bestimmten Komposition die Eigenschaft der Doppelbrechung bei Zimmer-

temperatur. Unserem Wissen nach ist es eine einzigartige Eigenschaft eines Ferroelektrikums. Der Mischkristall ist infolgedessen elektrisch polar und trotzdem optisch isotrop [19, 153].

Während demnach das technologische Potential von LNT enorm ist und ungeachtet der bereits breiten Verwendung von LN und LT für verschiedene elektrooptische und akustooptische Balemente, sind Information zu den elektronischen und optischen Eigenschaften der Mischkristalle kaum vorhanden [154]. Die Schwierigkeit homogene Kristalle mit Hilfe traditioneller Wachstumsmethoden, wie das Czochralski-Verfahren, zu züchten ist ein möglicher Grund für die geringe Kenntnis der Materialparameter. Insbesondere erschwert dabei der große Abstand der flüssig-fest-Kurven im LN-LT-Phasendiagramm das Wachstum der Mischkristalle über die gesamte Kompositionsbreite hinweg [19, 155]. Nichtsdestotrotz konnten homogene LNT-Kristalle zuletzt angefertigt werden [19]. Das Ziel der dritten Teils wird es demnach sein, mit Hilfe von *ab-initio* Methoden zu einem besseren Verständnis der Materialeigenschaften von LN-LT-Mischkristallen beizutragen.

4.1 Lithiumniobat: Elektronische und optische Eigenschaften

Zur Simulation von ferroelektrischem stöchiometrischem LN wird von der Beschreibung durch die rhomboedrische Elementarzelle, die 10 Atome enthält, Gebrauch gemacht. Die Strukturdaten aus Ref. [122], die in hervorragender Übereinstimmung mit experimentellen Befunden stehen, bildeten die Basis zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften. Ein k -Punkt-Sampling der BZ von $6 \times 6 \times 6$ und ein PAW-Ebene-Wellen-Cutoff von 400 eV wurden verwendet. Als Austausch- und Korrelationsfunktional wurde das PW91-Funktional eingesetzt. Die Quasiteilchenenergien wurden nach der Methode von Shishkin und Kresse (Ref. [76] und Abschnitt 2.6.4) berechnet. 608 Elektronische Zustände wurden eingebunden um die Selbstenergie Σ in G_0W_0 -Näherung zu ermitteln.

Die elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte ist in Abb. 4.1 gezeigt. Diese wurde mit Hilfe der DFT und im Rahmen der GWA berechnet. Aus den Rechnungen geht hervor, dass LN ein indirekter Halbleiter ist, wobei das VBM leicht seitlich des Γ -Punktes liegt. Allerdings zeigt die Abb. 4.1 auch, dass die Banddispersion des obersten Valenzbandes sehr klein ist, sodass der Unterschied zwischen der direkten und indirekten Bandlücke weniger als 0.1 eV beträgt. Der Wert 3.39 eV der direkten Bandlücke am Γ -Punkt ist auf DFT-Level in Übereinstimmung mit vorangegangen Rechnungen [122, 138, 143], die sich auf dem selben Approximationslevel befinden. Beim Vergleich des aktuellen G_0W_0 -Wertes von 5.42 eV mit den Resultaten früherer Arbeiten ist Nachfolgendes zu beachten. Die Autoren von Ref. [122] verwendeten eine Modell-Abschirmung um die abgeschirmte Wechselwirkung zu beschreiben. Obgleich dies die Genauigkeit der Rechnungen beeinflusst, ermöglicht es teilweise auch einen Zugang um den Einfluss der Gitterpolarisation auf die Quasiteilchenenergien zu prüfen [156]. Abhängig davon, ob man annimmt, dass die Gitterpolarisation die Abschirmung beeinflusst oder nicht, wurde in Ref. [122] eine Bandlücke von ca. 6.5 eV und 5.4 eV vorhergesagt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten G_0W_0 -Rechnungen berücksichtigen Gitterpolarisationseffekte nicht, sodass das aktuelle Ergebnis mit dem Wert 6.5 eV aus der Arbeit [122] verglichen werden sollte. Die Abweichung von ca. 1 eV deutet an, dass die Abschirmung in dem hier stark-ionischen Material nicht ausreichend durch die Modell-Abschirmfunktion beschrieben wird.

Auf der anderen Seite führen *GW*-Rechnungen mit Hilfe der *full-potential linearized augmented plane-wave*-Methode (*FLAPW*-Methode) auf eine Bandlücke von 4.7 eV [123]. Der große Unterschied von 0.7 eV ist in diesem Fall überraschend. Neben dem Einfluss der verschiedenen eingesetzten Pseudo-Potential-Methoden ist eine mögliche Ursache für diese Abweichung auch das geringere k -Punkt-Sampling der BZ in Ref. [123]: bei der Berechnung der G_0W_0 -Eigenenergien von Thierfelder *et al.* wurde ein $2 \times 2 \times 2$ -Sampling der BZ verwendet. Demungeachtet, wie später gezeigt wird, geht aus dem Vergleich der gemessenen und berechneten

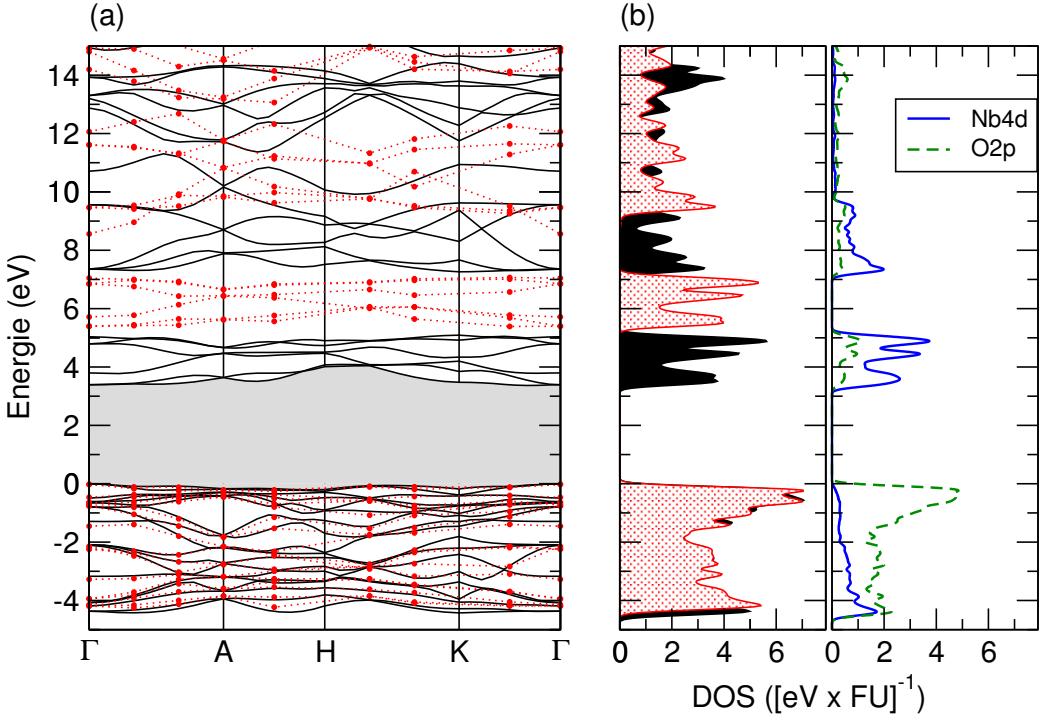


Abbildung 4.1: (a) Elektronische Bandstruktur (die Notation der Hochsymmetrie-Punkte ist in Ref. [122] erläutert) und (b) elektronische Zustandsdichte (DOS) [in 1/eV pro Formeleinheit Lithiumniobat (FU)] von stöchiometrischem ferroelektrischem LN berechnet mit Hilfe DFT-PW91 (schwarze Linien und Bereiche) und G_0W_0 -Störungstheorie (rote Punkte und gepunktete Bereiche). Gepunktete rote Linien verbessern die Darstellung. Der Bereich der Bandlücke ist grau hinterlegt. In (b) sind auch Nb4d- und O2p-Beiträge im Rahmen der DFT-PW91-Rechnung eingezeichnet.

optischen Daten hervor, dass der aktuelle Wert von 5.4 eV dicht beim tatsächlichen Wert der Bandlücke liegen muss.

Auf Grundlage der Bandstrukturen, die in Abb. 4.1 dargestellt sind, wurden Berechnungen des linearen optischen Spektrums vollzogen. Konvergenzuntersuchungen hinsichtlich des k -Punkt-Samplings zeigen, dass das Spektrum mit einem Sampling von $6 \times 6 \times 6$ konvergiert ist (vgl. Abb. 4.2). In Abb. 4.3 ist die dielektrische Funktion von ferroelektrischem LN auf den drei Approximationsstufen IPA (DFT), IQA (GWA) und BSE(-TDA) gezeigt. Zur Berechnung des BSE-Spektrums wurde eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_{\infty} = 6.13$ eingesetzt. Das Spektrum, ermittelt im Rahmen der Unabhängige-Teilchen-Näherung, stimmt schätzungsweise mit früheren Resultaten auf dem gleichen Level der Theorie überein [143, 144]. Im IPA-Spektrum befinden sich zwei wesentliche Absorptionsstrukturen bei ca. 5 eV bzw. 8 eV, die von O2p- und Nb4d-Übergängen bzw. drei Bändern, die am Γ -Punkt bei 7.4 eV liegen, stammen [vgl. Abb. 4.1(b) und Ref. [122]]. Die Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten in der Bandstruktur (IQA) resultiert in einer fast konstanten Blau-Verschiebung des Spektrums in Höhe von ca. 2 eV. Die Elektron-Loch-Wechselwirkung, die durch die Lösung der BSE angerechnet wird, modifiziert einigermaßen die Kurvenform. Die erste Absorptionsstruktur tritt deutlicher hervor und das gesamte Spektrum ist verglichen mit dem IQA-Spektrum um ca. 1 eV rotverschoben. Die niedrigergetische Absorptionsstruktur befindet sich nun bei jeweils 5.5 eV und 5.6 eV für ϵ_{\perp} und ϵ_{\parallel} . Auch die Intensität der ehemals breiten (≈ 2 eV) hochenergetischen Absorptionsstruktur wird korrigiert, sodass die Struktur zu einem Peak bei ca. 9.3 eV (für ϵ_{\perp} und ϵ_{\parallel}) komprimiert wird. Basierend auf dem orbitalen Charakter der elektronischen Zustände, die zu den beiden hauptsächlichen Absorptionsstrukturen beitragen [vgl. Abb. 4.1(b)], ist es wahrscheinlich, dass die starke Lokalisation der Zustände zu den starken exzitonischen Effekten führt. Da allerdings

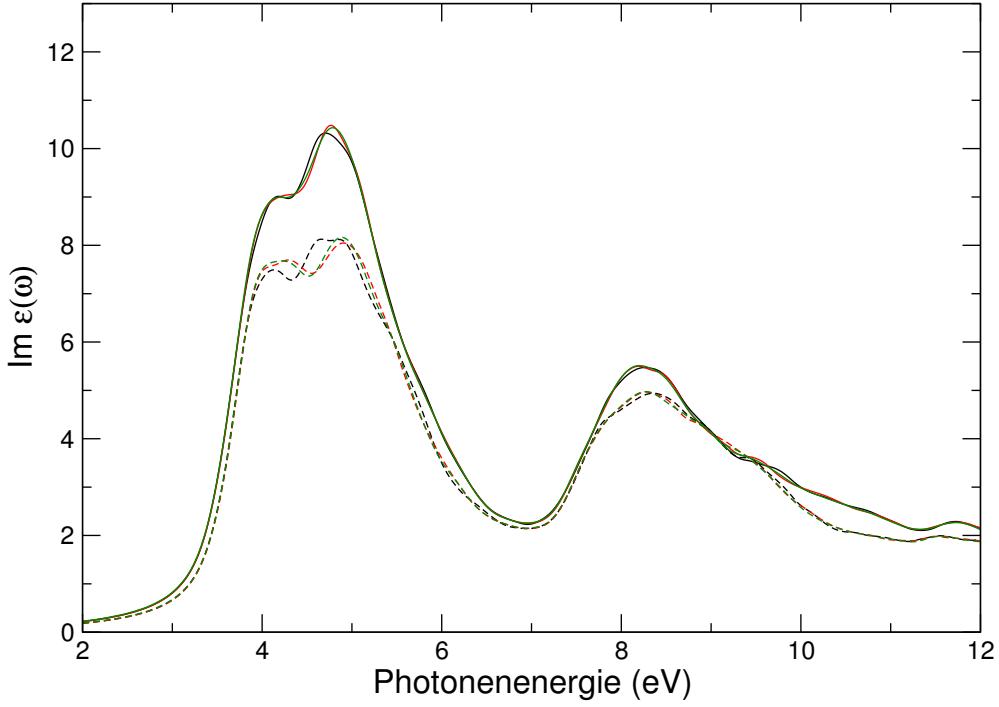


Abbildung 4.2: Imaginärteil der dielektrischen Funktion für die ordentliche (senkrecht zur c-Achse, ϵ_{\perp} , durchgezogene Linien) und außerordentliche (parallel zu c-Achse, ϵ_{\parallel} , gepunktete Linien) Polarisationsrichtung von stöchiometrischem ferroelektrischem LN berechnet im Rahmen der Unabhängige-Teilchen-Approximation (IPA) unter Verwendung eines $6 \times 6 \times 6$ - (schwarz), $8 \times 8 \times 8$ - (rot) und $10 \times 10 \times 10$ -k-Punktsamplings. Eine Verbreiterung von $\eta = 0.15$ eV wurde verwendet.

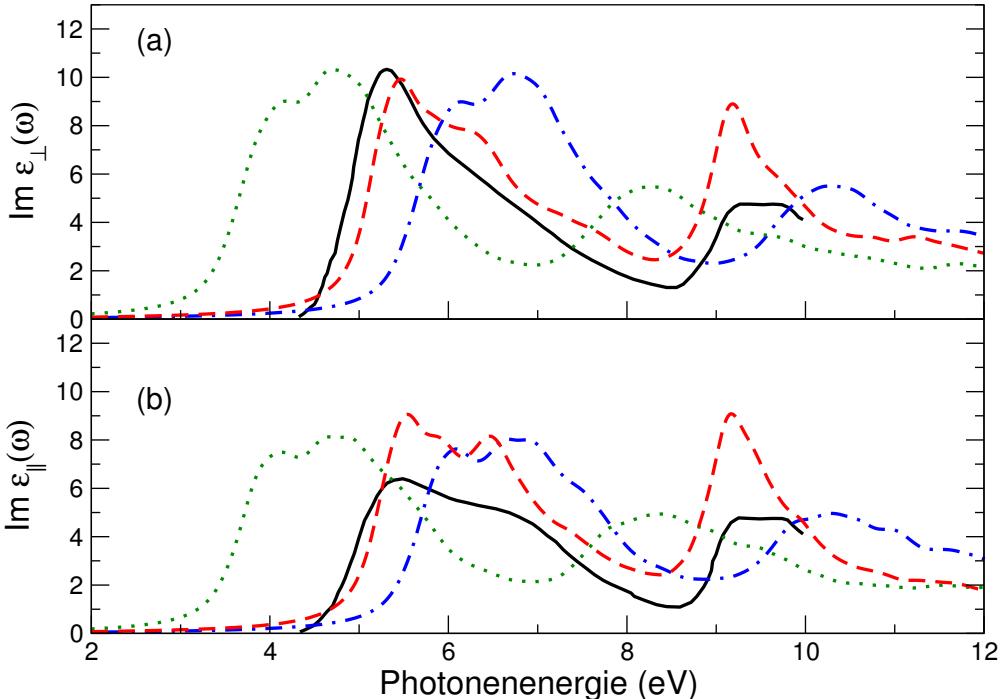


Abbildung 4.3: Imaginärteil der dielektrischen Funktion für (a) die ordentliche (ϵ_{\perp}) und (b) außerordentliche (ϵ_{\parallel}) Polarisationsrichtung von stöchiometrischem ferroelektrischem LN berechnet im Rahmen der Unabhängige-Teilchen-Approximation (IPA, gepunktete Linien), Unabhängige-Quasiteilchen-Approximation (IQA, gemischte Linien) und der BSE (gestrichelte Linien) im Vergleich zu gemessenen Spektren[126] (durchgezogene Linien).

keine Diagonalisierung der BSE-Matrix durchgeführt wurde, kann der Ursprung der entsprechenden exzitonischen Eigenzustände nicht vollständig geklärt werden.

Der Vergleich der berechneten Spektren mit experimentellen Daten für kongruentes LN, in denen Absorptionsstrukturen bei 5.3 – 6.0 eV und 9.2 – 10.0 eV gesichtet werden können [vgl. Refs. [125, 126] und Abb. 4.3], zeigt, dass die Berücksichtigung von Selbstenergie- und exzitonischen Effekten wesentlich die theoretische Beschreibung der optischen Eigenschaften verbessert. Dies betrifft sowohl die energetische Lage als auch die Kurvenform der Absorptionsstrukturen. Dementsprechend wird auch die experimentelle Beobachtung hinsichtlich der größeren Breite der ersten Absorptionsbande in ϵ_{\parallel} verglichen mit ϵ_{\perp} erst in den Rechnungen wiedergefunden, welche die gesamten Vielteilcheneffekte berücksichtigen. Beim Vergleich der Absorptionskanten der berechneten und der gemessenen Spektren stellt sich eine Blauverschiebung von ca. 0.2 eV im BSE-Spektrum heraus. Die Kurvenform der aktuellen Rechnungen stimmt besser mit dem Experiment überein als die Resultate aus Ref. [122]. Dies kann auf die bessere Beschreibung der Selbstenergieeffekte in der GW-Rechnung zurückgeführt werden. Die nichtsdestoweniger vorhandenen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment können auf die nachfolgenden drei Punkte zurückgeführt werden. (i) Das Einbinden von Gitterpolarisationseffekten, die hier vernachlässigt wurden, sollte zu einer Rotverschiebung der Absorptionsstrukturen in der berechneten dielektrischen Funktion führen [122]. Die aktuellen Befunde weisen demnach darauf hin, dass die Gitterpolarisation in gewissem Maße die Ein- und Zweiteilchenzustände in ferroelektrischem LN beeinflusst. (ii) Die numerische Auswertung von Vielteilchentechniken ist verbunden mit intrinsischen Unsicherheiten genau in der Größenordnung der vorliegenden Abweichungen. (iii) Wie später in Abschnitt 4.2 im Zusammenhang mit kongruentem LN diskutiert wird, hat auch die Nicht-Stöchiometrie in den experimentellen Proben Einfluss auf die optischen Eigenschaften.

Um die grundsätzlichen Eigenschaften nichtlinearer Spektren zu untersuchen wurde das dafür entwickelte Programm-Paket zunächst auf die binären Halbleiter GaAs, AlAs und AlN (in der Wurtzit-Struktur, AlN-wz) angewendet. Konvergenztests für GaAs zeigen dabei, dass in den Fällen kleiner Elementarzellen (und demnach großer BZ's) das Spektrum erst für hohe k -Punktsätze konvergiert ist [vgl. Abb. 4.4]. Die Abhängigkeit vom Cutoff bzgl. der eingebundenen Zustände ist in diesem Fall gering. Abb. 4.4(c) zeigt auch, dass im Gegensatz zum linearen Spektrum eine Anwendung des Scissors-Operators mit einer Intensitätsreduktion verbunden ist. Letzteres kann auch aus Gl. (2.153) abgelesen werden. Der Vergleich des aktuellen SHG-Spektrums von GaAs mit den Resultaten von Leitsmann *et al.* [83] zeigt eine Überschätzung der Intensität um den Faktor zwei¹ [vgl. Abb. 4.5(a)]. Die Kurvenform stimmt dagegen sehr gut überein. Ähnliches gilt auch für die Ergebnisse hinsichtlich des nichtlinearen Spektrums von AlAs. Die Gegenüberstellung der Resultate von Luppi *et al.* [148] und des hier berechneten Spektrum ist in Abb. 4.5(b) dargestellt und verdeutlicht die gute Übereinstimmung der Kurvenform, obgleich das aktuelle Spektrum die Intensität der SHG-Daten aus Ref. [148] um einen Faktor 1.4 überschätzt. Die Rechnungen für AlN-wz zeigen ebenfalls eine Überschätzung der Intensität verglichen mit den Resultaten von Gavrilenko *et al.* [149] [vgl. Abb. 4.5(c)]. In der Summe zeigt sich demnach eine gute Übereinstimmung der Kurvenform der SHG-Spektren verglichen mit anderen Arbeiten, wenngleich hinsichtlich der Intensität eine Überschätzung vorliegt. Die Ursache für die Intensitätsüberschätzung kann hier nicht aufgeklärt werden. Einerseits besteht die Möglichkeit, dass unterschiedliche Konventionen hinsichtlich $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ verwendet werden (die sich exakt um einen Faktor zwei unterscheiden). Andererseits kann ein gewisser Intensitätsunterschied auch beim Vergleich von Spektren basierend auf PAW- und FLAPW-Pseudo-Potentialen, wie in Ref. [149] verwendet, erwartet werden. Nichtsdestotrotz legen die Vergleiche klar, dass mit dem Programm-Paket zuverlässige SHG-Spektren der studierten Fer-

¹Im Gegensatz dazu sind die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen von Chang *et al.* [157]

roelektrika vorausgesagt werden können.

LN besitzt aufgrund der Punktgruppensymmetrie $3m$ (C_{3v}) vier unabhängige nichtverschwindende SHG-Koeffizienten $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$, die namentlich lauten: $\alpha\beta\gamma = 211 = -222 = 112$, $223 = 131$, $311 = 322$ und 333 . Üblicherweise fasst man diese jeweils zu den Doppelindizes $21 = -22 = 16$, $24 = 15$, $31 = 32$ und 33 zusammen. Die Konvergenztests für die vier Koeffizienten zeigen eine schwache Abhängigkeit vom k -Punktsatz: ähnlich wie beim linearen Spektrum ist das SHG-Spektrum mit $6 \times 6 \times 6$ k -Punkten bereits konvergiert (vgl. Abb. 4.6). Die Abhängigkeit von der Anzahl der eingebundenen Zustände ist dagegen komplizierter. Während die Rechnungen für Cutoffs von ca. 25 eV für die unbesetzten Zustände im Wesentlichen konvergiert sind, weisen die Spektren Oszillationen unter Einbindung von Valenzbandzuständen verschiedener energetischer Regionen auf. Wie die Abb. 4.7 und 4.8 zeigen, gilt dies insbesondere für die 31- und 33-Komponente des SHG-Tensors bei Einschluss der energetisch niedrigen O2s- und Nb4p-Zustände (bei -16 eV und -30.5 eV, siehe auch Abb. 4.11). Übergänge zwischen Nb4p- und Nb4d-Orbitalen verursachen für diese Komponenten sichtbare Modifikationen der Intensität des nichtlinearen Spektrums. Für eine gute Konvergenz der 21- und 24-Komponente reicht dagegen nur die Berücksichtigung der O2p/Nb4d- und O2s-Zustände (d.h. der Ausschluss der Nb4p-Zustände ist akzeptabel). Untersucht wurde auch der Einfluss energetisch niedriger Nb4s-Orbitale (bei -51 eV) auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften, wobei keine Wirkung festgestellt werden konnte. Die Abhängigkeit der Intensität des SHG-Spektrums von der Anzahl der berücksichtigten Bänder steht im Einklang mit den Befunden anderer Arbeiten [158, 159]. Allgemein wurde auch gefunden, dass der wesentliche Beitrag zum SHG-Spektrum aus den Dreiband-Beiträgen stammt. Die Zweiband-Beiträge sind demnach vernachlässigbar klein.

In Abb. 4.9 ist die 333-Komponente des SHG-Tensors von ferroelektrischem LN dargestellt. Berechnet wurde das Spektrum im Rahmen der IPA sowie der IQA (und unter Ausschluss von O2s- und Nb4p-Valenzbändern). Gezeigt ist der Real- und Imaginärteil sowie der Absolutbetrag von $\chi_{333}^{(2)}$ bis 6 eV. Auf IPA-Niveau weisen die Berechnungen zwei Hauptmerkmale zwischen 1.5 – 3.0 eV sowie 3.8 – 4.4 eV auf. Erwartungsgemäß verursacht die Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten in der Bandstruktur (IQA) eine Blauverschiebung des Spektrums. Entsprechend Gl. (2.153) und den Untersuchungen zu den binären Halbleitern weicht das Ausmaß der Verschiebung jedoch von der Größe der Bandlücken-Korrektur ab und wird begleitet durch eine Intensitätsminderung. Ins Detail gehend beträgt die Blauverschiebung ca. 1 eV. Experimentelle Messungen ergeben Absolutwerte für die 333-Komponente zwischen 0.2 – 0.4 Å/V für Photonenergien von ca. 1 eV [160]. Aus der Betrachtung dieser Daten geht hervor, dass die Rechnungen im Rahmen der IPA die experimentellen Resultate überschätzen, während die IQA-Ergebnisse (ohne Einbindung von O2s- und Nb4p-Valenzzuständen) in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment erweist hier allerdings als schwierig, da experimentelle Datenpunkte nur für fundamentale Wellenlängen vorhanden sind. Weiterhin ist, wie in Abschnitt 4.2 gezeigt wird, der Einfluss der Nicht-Stöchiometrie zu beachten. Auch exzitonische Effekte, die hier vernachlässigt wurden, können einen wesentlichen Beitrag zum nichtlinearen Spektrum liefern [148].

Den Abschnitt zusammenfassend, zeigt die *ab-initio* Studie der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften von ferroelektrischem stöchiometrischem LN, dass insbesondere die dielektrische Funktion ermittelt unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung, der Lokalfeld- und der Selbstenergieeffekte in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten steht. Die Selbstenergieeffekte verursachen eine Bandlücken-Vergrößerung von ca. 2 eV verglichen mit Einteilchenrechnungen, die auch im linearen Spektrum sichtbar wird. Hinzu kommen exzitonische Bindungsenergien in Höhe von 1 eV, die zu einer Rotverschiebung des Spektrums führen. Die leichte Überschätzung der Absorptionskante kann entweder auf die Auswirkung der Gitterpolarisation auf Ein- und Zweiteilchenzustände oder den Einfluss der modifizierten Stöchiometrie in den experimentellen Proben zurückgeführt werden. Im Spektrum der Zweiten

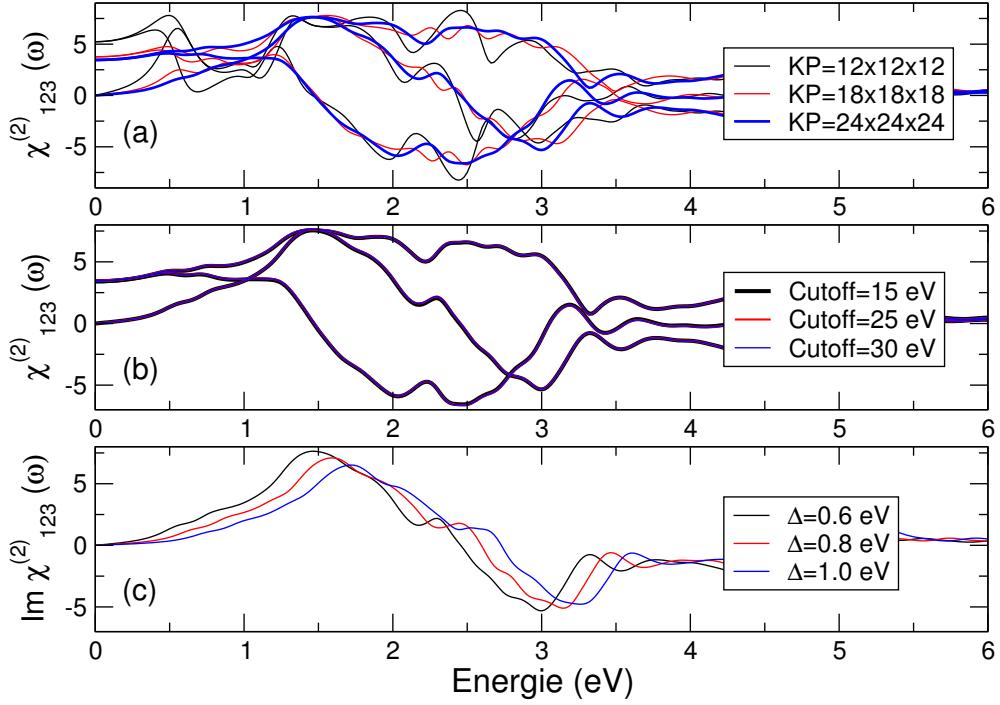


Abbildung 4.4: Konvergenzverhalten des SHG-Spektrums von GaAs. Dargestellt sind $\Re\chi_{123}^{(2)}(\omega)$, $\Im\chi_{123}^{(2)}(\omega)$ und $|\chi_{123}^{(2)}(\omega)|$ für verschiedene k -Punktsätze (a), Cutoff-Energien (b) und auch Scissors-Shifts Δ (c).

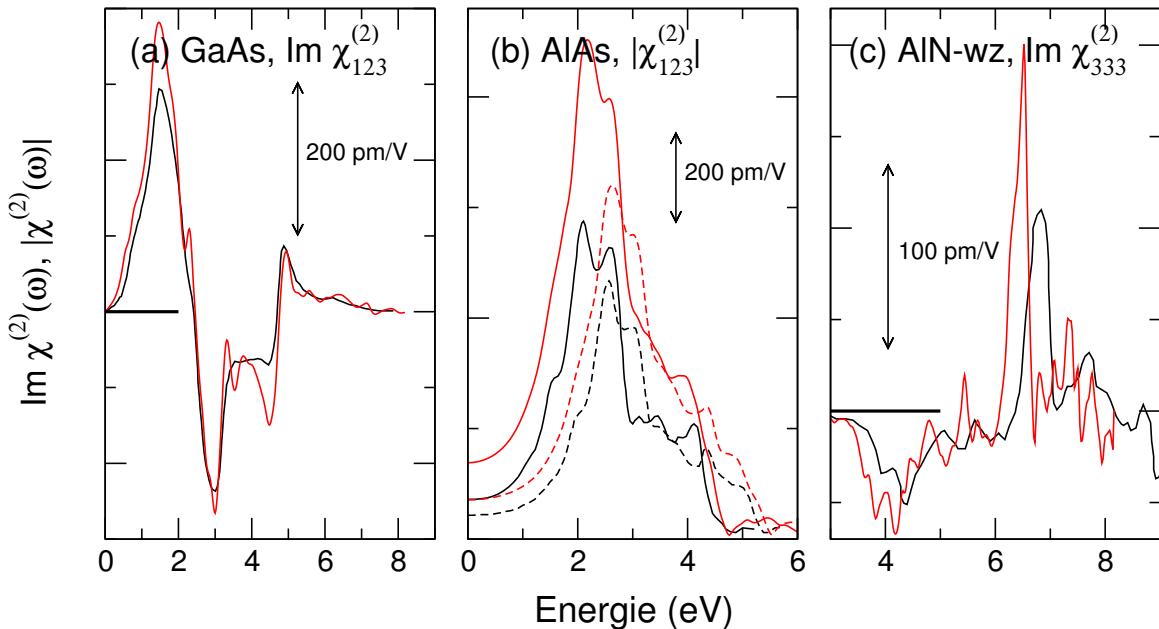


Abbildung 4.5: Vergleich der berechneten SHG-Spektren (rote Linien) für die binären Halbleiter (a) GaAs, (b) AlAs und (c) AlN (in der Wurtzit-Struktur) mit den Resultaten der Arbeiten [83, 148, 149] (schwarze Linien). Im Fall von (a) und (c) ist $\frac{1}{2}\Im\chi^{(2)}$ den Resultaten von Refs. [83] und [149] gegenübergestellt. Für AlAs (b) ist $|\chi^{(2)}|$ dargestellt. Die gestrichelten Kurven stellen Resultate unter Verwendung eines Scissors-Shifts von $\Delta = 0.9$ eV dar.

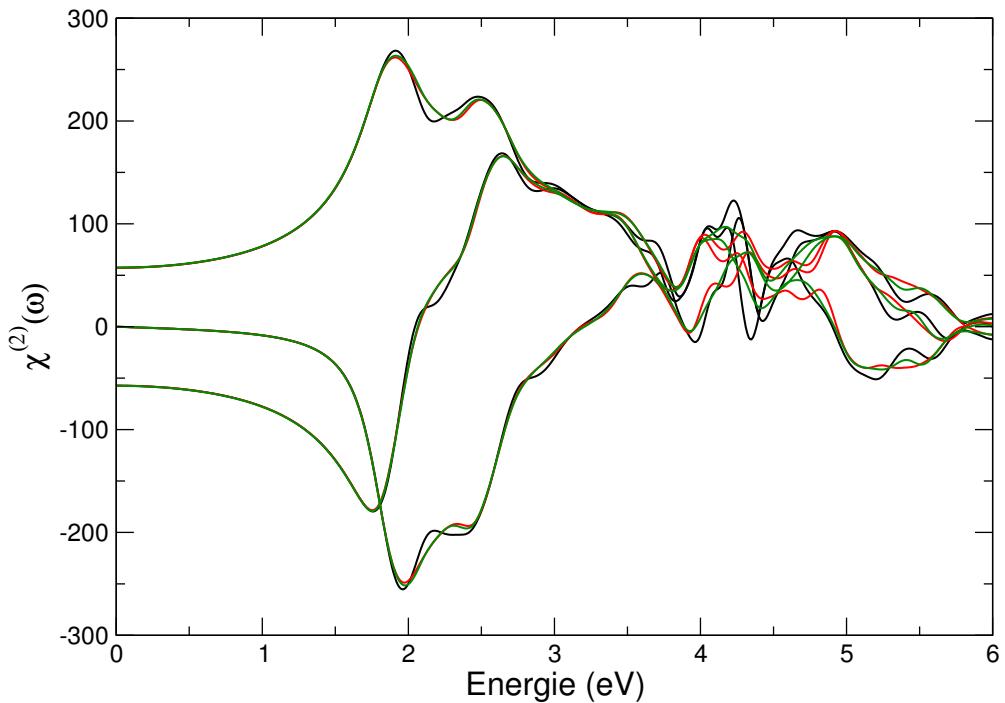


Abbildung 4.6: Konvergenzverhalten des SHG-Spektrums von stöchiometrischem ferroelektrischem LN in Bezug auf den verwendeten k -Punktsatz. Schwarze, rote und grüne Kurven geben Rechnungen von $\chi_{333}^{(2)}$ mit $6 \times 6 \times 6$, $8 \times 8 \times 8$ und $10 \times 10 \times 10$ k -Punkten wieder.

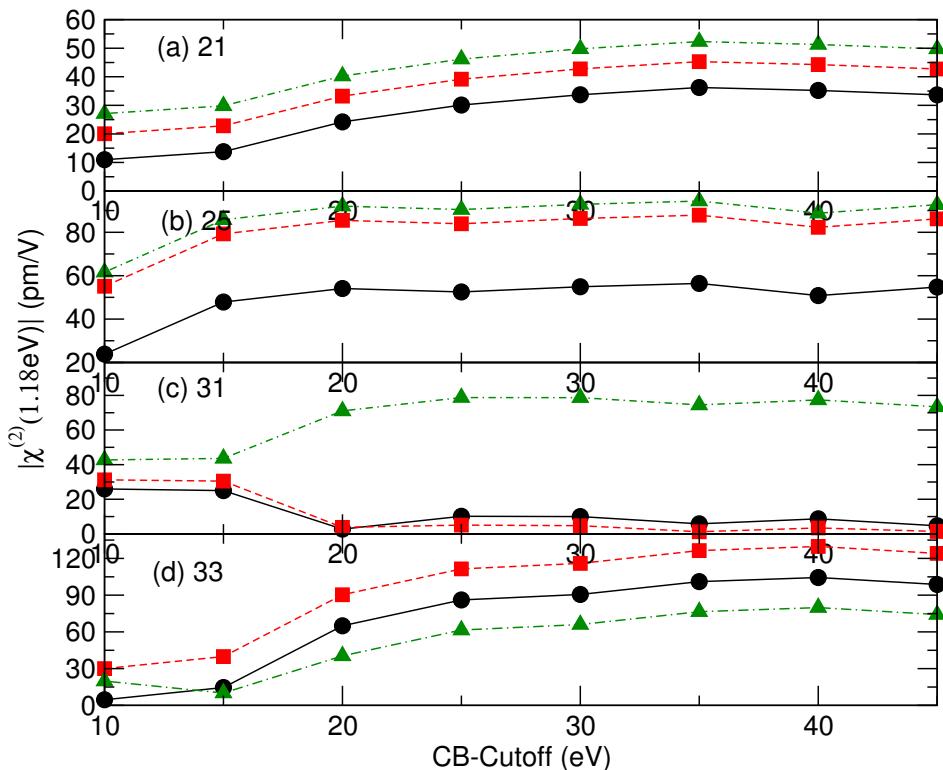


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Intensität der vier Komponenten (a) 21, (b) 24, (c) 31 und (d) 33 des SHG-Tensors $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(1.18\text{eV})$ von stöchiometrischem ferroelektrischem LN vom Leitungsband-Cutoff (CB-Cutoff) und Valenzband-Cutoff. Bei der Untersuchung des Einflusses des Valenzband-Cutoffs wurden schrittweise O2p- (schwarze durchgezogene Linien), O2s- (rote gestrichelte Linien) und Nb4p-Zustände (grüne gemischte Linien) in den Rechnungen berücksichtigt.

Harmonischen befinden sich die Hauptkennzeichen oberhalb von 1.5 eV. Auch in Fall des SHG-Tensors wurde eine Verbesserung der Übereinstimmung der Rechnungen mit experimentellen Daten bei Einbeziehen von Selbstenergieeffekten festgestellt.

4.2 Einfluss modifizierter Stöchiometrie auf die optische Response: Kongruentes Lithiumniobat

Kongruentes LN (CLN) ist bekannt dafür, stark Lithium-defizitär zu sein. Das übliche $[Li]/[Nb]$ -Verhältnis beträgt 0.94 [161]. Prinzipiell lässt sich eine Struktur mit diesem Verhältnis durch eine $2 \times 2 \times 2$ -Wiederholung der rhomboedrischen Elementarzelle von SLN [siehe Abb. 4.10(a)] konstruieren. Die Superzelle würde insgesamt 79 Atome enthalten, was 16 Formeleinheiten $LiNbO_3$ entspricht, wobei ein Lithium-Atom entfernt wurde. Mit diesem Ansatz gelangt man zu einem $[Li]/[Nb]$ -Verhältnis von 0.9375. Allerdings erfordert die Simulation von CLN noch die Betrachtungen zusätzlicher Nebenbedingungen, die durch experimentelle Befunde aufgestellt wurden. Verschiedene experimentelle Studien [162, 163] haben das Vorhandensein von Sauerstoff-Vakanzen V_O ausgeschlossen, die das Kennzeichen vieler Oxide sind, und stattdessen die Präsenz großer Mengen an Nb_{Li}^{+4} Antisite-Defekten aufgedeckt [164] [vgl. Abb. 4.10(b)]. Der entsprechende Ladungsüberschuss kann auf unterschiedliche Art und Weise entweder durch Nb- oder Li-Vakanzen ausgeglichen werden. Genau genommen können im Rahmen eines auf Nb-Vakanzen bezogenen Modells, dem sog. *Nb site vacancy model*, vier V_{Nb}^{-1} Vakanzen fünf Nb_{Li}^{+4} Antisite-Defekte kompensieren. Ähnlich verhält es sich mit dem sog. *Li site vacancy model*. In diesem auf Li-Vakanzen bezogenen Modell wird ein Nb_{Li}^{+4} Antisite-Defekt durch vier V_{Li}^{-1} Vakanzen kompensiert. Heutzutage ist insbesondere das *Li site vacancy model*, das im Folgenden mit CLN(Li) bezeichnet wird, weitgehend akzeptiert und wird verwendet um die Materialeigenschaften von LN zu interpretieren. Übereinstimmend mit diesem Modell wird CLN durch ungeladene Superzellen mit 360 Atomen simuliert. Die Konstruktion wird ermöglicht durch die Verwendung einer $3 \times 3 \times 4$ -Fortsetzung der primitiven Elementarzelle von LN. Die Superzelle enthält ein Nb_{Li}^{+4} Antisite-Defekt und vier Li-Vakanzen V_{Li}^{-1} , sodass das $[Li]/[Nb]$ -Verhältnis 0.92 beträgt. Zum Vergleich wurden auch Rechnungen im Rahmen des *Nb site vacancy model* [im Folgenden abgekürzt mit CLN(Nb)] durchgeführt. Im diesem Fall wird eine Superzelle der gleichen Größe verwendet, die allerdings fünf Nb_{Li}^{+4} Antisite-Defekte und vier Nb-Vakanzen V_{Nb}^{-1} enthält. Das dazugehörige $[Li]/[Nb]$ -Verhältnis beträgt ebenfalls 0.92.

Um die strukturellen Eigenschaften von CLN mit hoher Genauigkeit zu bestimmen, wurde für die kleine BZ der 360-atomigen Superzelle ein $4 \times 4 \times 4$ - k -Punkt-Sampling gewählt. Durchgeführt wurde an dieser Stelle auch eine Relaxation der Positionen der Atome in der Nähe der Defekte. Zum berechnen der elektronischen und optischen Eigenschaften von CLN wurde dagegen ein $2 \times 2 \times 2$ -Gitter verwendet, da es näherungsweise dem $6 \times 6 \times 6$ -Sampling der BZ der Elementarzelle von SLN entspricht.

Wie bereits im vorangegangen Abschnitt 4.1 diskutiert, ist das BSE-Spektrum von SLN in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Messungen, in denen CLN-Proben studiert wurden. Jedoch konnten auch Unterschiede hinsichtlich quantitativer Details festgestellt werden. Dies betrifft zum einen die Verschiebung der Absorptionskante um 0.2 eV und zum anderen das Auftreten einer Peakstruktur bei ca. 5.5 eV im Spektrum von SLN. Letzteres tritt insbesondere in $\epsilon_{||}$ hervor und kann in den experimentellen Daten nicht beobachtet werden. Mehrere Gründe wurden in Abschnitt 4.1 angegeben, die diese Abweichungen verursachen können. U.a. wurde auch der Einfluss der modifizierten Stöchiometrie genannt. Im Folgenden wird an dieser Stelle angeknüpft und die optischen und elektronischen Eigenschaften von SLN und CLN verglichen um auf diese Weise zu einer Aufklärung der Unterschiede beizutragen. Die Absorptionsspektren von CLN(Li) und CLN(Nb) sind in Abb. 4.13 dargestellt. Auf IPA-Niveau sind diese mit dem Spektrum von SLN verglichen. Da die zur Simulation not-

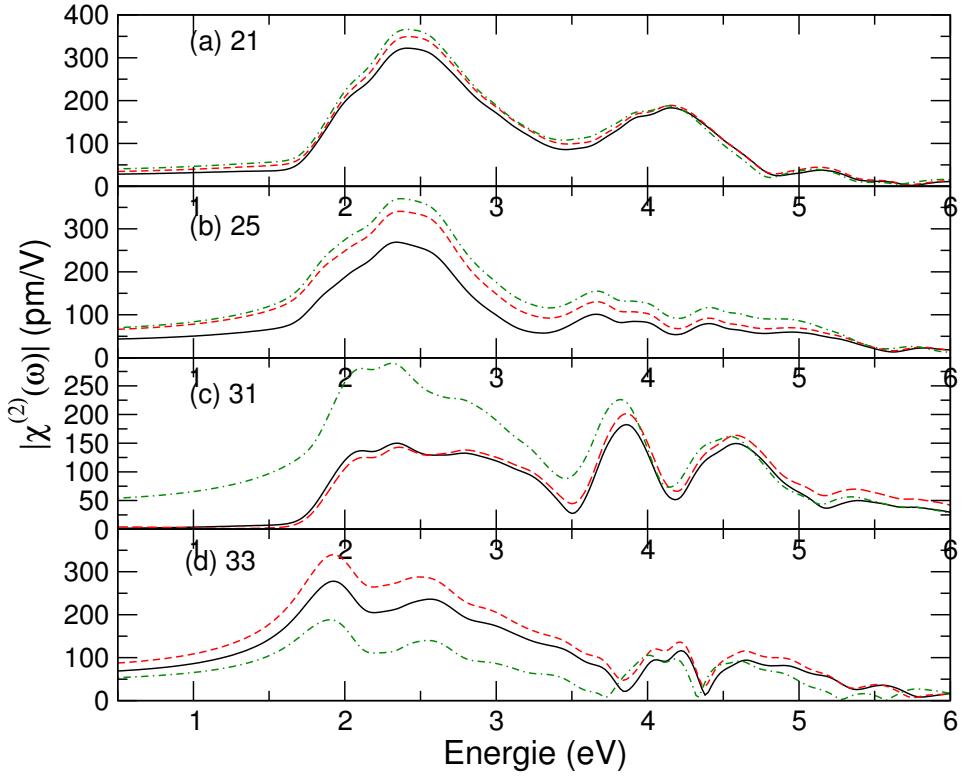


Abbildung 4.8: Absolutbetrag der Komponenten des SHG-Tensors $|\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}|$ von stöchiometrischem ferroelektrischem LN berechnet mit einem Leitungsband-Cutoff von 25 eV und unter schrittweiser Berücksichtigung der besetzten O2p- (schwarze durchgezogene Kurven), O2s- (rote gestrichelte Kurven) und Nb4p-Zustände (grüne gemischte Kurven).

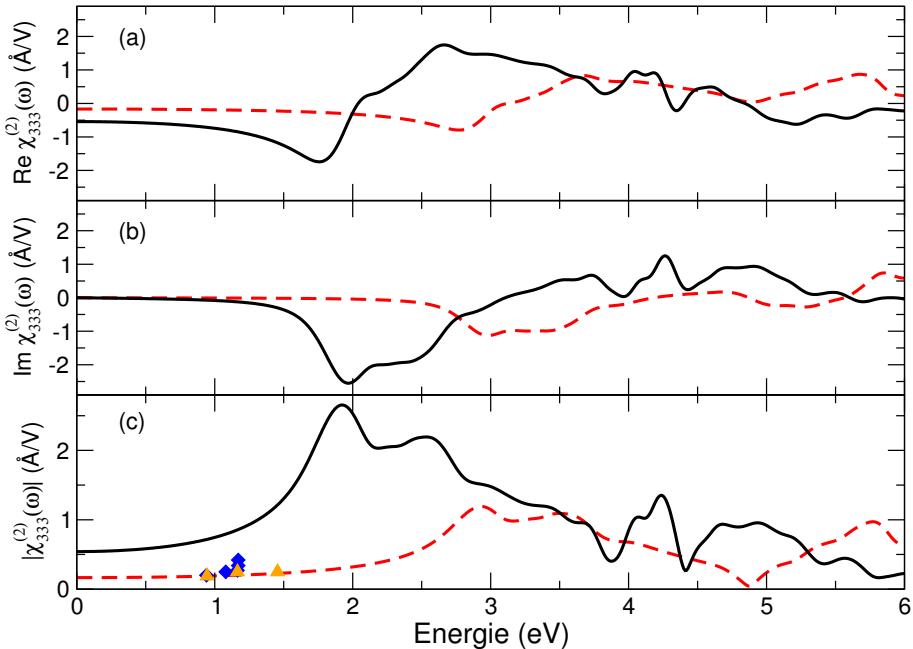


Abbildung 4.9: Realteil, Imaginärteil und Absolutbetrag der 333-Komponente des SHG-Tensors $\chi_{333}^{(2)}$ von stöchiometrischem ferroelektrischem LN berechnet im Rahmen der Unabhängige-Teilchen-Approximation (IPA, schwarze durchgezogene Kurven) und Unabhängige-Quasiteilchen-Approximation (IQA, rote gestrichelte Kurven). Rauten und Dreiecke kennzeichnen experimentelle Werte aus den Tabellen 2 und 4 in Ref. [160].

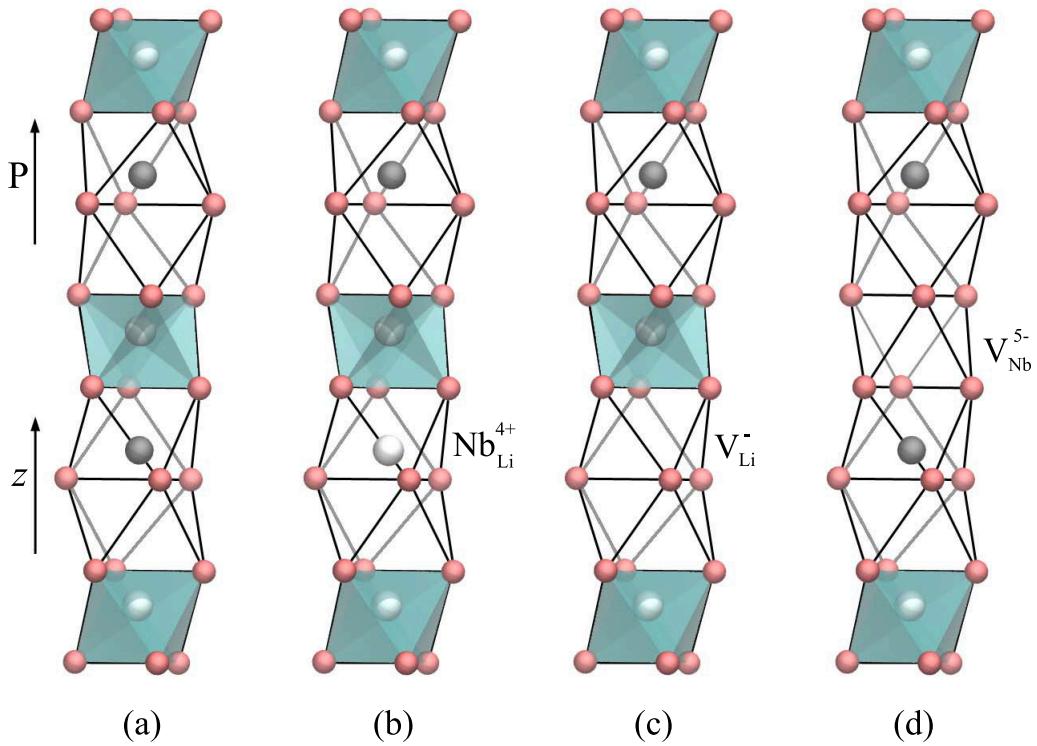


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung von stöchiometrischem ferroelektrischem LN [SLN, (a)] und den Defekten, die in den CLN-Modellen berücksichtigt werden: (b) $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ Antisite-Defekt, (c) Lithium-Vakanz V_{Li}^{-} und (d) Niob-Vakanz $\text{V}_{\text{Nb}}^{5-}$. Sauerstoff-, Lithium- und Niobatome sind als rote, schwarze und weiße Kugel dargestellt. Die Nb-Oktaeder sind grün unterlegt. Eingezeichnet sind die z-Achse und die Polarisationsrichtung.

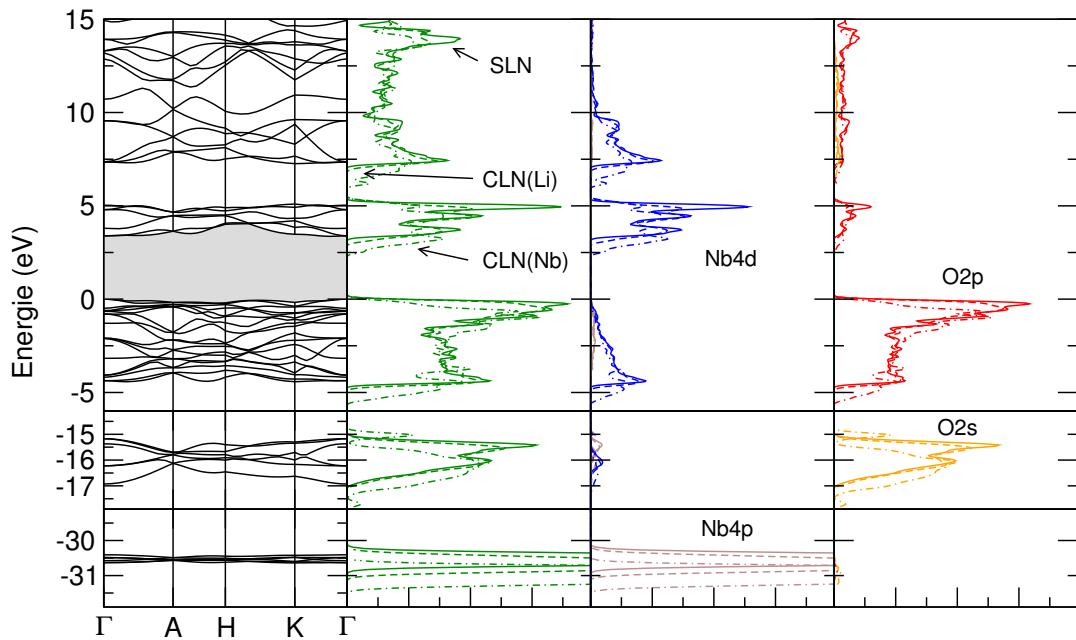
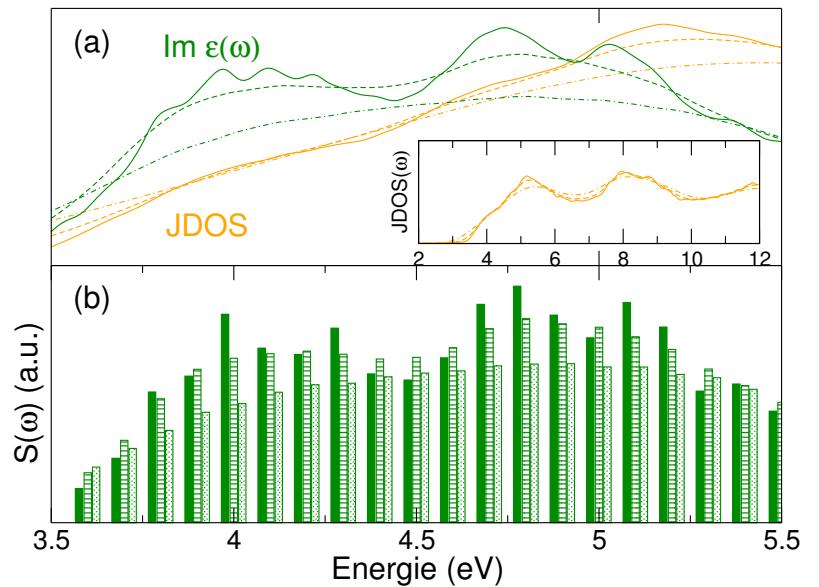


Abbildung 4.11: Elektronische Bandstruktur von SLN berechnet im Rahmen der DFT-PW91 zusammen mit den Zustandsdichten von SLN (durchgezogene Linien), CLN(Li) (gestrichelte Linien) und CLN(Nb) (gemischte Linien). Die Notation der k -Punkte folgt Ref. [122]. Auch die O_{2s}-, O_{2p}-, Nb_{4p}- und Nb_{4d}-projizierten Zustandsdichten sind eingezeichnet.

Abbildung 4.12: (a) Kombinierte Zustandsdichte (JDOS) im Vergleich zum Imaginärteil der Dielektrischen Funktion für SLN, CLN(Li) und CLN(Nb) (durchgezogene, gestrichelte und gemischte Linien) und (b) jeweilige Oszillatorenstärken gemäß Gl. (4.2) (ausgefüllte, gestrichelte und gepunktete Balken).



wendigen Superzellen 360 Atome enthalten, können (die Rechnungen und) Vergleiche nur auf IPA-Niveau durchgeführt werden. Die Abb. 4.13 macht deutlich, dass die Unterschiede im linearen optischen Spektrum von SLN und CLN(Li) gering sind. Etwas größer sind dagegen die Abweichungen im Fall von CLN(Nb). Unabhängig vom zu Grunde liegenden Modell werden folgende Tendenzen festgestellt: Die Absorptionskante in der dielektrischen Funktion von CLN ist, insbesondere für $\epsilon_{||}$, gegenüber SLN um 0.2 eV rotverschoben, und die Peakstruktur im ersten Absorptionsmaximum ist für CLN deutlich geglättet. Letzteres wird besonders für ϵ_{\perp} deutlich. Die Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die Abweichungen in der optischen Absorption zwischen dem berechneten SLN-Spektrum und den experimentellen Messungen basierend auf kongruenten Proben auf stöchiometrische Modifikationen zurückgeführt werden können. Oder mit anderen Worten gesagt: die quantitativen Details im LN-Spektrum werden durch die Verwendung von CLN-Modellen besser beschrieben. An dieser Stelle darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Unterschiede in der optischen Absorption zwischen SLN und CLN durch Vielteilcheneffekte ebenfalls beeinflusst werden und infolgedessen auf BSE-Level ein anderes Verhalten aufweisen können. Beispielsweise können hohe exzitonische Bindungsenergien von lokalisierten Defektzuständen die optische Rotverschiebung in CLN verglichen mit SLN weiter erhöhen [165].

Um die Glättung der Peakstruktur in ϵ_{\perp} und die leichte Rotverschiebung der Absorptionskante beim Übergang von stöchiometrischem zu kongruentem LN zu verstehen, wurde eine Analyse der kombinierten Zustandsdichte (*JDOS*)

$$D_J(\omega) := \sum_{nk, mk} \delta[\hbar\omega - (\epsilon_{mk} - \epsilon_{nk})] \quad (4.1)$$

sowie der Oszillatorenstärken

$$S(\omega) := \sum_{(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk}) \in [\omega, \omega + \Delta\omega]} \frac{|p_{cv}^x(\vec{k})|^2}{(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk})^2}, \text{ mit } \Delta\omega = 0.1 \text{ eV} \quad (4.2)$$

der für den Bereich 3.5 – 5.5 eV relevanten Übergänge unternommen. Wie die Abb. 4.12 zeigt, sind die JDOS' für SLN und CLN prinzipiell sehr ähnlich. Es kann jedoch auch eine Abnahme der Bandlücke und eine gleichmäßige Intensitätsreduktion oberhalb 4.5 eV für CLN beobachtet werden. Die um ca. 0.2 – 0.3 eV verkleinerte Bandlücke ist auch im Einklang mit den Ergebnissen der berechneten Zustandsdichten für CLN, die in Abb. 4.11 dargestellt sind. Die Feinstruktur des ersten Absorptionsmaximums wird allerdings eher durch die Oszillatorenstärken $S(\omega)$ als

durch die kombinierte Zustandsdichte erzeugt. Abb. 4.12(b) verdeutlicht, dass die Peakstruktur beim Übergang von SLN zu CLN durch reduzierte Impulsmatrixelemente zwischen O2p-Valenzband- und Nb4d-Leitungsbandzuständen verflacht bzw. verschwindet. Zusammengefasst wird demnach die Rotverschiebung der Absorptionskante durch Modifikationen in der Zustandsdichte verursacht, während sich die Glättung der Feinstruktur aus den Änderungen der Impulsmatrixelemente ableitet.

In Abb. 4.14 sind die 21-, 24-, 31- und 33-Komponenten des SHG-Tensors von CLN und SLN dargestellt. Das nichtlineare Spektrum von SLN im Rahmen der IQA ist ebenfalls eingetragen. Dabei wurde ein Scissors-Operator mit $\Delta = 2.03$ eV verwendet, der die *GW*-Bandlücke erzeugt. Eine gute Näherung für die zustandsabhängige Selbstenergiekorrektur liefert der Scissors-Operator, da sich die Banddispersion in LN beim Übergang von IPA zu GWA nur geringfügig ändert. Dies wird sowohl beim Betrachten der *GW*-Bandstruktur (vgl. Abb. 4.1) als auch der dielektrischen Funktion im Rahmen der GWA und mit einem Scissors-Shift deutlich. Man findet im Rahmen der IQA für alle vier Komponenten des SHG-Tensors von SLN eine Blauverschiebung von Strukturen im Spektrum und eine begleitende Intensitätsreduktion. Auch ist in Abb. 4.14 die Wirkung von Nb4p-Zuständen auf das gesamte Spektrum gezeigt. Insbesondere wird durch die Berücksichtigung der Nb4p-Zustände die Intensität 31- und 33-Komponenten beeinflusst (vgl. auch Abschnitt 4.1).

Mehrere experimentelle Datenpunkte sind in der Literatur [127, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 166, 167] angegeben. Die Daten sind durch verschiedene Symbole in Abb. 4.14 markiert. Auch Messungen von $|\chi^{(2)}(\omega)|$ sind eingeschlossen und werden verwendet um den Realteil von $\chi^{(2)}(\omega)$ zu repräsentieren, da der Imaginärteil in der entsprechenden Energierregion klein ist. Aus der Gegenüberstellung der Messwerte und der berechneten SLN-Daten auf IPA- und IQA-Niveau lässt sich schlussfolgern, dass, während die 33-Komponente im Rahmen der IQA die experimentelle Intensität gut trifft [vgl. auch Abschnitt 4.1 und Abb. 4.3], die 21-, 24- und 31-Komponente (unter Einbinden von Nb4p-Zuständen) die experimentell gemessenen Intensitäten überschätzen. Mit Bezug darauf, ist für CLN auf IPA-Niveau eine Verminderung des SHG-Signals zu beobachten. Dies kommt insbesondere für CLN(Nb) zum Vorschein. Auch ist für das auf Nb-Vakanzen bezogene Modell eine Glättung des nichtlinearen Spektrums festzustellen. Im Fall der 33-Komponente jedoch, findet man auch eine Verstärkung des SHG-Signals im Bereich von 1 – 2 eV. Wie bereits für das lineare Spektrum festgestellt, werden folglich quantitative Feinheiten im SHG-Spektrum auf IPA-Niveau durch die Verwendung der CLN-Modelle insgesamt besser charakterisiert.

Wiederum sei gesagt, dass beim Vergleich zwischen Theorie und Experiment einige Erschwernisse hinzunehmen sind. Zum einen befinden sich die experimentellen Datenpunkte bei ca. 1 eV klar im nichtresonanten Energierbereich (d.h. unterhalb Energie der halben Bandlücke) und sind zudem, wie im Fall der 21-, 24- und 31-Komponente, von geringer Größenordnung. Beispielsweise ist das SHG-Signal von GaAs in diesem Bereich zwei Größenordnungen höher. Zum anderen können Lokalfeldeffekte, wie von Luppi *et al.* [148] festgestellt, je nach Material und Energierbereich das SHG-Signal um bis zu 30% reduzieren. Von exzitonischen Effekten wird dagegen eine einheitliche aber spürbare Erhöhung der Intensität erwartet [83, 148].

In diesem Abschnitt wurde ein Anlauf unternommen die elektronischen und optischen Eigenschaften von kongruentem Lithiumniobat zu modellieren. Die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften berechnet für ein auf Li-Vakanzen bezogenes Modell (*Li site vacancy model*) sowie für ein auf Nb-Vakanzen bezogenes Modell (*das Nb site vacancy model*) beschreiben quantitative Feinheiten im LN-Spektrum besser als die entsprechenden Rechnungen für stöchiometrisches LN: Verglichen mit SLN-Ergebnissen, werden in den CLN-Simulationen eine rotverschobene Absorptionskante, eine Glättung von Peakstrukturen und ein verringertes SHG-Signal gefunden. Insbesondere gilt das für CLN(Nb). Nichtsdestotrotz werden weitere Untersuchungen notwendig sein um den Einfluss von Defekten und Kristallmängeln auf die op-

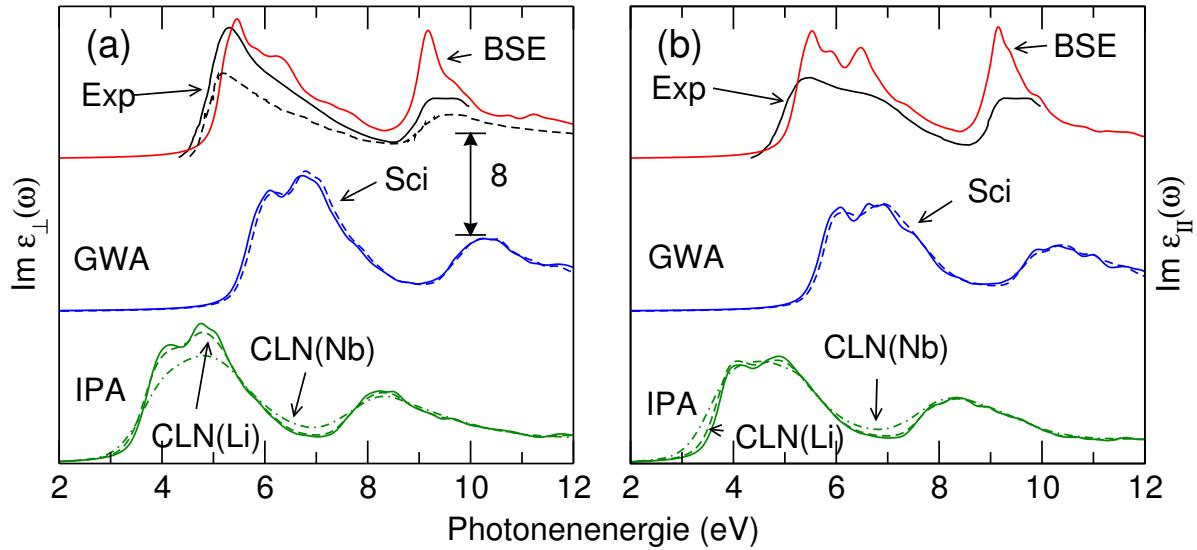


Abbildung 4.13: Imaginärteil der ordentlichen (a) und außerordentlichen (b) dielektrischen Funktion von SLN, CLN(Li) und CLN(Nb). Für SLN ist ähnlich wie in Abb. 4.3 die dielektrische Funktion unter Berücksichtigung von Selbstenergieeffekten (GWA) [oder mit einem Scissors-Shift (Sci)] sowie aus der Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) dargestellt. Für CLN sind die Resultate der Unabhängige-Teilchen-Näherungen (IPA) wiedergegeben. Experimentelle Daten aus den Refs. [126] und [125] (durchgezogene und gestrichelte Kurven) sind ebenfalls eingezeichnet.

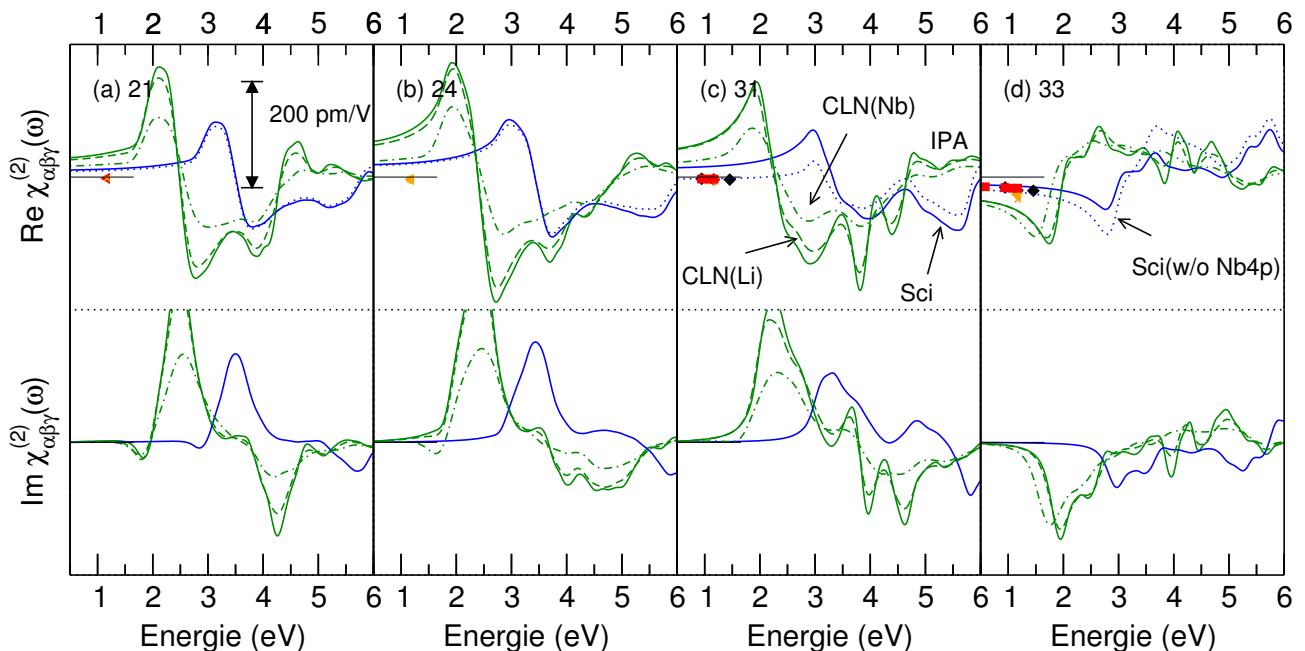


Abbildung 4.14: Komponenten des SHG-Tensors $\chi^{(2)}(\omega)$ von SLN und CLN, berechnet im Rahmen der Unabhängige-Teilchen-Näherung (IPA, grün) und unter Hinzunahme eines Scissors-Shifts (Sci, blau), verglichen mit experimentellen Werten aus den Refs. [127, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 166] (Rauten; Quadrate; Kreuze; +-Zeichen; nach links, rechts, unten, oben gerichtete Dreiecke; Sternzeichen). Die Notation der Achsen von LN orientiert sich an Ref. [167] und die Skalierung der experimentellen Werte wird in Ref. [129] erläutert. Sci(w/o Nb4p) bezeichnet Resultate, in denen Nb4p-Zustände aus den Berechnungen ausgeschlossen wurden.

tischen Eigenschaften von LN vollständig aufzuklären. Auf der einen Seite müssen eine Vielzahl von Defektkonfigurationen und Defektkomplexen [vgl. Ref. [168]] studiert werden. In diesem Zusammenhang kann die vorliegende Untersuchung weiter durch die Berücksichtigung von Cluster-Phänomenen [169] verfeinert werden, da momentan die Defekte auf zufällig ausgewählten Gitterplätzen platziert sind. Auf der anderen Seite wird erwartet, dass Vielteilcheneffekte, die bereits einen starken Einfluss auf die elektronischen und optischen Eigenschaften von SLN gezeigt haben, ebenfalls die CLN-Eigenschaften beeinflussen.

4.3 Elektronische und optische Eigenschaften von Lithiumniobat-Lithiumtantalat-Mischkristallen

Im gegenwärtigen Abschnitt werden die optischen und elektronischen Eigenschaften von Lithiumniobat-Lithiumtantalat-Mischkristallen (LNT) durch eine *ab-initio* Studie analysiert. Durch die Verwendung einer $1 \times 1 \times 2$ -Fortsetzung der primitiven Elementarzelle von LN, werden $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ -Mischkristalle mit den Kompositionen $x = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ und 1 realisiert. Die Superzellen enthalten folglich 20 Atome, unter denen sich 0 – 4 Nb- bzw. Ta-Atome befinden [vgl. Abb. 4.15]. Die Gleichgewichtsgitterkonstanten und -Positionen der Atome wurden ermittelt, indem die mit Hilfe von VASP berechneten Gesamtenergien an die Murnaghan-Zustandsgleichung [170] interpoliert wurden. Die Abb. 4.16 zeigt das Verhalten der Gesamtenergien in Abhängigkeit von Volumen. Ausführlich sind die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen in der Arbeit von Sanna *et al.* [171] diskutiert.

Wie bereits in den Abschnitten zuvor wurden für Rechnungen auf DFT-GGA-Basis das PW91-Funktional und ein Ebene-Wellen-Cutoff von 400 eV eingesetzt. Die BZ wurde mit $4 \times 4 \times 4$ - k -Punkten gerastert. Zur Berechnung der Selbstenergie Σ in *GW*-Approximation wurden 1404 Zustände (702 pro primitive LN/LT-Elementarzelle) eingebunden. Der Reflexionskoeffizient $n(\hbar\omega)$ zum Vergleich der berechneten Werte mit den experimentellen Daten von Wood *et al.* [153] wird aus der dielektrischen Funktion im Rahmen der BSE und unter Verwendung der *GW*-Eigenwerte mit Hilfe von

$$n(\hbar\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\Re \epsilon(\hbar\omega) + \sqrt{\Re \epsilon(\hbar\omega)^2 + \Im \epsilon(\hbar\omega)^2} \right]} \quad (4.3)$$

berechnet. Theoretische SHG-Daten werden auf IQA-Niveau präsentiert.

Rechnungen zu den vier Möglichkeiten eine Komposition von $x = \frac{1}{2}$ mit Hilfe der aktuellen Superzelle zu erzeugen wurden durchgeführt, um den Fehlerbalken der Simulationen, der durch den Einfluss lokaler stöchiometrischer Fluktuationen und Unordnung entsteht [172, 173], einzuschätzen zu können. Aus diesen Rechnungen lassen sich maximale Schwankungen von 0.1 eV für Bandlücken und 0.01 für die Doppelbrechung schlussfolgern.

Die Abb. 4.17 stellt die berechneten gemittelten Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_\infty \simeq \epsilon(\omega = 0)$ und PW91- sowie G_0W_0 -Bandlücken in Abhängigkeit von der Komposition x dar. Hinsichtlich der Bandlücken sind sowohl die Werte am Punkt Γ als auch die fundamentalen Bandlücken angegeben. Aus den berechneten Daten geht hervor, dass sich die Dielektrizitätskonstante linear mit der Komposition x verringert. Die beiden Randwerte für LN und LT lauten 6.01 und 5.33. Im Gegensatz dazu weisen die Bandlücken einen parabelförmigen Verlauf auf. Die fundamentale Bandlücke reicht von 5.41 eV für LN bis 5.65 eV für LT. Die *bowing*-Parameter² für die PW91- und G_0W_0 -Daten betragen jeweils -0.6 und -0.3. Unabhängig von der Komposition x der LNT-Mischkristalle hat das Berücksichtigen von Selbstenergieeffekten eine Bandlücken-Aufweitung von ca. 2 eV als Konsequenz. In diesem Zusammenhang sind die Bandstrukturen

²Zum Berechnen der *bowing*-Parameter c wurden die Daten aus Fig. 4.17 an die Gleichung $E_g(x) = a + bx + cx(1 - x)$ gefüttet.

Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der $1 \times 1 \times 2$ -Superzelle, die zur Simulation von $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ -Kristallen mit den Kompositionen $x = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 1$ verwendet wird. Weiße, graue, blaue und rote Kugeln kennzeichnen Lithium-, Niob-, Tantal- und Sauerstoffatome.

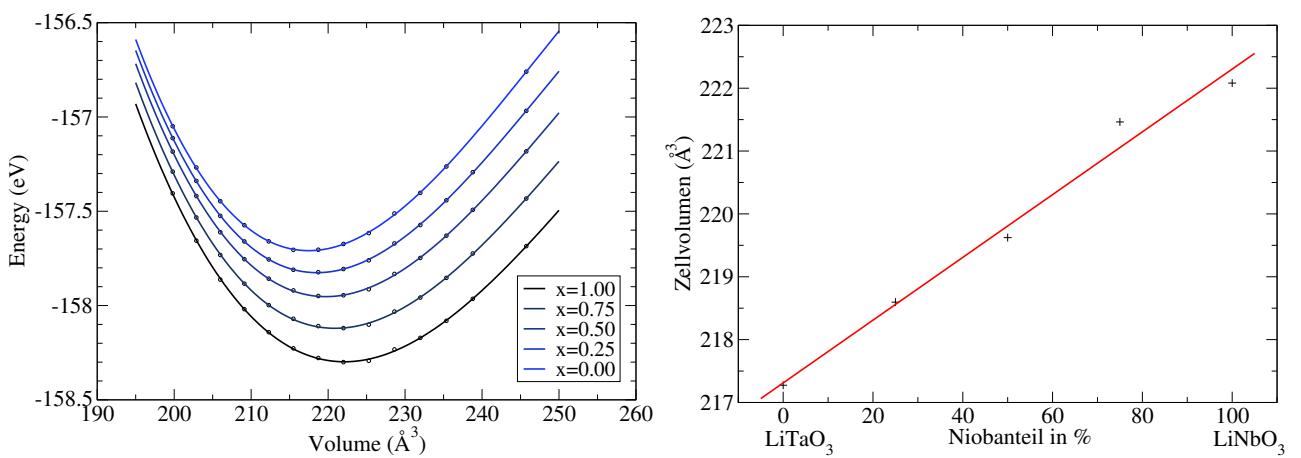
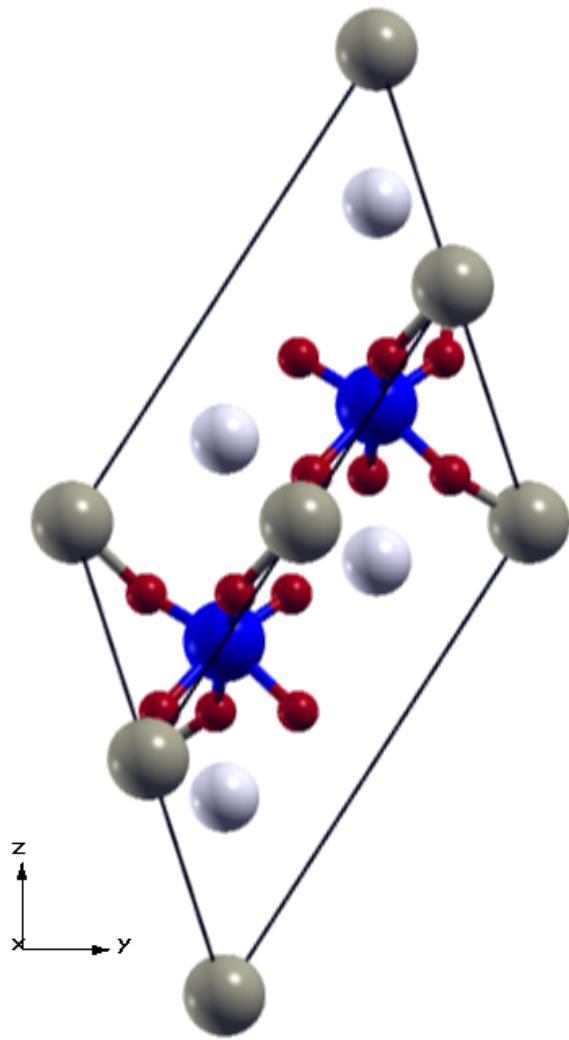


Abbildung 4.16: Gitterparameter von $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ -Kristallen: (a) Berechnung des Gleichgewichtsvolumens unter Verwendung der Murnaghan-Zustandsgleichung und (b) Abhangigkeit des Gleichgewichtsvolumens der $1 \times 1 \times 2$ -Superzelle von der Nb-Konzentration. In (b) wird ein nahezu linearer Verlauf festgestellt. Die Abbildungen wurden der Arbeit von Sanna und Schmidt [171] entnommen.

von LN und LT, berechnet auf DFT-Niveau und im Rahmen der *GW*-Approximation der Selbstanregung, in Abb. 4.18 dargestellt. Aufgrund des strukturellen Isomorphismus zwischen LN und LT sind die wesentlichen Merkmale der Energiebänder ähnlich, obgleich die Banddispersion der elektronischen Zustände von LT etwas ausgeprägter ist.

Die berechneten Daten für LN simuliert durch die $1 \times 1 \times 2$ -Superzelle zeigen leichte Abweichungen gegenüber den Resultaten aus Abschnitt 4.1. Erklärt ist dies insbesondere durch die unterschiedlichen Gitterparameter (siehe dazu Ref. [171]) und leichte Unterschiede in den numerischen Parametern. In Abschnitt 4.1 wurden auch Vergleiche zu verfügbaren Rechnungen und experimentellen Ergebnissen für LN diskutiert. Hinsichtlich LT zeigt eine vergleichbare *ab-initio* Studie [174] auf DFT-Niveau eine direkte Bandlücke von 3.49 eV, die in guter Übereinstimmung mit dem PW91-Wert von 3.72 eV steht. Allerdings wird in derselben Arbeit im Gegensatz zur aktuellen Studie eine kleinere LN-Bandlücke von 3.08 eV angegeben. Die ebenfalls bestimmten Dielektrizitätskonstanten ϵ_∞ von 6.68/6.58 und 4.94/4.88 für die ordentliche und außerordentliche Polarisationsrichtung von LN und LT weichen um max. 20% von den IPA-Ergebnissen ab (6.22/5.57 und 5.35/5.29, vgl. auch Fig. 4.17). Weitere theoretische Werte liefern die Arbeiten von Wang *et al.* [175] und Inbar *et al.* [176]. In Ref. [175] werden DFT-PBE- und *GW*-Bandlücken von 3.93 und 5.58 eV angeführt. Insbesondere der Wert berechnet mit Hilfe der Vielteilchen-Störungstheorie deckt sich mit dem aktuellen Ergebnis von 5.65 eV, obgleich die PBE-Ausgangsbandlücke etwas höher liegt. Die DFT-Studie von Inbar *et al.* liegt in Übereinstimmung mit der aktuellen Anordnung der Bandlücken von LN und LT. Werte von 3.1 eV und 4.1 eV für LN und LT werden angegeben.

Experimentell befinden sich die Bandlücken für LT in einem Bereich von 3.985 eV und 5.06 eV, wobei in den Refs. [177, 178, 179] Absorptionsmessungen als Grundlage zur Bestimmung dienten. Per Anregungsmessung wurden von Wiegel *et al.* [180] Bandlücken von 4.51 eV und 5.06 eV für LN und LT gemessen. Auch in den Messungen von Cabuk *et al.* [177] korrespondiert die Anordnung der Bandlücken, obgleich die Werte selbst mit 4.1 eV und 3.1 eV deutlich kleiner sind als die *GW*-Werte, mit den aktuellen Resultaten. Vergleichbare theoretische oder experimentelle Arbeiten bezüglich der elektronischen Eigenschaften von LNT-Mischkristallen wurden nicht gefunden.

Der Absorptionsindex $n(\hbar\omega)$ basierend auf der dielektrischen Funktion, die über die Lösung der BSE unter Verwendung der G_0W_0 -Eigenenergien ermittelt wurde, ist für LNT in Abb. 4.19 dargestellt. Das Spektrum wird dominiert durch zwei Merkmale zwischen 5 – 8 eV und 9 – 11 eV. Die Strukturen werden mit steigendem Tantal-Anteil blauverschoben. Dies ist hauptsächlich eine Folge der sich öffnenden Bandlücke. Die optische Doppelbrechung $\Delta n = n_e - n_o$, wobei n_e bzw. n_o den Absorptionsindex parallel bzw. senkrecht zur *c*-Richtung kennzeichnen, erweist sich als nahezu konstant für Photonenergien unterhalb 5 eV. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Komposition x ist für $\lambda = 632.8$ nm ($\hbar\omega = 1.96$ eV) in Abb. 4.20(a) gezeigt. Es wird ein nahezu linearer Verlauf festgestellt, wobei die Doppelbrechung ihr Vorzeichen mit steigendem Tantal-Anteil von negativ zu positiv ändert. Insbesondere ist der LNT-Mischkristall bei einem LN/LT-Verhältnis von 0.2/0.8 optisch isotrop. Die Gegenüberstellung der berechneten Daten mit den Messungen von Wood *et al.* [153], die bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung.

Letztendlich werden in Abb. 4.20(b) die nichtlinearen Koeffizienten $\chi_{333}^{(2)}$, $\chi_{311}^{(2)}$ und $\chi_{222}^{(2)}$, die im Rahmen der IQA ermittelt wurden, für die Wellenlänge $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ ($\hbar\omega = 1.17$ eV) mit semi-empirischen Resultaten von Xue *et al.* [154] verglichen. Für $\chi_{333}^{(2)}$ und $\chi_{222}^{(2)}$ zeigen die auf IQA-Basis berechneten Daten eine lineare Abnahme der (absoluten) Intensität mit steigendem Tantal-Anteil. Schwankungen der 311-Komponente für die verschiedenen Kompositionen x sind dagegen gering. In guter Übereinstimmung mit den Daten aus Ref. [153] sind insbesondere die Rechnungen zur 333- und 311-Komponente in denen Nb4p- bzw. Ta4p-Zustände ausgeschlossen wurden (vgl. dazu auch Abschnitt 4.1). Die 222-Komponente hingegen weicht, wie bereits in

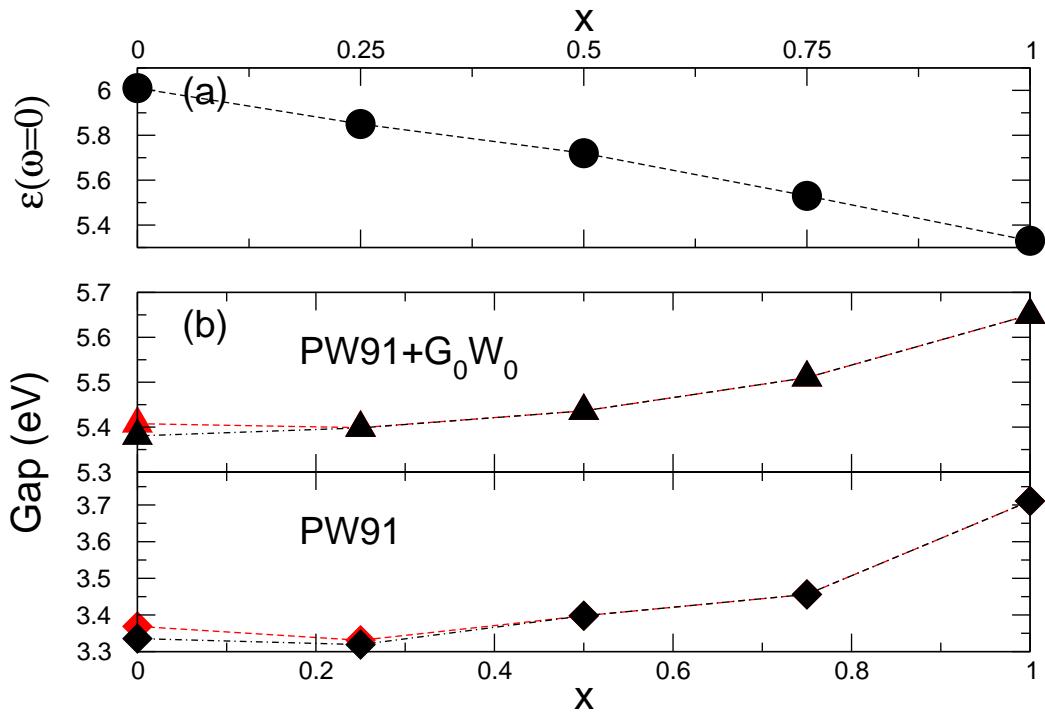


Abbildung 4.17: (a) Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{\infty} \simeq \epsilon(\omega = 0)$, ermittelt im Rahmen der Unabhängigen-Teilchen-Näherung (IPA), und (b) indirekte und direkte Bandlücken (am Γ -Punkt) berechnet mit Hilfe von DFT-PW91 und G₀W₀ (rote und schwarze Symbole) für LiNb_{1-x}Ta_xO₃-Kristalle.

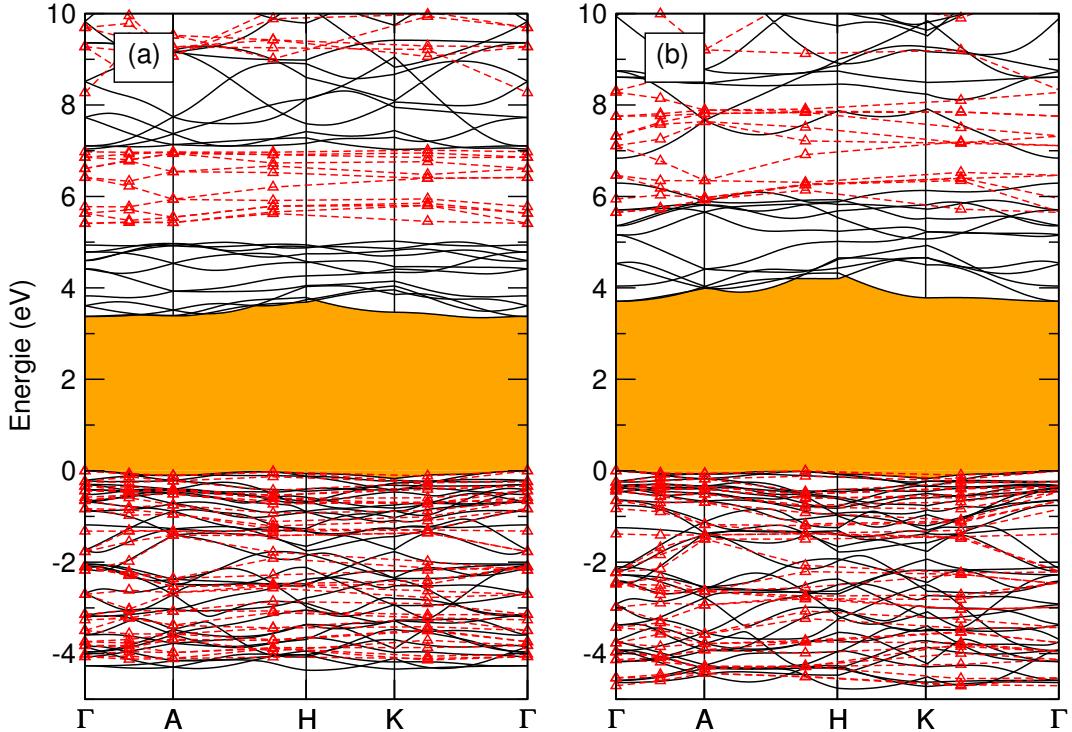


Abbildung 4.18: Elektronische Bandstruktur (die Notation der Hochsymmetrie-Punkte ist in Ref. [122] erläutert) von (a) LN und (b) LT berechnet mit Hilfe DFT-PW91 (schwarze Linien) und G₀W₀-Störungstheorie (rote Punkte). Gepunktete rote Linien verbessern die Darstellung. Der Bereich der Bandlücke ist orange hinterlegt.

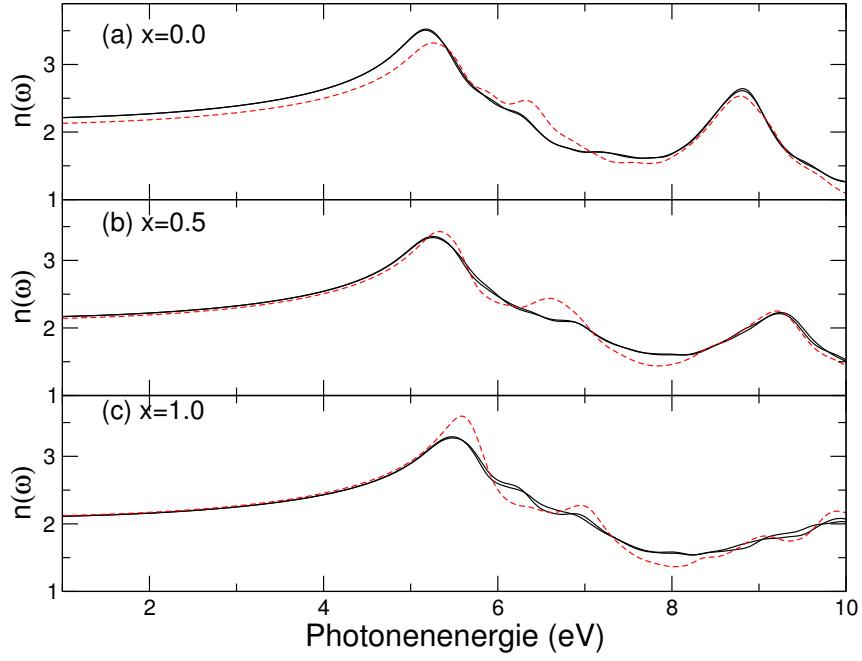


Abbildung 4.19: Absorptionsindex ermittelt gemäß Gl. (4.3) aus der dielektrischen Funktion, die durch die Lösung der BSE berechnet wurde, für $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ -Kristalle mit den Kompositionen $x = 0, \frac{1}{2}, 1$ für die ordentliche (durchgezogen schwarze Kurven) und außerordentliche (gestrichelte rote Kurven) Polarisationsrichtung.

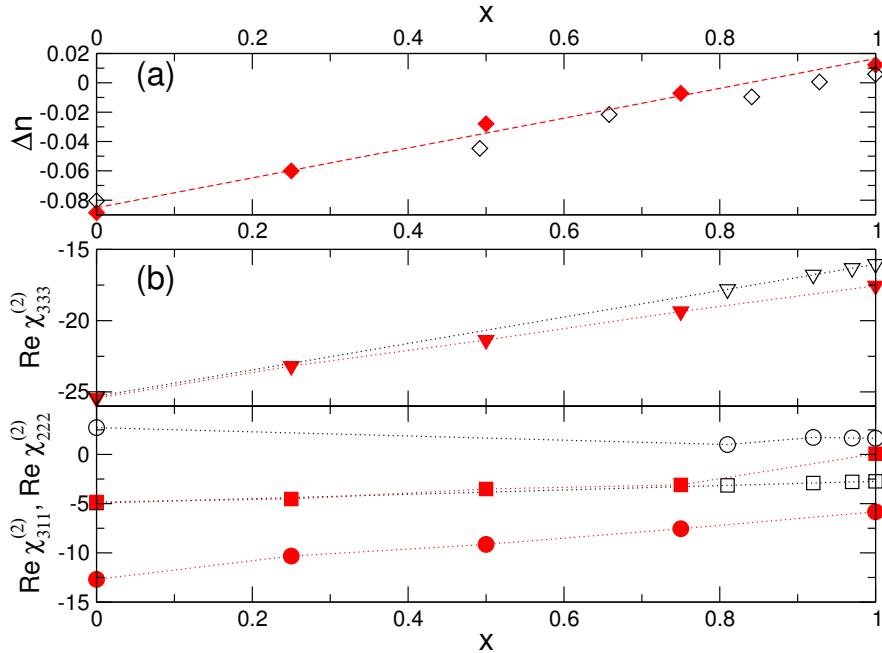


Abbildung 4.20: (a) Optische Doppelbrechung Δn (ausgefüllte Symbole) für $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ -Kristalle für eine Wellenlänge von $\lambda = 632.8\text{nm}$ (1.96 eV) im Vergleich zu experimentellen Werten von Wood *et al.* [153] (hohle Symbole). (b) Realteil der Komponenten $\chi_{333}^{(2)}$, $\chi_{311}^{(2)}$, $\chi_{222}^{(2)}$ des SHG-Tensors (in pm/V , ausgefüllte Dreiecke, Quadrate und Kreise) für eine Wellenlänge von $\lambda = 1.074\mu\text{m}$ (1.17 eV) verglichen mit Resultaten der semi-empirischen Rechnungen von Xue *et al.* [154] (hohle Symbole). Gepunktete Linien verbessern die Darstellung. Die SHG-Resultate wurden im Rahmen der Unabhängigen Quasiteilchen-Approximation (IQA) gewonnen, wobei Nb4p-Zustände ausgeschlossen wurden.

Abschnitt 4.2 beim Vergleich mit experimentellen Daten für LN festgestellt, sowohl hinsichtlich Intensität als auch Vorzeichen von den semi-empirischen Daten aus Ref. [153] ab.

Obgleich Erweiterungen zu den aktuellen Simulationen von LNT-Mischkristallen durch beispielsweise das Einsetzen von Cluster-Expansionsmethoden (*eng.: cluster expansion methods*) [172, 173] möglich sind, liefert die Studie nützliche Informationen um die Untersuchungen von LNT voranzutreiben. Insbesondere da bewährte Techniken zum Einsatz kamen, konnten zuverlässige Aussagen angegeben werden.

KAPITEL V

Zusammenfassung

Unter Einsatz von akkurate und zeitgemäßen *ab-initio* Methoden wurden die elektronischen und optischen Eigenschaften von Materialien zweier verschiedener Klassen untersucht. Im Allgemeinen, wurden schrittweise die geometrischen, elektronischen und optischen Eigenschaften von 2-Aminopyrimidin-Silber(I)-Halbleitern und Ferroelektrika unter Verwendung numerischer Hilfsmittel bestimmt. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) stellte die Grundlage zur Ermittlung von Bindungslängen und -winkel der Moleküle und Kristalle. Auch konnten anhand der DFT qualitative und richtungsweisende Merkmale hinsichtlich der Elektronik und Optik der Systeme gewonnen werden. Zur Durchführung von quantitativen Untersuchungen wurden, sofern dies die Systemgröße zuließ, das Quasiteilchen-Konzept sowie die Bethe-Salpeter-Gleichung eingesetzt. Vielteilcheneffekte, wie Selbstenergie- und exzitonische Effekte, die an dieser Stelle in Betracht gezogen werden, ließen auch einen geeigneten Vergleich der Rechnungen mit experimentellen Resultaten zu. Spezielle Fragestellungen hinsichtlich der beiden Materialklassen wurden zudem untersucht.

Im Rahmen des Studiums der 2-Aminopyrimidin-Silber(I)-Halbleiter wurden zunächst die Ausgangsmoleküle, hier als FAP, OFAP und NFAP bezeichnet, mit Hilfe der dargelegten Methoden analysiert. Es zeigte sich, dass die Moleküle fundamentale Bandlücken in Höhe von ca. 7 eV besitzen. Die tatsächliche optische Absorption beginnt aufgrund exzitonischer Effekte allerdings schon bei niedrigeren Energien. Die zusätzliche Berücksichtigung der DFT-Ergebnisse, ließ sogar den Schluss zu, dass sich Selbstenergieeffekte und exzitonische Effekte zu einem beträchtlichen Maß aufheben. Weitere Untersuchungen erlaubten auch eine Zuordnung von Strukturen in der optischen Absorption zu den speziellen Bausteinen der Moleküle. Im Ergebnis tragen die gemeinsamen Aminopyrimidin- und Phenylringe zu großem Teil zur optischen Absorption bei, sodass viele Analogien in den molekularen Spektren festgestellt wurden.

Die entsprechenden abgeleiteten 2-Aminopyrimidin-Silber(I)-Halbleiter zeigen den Studien zufolge hinsichtlich ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften sichtbare Abweichungen im Vergleich zu den molekularen Merkmalen. DFT-Untersuchungen zeigen eine um 1 eV reduzierte fundamentale Bandlücke. Der Bereich der fundamentalen Bandlücke ist zusätzlich durch die Präsenz der Silber-Liganden gekennzeichnet. Die scharfen Maxima in den molekularen Spektren sind durch die Selbstassemblierung verbreitert. Allerdings lassen sich den Rechnungen zufolge in der kristallinen optischen Absorption die molekularen Fingerabdrücke wiedererkennen.

Quantitative Vergleiche zwischen Theorie und Experiment konnten unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten durchgeführt werden. Da die *GW*-Approximation der Selbstenergie aufgrund der Systemgröße nicht eingesetzt werden konnte, wurde durch ein Hybridfunktional die Verbesserung der Beschreibung der elektronischen Eigenschaften erreicht. Zusammen mit der Lösung der BSE wurde eine gute Übereinstimmung der berechneten optischen Spektren mit experimentellen Messungen festgestellt. Die Studien hinsichtlich exzitonischer und Lokalfeldeffekte wurden an dieser Stelle intensiviert. Der Einfluss der häufig eingesetzten Tamm-Dancoff-Approximation (TDA) der BSE-Matrix war ein wichtiger Aspekt der Studien. Durch

ein spezielles Verfahren zur Darstellung und Auswertung der zugrunde liegenden BSE-Matrizen konnten qualitative Unterschiede zwischen den BSE-Matrizen von Systemen unterschiedlicher Bindungsarten festgestellt werden. Studiert wurden dafür neben den BSE-Matrizen der organischen Moleküle und Halbleiter auch die BSE-Matrix von kovalent-gebundenem Silizium. Es wurden Anzeichen gefunden, dass die unterschiedliche Wirkung der TDA in diesen Fällen auf die intrinsischen Eigenschaften der materialspezifischen Einteilchenwellenfunktionen zurückgeführt werden kann.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasste sich mit den linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der Ferroelektrika Lithiumniobat (LN) und Lithiumtantalat (LT) sowie LN-LT-Mischkristallen. Die in der Literatur oftmals diskutierte fundamentale Bandlücke von LN konnte bei 5.4 eV gefunden werden. Wesentlicher Beitrag zu diesem guten Ergebnis wird dem Einsatz einer gegenüber früheren LN-Studien verbesserten Abschirmung in der *GW*-Approximation der Selbstenergie zugerechnet. Festgestellt wurde auch, dass exzitonische Effekte die Absorptionskante um ca. 1 eV zu niedrigeren Energien verschieben. Die Rechnungen zeigten im Bereich der linearen optischen Eigenschaften für stöchiometrisches LN unter Berücksichtigung von Selbstenergie- und exzitonischen Effekten gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Spektren, obgleich auch abweichende Feinheiten festgestellt werden konnten. Ein ähnlicher Schluss ließ sich anhand der Studien hinsichtlich der nichtlinearen optischen Eigenschaften ziehen: das Inbetrachten von Selbstenergieeffekten erhöht die Qualität der Beschreibung und demnach die Übereinstimmung mit bisher vorhandenen einzelnen experimentellen Datenpunkten.

Die Studie wurde auf kongruentes Lithiumniobat (CLN) ausgedehnt. Eingesetzt wurden zur Simulation von CLN jeweils ein auf Li- sowie ein auf Nb-Vakanzen bezogenes Modell, das sog. *Li site vacancy model* sowie das *Nb site vacancy model*. Die Studien wurden aufgrund notwendig großer Superzellen auf dem Level der DFT bzw. einer Unabhängige-Teilchen-Approximation (IPA) durchgeführt. Im Rahmen der IPA zeigte sich, dass die in den Rechnungen verwendete modifizierte Stöchiometrie quantitative Feinheiten in den linearen und nichtlinearen optischen Spektren verbessert beschreibt. Die Ursache für die Abweichungen zwischen dem qualitativ hohen BSE-Spektrum von stöchiometrischem LN und den experimentell-ermittelten Spektren können demnach stöchiometrische Modifikationen in den experimentellen Proben sein.

Im Rahmen der Untersuchungen zu LN-LT-Mischkristallen wurden bei Variation des LN-Anteils Bandlücken in Höhe von 5.4 – 5.7 eV festgestellt. Aus der Studie der optischen Doppelbrechung ging hervor, dass bei einem LN/LT-Verhältnis von 1:4 der Mischkristall für einen ausgedehnten Frequenzbereich optisch isotrop ist. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen und theoretischen Befunden verschiedener Arbeitsgruppen.

ANHANG

ANHANG A

Fourier-Transformation

A.1 Ortsraum-Impulsraum Fourier-Transformation

Im Rahmen dieser Arbeit wird die wie folgt erklärte Fourier-Transformation für eine Funktion im Ortsraum $f(\vec{r})$ und Impulsraum $f(\vec{k})$ verwendet. Für eine auf \mathbb{R}^3 definierte Funktion $f(\vec{r})$, die zusätzlich die notwendigen Konvergenzeigenschaften aufweist, gilt:

$$f(\vec{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \text{ mit } f(\vec{k}) = \int d^3r f(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (\text{A.1})$$

$$\text{sodass } \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \delta(\vec{r}) \text{ und } \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} = (2\pi)^3 \delta(\vec{k}). \quad (\text{A.2})$$

Beim Vorliegen von periodischen Randbedingungen gilt:

$$f(\vec{r} + L_\alpha \vec{e}_\alpha) = f(\vec{r}), \text{ für } \alpha = x, y, z, \quad (\text{A.3})$$

wobei L_α die Kantenlänge des Quaders in Richtung α ist. Gln. (A.1) und (A.2) gehen in eine diskrete Fourier-Transformation über:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \text{ mit } \vec{k}_\alpha = \frac{2\pi n_\alpha}{L_\alpha}, n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ und} \quad (\text{A.4})$$

$$f(\vec{k}) = \int_V d^3r f(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (\text{A.5})$$

sowie

$$\int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} = V \delta_{\vec{k},0} \text{ und } \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \delta(\vec{r}), \quad (\text{A.6})$$

wobei $V = L_x L_y L_z$ das Volumen des Quaders ist.

Eine Funktion $f(\vec{r}, \vec{r}')$ heißt translationsinvariant, wenn der Funktionswert nur von der Differenz $(\vec{r} - \vec{r}')$ abhängt. Für die Fourier-Transformation folgt:

$$f(\vec{r}, \vec{r}') = f(\vec{r} - \vec{r}') = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} f(\vec{k}, \vec{k}') e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} e^{i(\vec{k}+\vec{k}')\cdot\vec{r}'} \quad (\text{A.7})$$

$$= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tilde{f}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \quad (\text{A.8})$$

Aus dem Vergleich von Gln. (A.7) und (A.8) geht hervor:

$$f(\vec{k}, \vec{k}') = (2\pi)^3 \delta(\vec{k} + \vec{k}') \tilde{f}(\vec{k}). \quad (\text{A.9})$$

A.2 Zeit-Frequenz Fourier-Transformation

Sei t eine Zeitkoordinate und $f(t)$ eine auf \mathbb{R} definierte Funktion, die zusätzlich die notwendigen Konvergenzeigenschaften aufweist, dann gilt:

$$f(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} f(\omega) e^{-i\omega t} \text{ und } f(\omega) = \int dt f(t) e^{i\omega t}, \quad (\text{A.10})$$

$$\text{sodass } \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} = \delta(t) \text{ und } \int dt e^{i\omega t} = 2\pi \delta(\omega). \quad (\text{A.11})$$

ANHANG B

Publikationen des Autors zum Thema

Einige der dargelegten Resultate sind bereits veröffentlicht:

- (i) A. Riefer, M. Rohrmüller, M. Landmann, S. Sanna, E. Rauls, N.J. Vollmers, R. Hölscher, M. Witte, Y. Li, U. Gerstmann, A. Schindlmayr, and W.G. Schmidt. Lithium niobate dielectric function and second-order polarizability tensor from massively parallel ab initio calculations. In Wolfgang E. Nagel, Dietmar H. Kröner, and Michael M. Resch, editors, *High Performance Computing in Science and Engineering '13*, pages 93–104. Springer International Publishing, 2013. ISBN 978-3-319-02164-5.
- (ii) A. Riefer, S. Sanna, A. Schindlmayr, and W. G. Schmidt. Optical response of stoichiometric and congruent lithium niobate from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 87:195208, May 2013.
- (iii) J. Eberhard, I. Stoll, R. Brockhinke, B. Neumann, H.-G. Stammle, A. Riefer, E. Rauls, W. G. Schmidt, and J. Mattay. Structural variety of 5-fluoroarene-2-aminopyrimidine in comparison to 2-aminopyrimidine silver(i) coordination polymers: progress report and overview. *CrystEngComm*, 15:4225–4248, 2013.
- (iv) S. Sanna, A. Riefer, S. Neufeld, W. G. Schmidt, G. Berth, M. Rüsing, A. Widhalm, and A. Zrenner. Vibrational fingerprints of LiNbO_3 - LiTaO_3 mixed crystals. *Ferroelectrics*, 447(1):63–68, 2013.
- (v) A. Riefer, S. Sanna, and W. G. Schmidt. $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ electronic structure and optical response from first-principles calculations. *Ferroelectrics*, 447(1):78–85, 2013.
- (vi) A. Riefer, S. Sanna, A.V. Gavrilenko, and W.G. Schmidt. Linear and nonlinear optical response of LiNbO_3 calculated from first principles. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 59(9):1929–1933, september 2012. ISSN 0885-3010.
- (vii) A. Riefer, S. Sanna, and W. G. Schmidt. Polarization-dependent methanol adsorption on lithium niobate z-cut surfaces. *Phys. Rev. B*, 86:125410, Sep 2012.
- (viii) A. Riefer, M. Rohrmüller, M. Landmann, S. Sanna, E. Rauls, U. Gerstmann, and W.G. Schmidt. Electronic and optical excitations of aminopyrimidine molecules from many-body perturbation theory. In Wolfgang E. Nagel, Dietmar H. Kröner, and Michael M. Resch, editors, *High Performance Computing in Science and Engineering '12*, pages 17–28. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-33373-6.

- (ix) A. Riefer, E. Rauls, W. G. Schmidt, J. Eberhard, I. Stoll, and J. Mattay. 2-aminopyrimidine-silver(i) based organic semiconductors: Electronic structure and optical response. *Phys. Rev. B*, 85:165202, Apr 2012.
- (x) W.G. Schmidt, E. Rauls, U. Gerstmann, S. Sanna, M. Landmann, M. Rohrmüller, A. Riefer, S. Wippermann, and S. Blankenburg. Copper substrate catalyzes tetraaza-peropyrene polymerization. In Wolfgang E. Nagel, Dietmar B. Kröner, and Michael M. Resch, editors, *High Performance Computing in Science and Engineering '11*, pages 47–56. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN 978-3-642-23868-0.
- (xi) W.G. Schmidt, E. Rauls, U. Gerstmann, S. Sanna, M. Landmann, M. Rohrmüller, A. Riefer, and S. Wippermann. Entropy and metal-insulator transition in atomic-scale wires: The case of In-Si(111)(4×1)/(8×2). In Wolfgang E. Nagel, Dietmar B. Kröner, and Michael M. Resch, editors, *High Performance Computing in Science and Engineering '11*, pages 131–139. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN 978-3-642-23868-0.
- (xii) A. Riefer, F. Fuchs, C. Rödl, A. Schleife, F. Bechstedt, and R. Goldhahn. Interplay of excitonic effects and van hove singularities in optical spectra: CaO and AlN polymorphs. *Phys. Rev. B*, 84:075218, Aug 2011.

LITERATURVERZEICHNIS

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Hans Kuzmany. *Festkörperspektroskopie, Eine Einführung*. Springer, 1989. ISBN 3-54051043-5.
- [2] G. Kirchhoff, R. Bunsen, M. Planck, and W. Ostwald. *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen: (1860)*. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Deutsch, 1996. ISBN 9783817130726. URL <http://books.google.de/books?id=bbIgAQAAIAAJ>.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [4] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [5] Die elektronische Wellenfunktion von Sauerstoff $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_8)$ hängt von $3 \times 8 = 24$ Koordinaten ab. Die Zerlegung (Diskretisierung) der jeweiligen Koordinate r_i^α in 10 Punkte führt zu insgesamt 10^{24} Einträgen, die zu speichern sind. Lässt man einen Speicherplatz von 1 Byte pro Eintrag zu, so beträgt der erforderliche Gesamtspeicher ca. 10^{15} GB.
- [6] M C Payne, M P Teter, D C Allan, T A Arias, and J D Joannopoulos. ITERATIVE MINIMIZATION TECHNIQUES FOR AB INITIO TOTAL-ENERGY CALCULATIONS - MOLECULAR-DYNAMICS AND CONJUGATE GRADIENTS. *Rev. Mod. Phys.*, 64: 1045, 1992.
- [7] X. G. Wen. *Quantum field theory of many-body systems from the origin of sound to an origin of light and electrons*. Oxford University Press, Oxford New York, 2004. ISBN 0198530943.
- [8] Partha Banerjee. *Principles of applied optics*. Aksen Associates Irwin, Pacific Palisades, CA Homewood, IL, 1991. ISBN 0256088608.
- [9] Y. R. Shen. *The principles of nonlinear optics*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2003. ISBN 0471430803.
- [10] Paul Butcher. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge University Press, Cambridge New York, 1990. ISBN 9780521424240.
- [11] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7:118–119, Aug 1961. doi: 10.1103/PhysRevLett.7.118. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.118>.
- [12] G Onida, L Reining, and A Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Rev. Mod. Phys.*, 74:601, 2002.
- [13] Stefan Albrecht, Lucia Reining, Rodolfo Del Sole, and Giovanni Onida. Ab Initio Calculation of Excitonic Effects in the Optical Spectra of Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 80(20):4510–4513, May 1998. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4510.

[14] Myrta Grüning, Andrea Marini, and Xavier Gonze. Exciton-Plasmon States in Nanoscale Materials: Breakdown of the Tamm-Danoff Approximation. *Nano Letters*, 9(8):2820–2824, 2009. doi: 10.1021/nl803717g. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl803717g>.

[15] Yuchen Ma, Michael Rohlfing, and Carla Molteni. Excited states of biological chromophores studied using many-body perturbation theory: Effects of resonant-antiresonant coupling and dynamical screening. *Phys. Rev. B*, 80(24):241405, Dec 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.80.241405.

[16] Claudia Ambrosch-Draxl, Dmitrii Nabok, Peter Puschnig, and Christian Meisenbichler. The role of polymorphism in organic thin films: oligoacenes investigated from first principles. *New Journal of Physics*, 11(12):125010, 2009. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=12/a=125010>.

[17] Ion Stoll, Ralf Brodbeck, Beate Neumann, Hans-Georg Stammle, and Jochen Mattay. Controlling the self assembly of arene functionalised 2-aminopyrimidines by arene-perfluoroarene interaction and by silver(I) complex formation. *Crys. Eng. Comm.*, 11(2):306, 2009.

[18] Ion Stoll, Regina Brockhinke, Andreas Brockhinke, Markus Boettcher, Thomas Koop, Hans-Georg Stammle, Beate Neumann, Andrea Niemeyer, Andreas Huetten, and Jochen Mattay. 2-Aminopyrimidine-Silyer(I) Based Hybrid Organic Polymers: Self-Assembly and Phase Transitions of a Novel Class of Electronic Materia. *Chem. Materials*, 22(16):4749, 2010.

[19] A. Bartasyte, A.M. Glazer, F. Wondre, D. Prabhakaran, P.A. Thomas, S. Huband, D.S. Keeble, and S. Margueron. Growth of $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solution crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 134(2–3):728 – 735, 2012. ISSN 0254-0584. doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.03.060. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058412003100>.

[20] R S Weis and T K Gaylord. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. *Appl. Phys. A*, 37(4):191–203, 1985.

[21] Henrik Bruus and Karsten Flensberg. *Many body quantum theory in condensed matter physics*. Oxford Univ. Press, Oxford, 2009. ISBN 978-0-19-856633-5.

[22] R. Oppenheimer M. Born. Zur Quantentheorie der Moleküle. *Annales der Physik*, 389:457–484, 1927. doi: 10.1002/andp.19273892002. URL <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.

[23] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer, 1990.

[24] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 7. Viel-Teilchen-Theorie*. Springer, Berlin, DE, 2003. ISBN 3-540-24117-5.

[25] Gerald D. Mahan. *Many-Particle Physics*. Plenum, 1981.

[26] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, May 1981. doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>.

- [27] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980. doi: 10.1103/PhysRevLett.45.566. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [28] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B*, 13:4274–4298, May 1976. doi: 10.1103/PhysRevB.13.4274. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.4274>.
- [29] David C. Langreth and John P. Perdew. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Phys. Rev. B*, 21:5469–5493, Jun 1980. doi: 10.1103/PhysRevB.21.5469. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.5469>.
- [30] John P. Perdew. Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward. *Physica B: Condensed Matter*, 172(1 - 2):1 – 6, 1991. ISSN 0921-4526. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0921-4526\(91\)90409-8](http://dx.doi.org/10.1016/0921-4526(91)90409-8). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921452691904098>.
- [31] John P. Perdew. Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1665–1668, Oct 1985. doi: 10.1103/PhysRevLett.55.1665. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.1665>.
- [32] John P. Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33:8800–8802, Jun 1986. doi: 10.1103/PhysRevB.33.8800. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8800>.
- [33] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [34] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [35] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46:6671–6687, Sep 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.6671. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- [36] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1396–1396, Feb 1997. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1396. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
- [37] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689–746, Jul 1989. doi: 10.1103/RevModPhys.61.689. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.61.689>.

[38] J. F. Janak. Proof that $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon$ in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 18:7165–7168, Dec 1978. doi: 10.1103/PhysRevB.18.7165. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.18.7165>.

[39] L. J. Sham and M. Schlüter. Density-Functional Theory of the Energy Gap. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1888–1891, Nov 1983. doi: 10.1103/PhysRevLett.51.1888. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.51.1888>.

[40] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Accurate Exchange-Correlation Potential for Silicon and Its Discontinuity on Addition of an Electron. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2415–2418, Jun 1986. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.2415. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.2415>.

[41] John P. Perdew and Mel Levy. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1884–1887, Nov 1983. doi: 10.1103/PhysRevLett.51.1884. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.51.1884>.

[42] M. K. Y. Chan and G. Ceder. Efficient Band Gap Prediction for Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 105:196403, Nov 2010. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.196403. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.196403>.

[43] J.C. Slater. *The self-consistent field for molecules and solids*. Number Bd. 4 in Quantum theory of molecules and solids. McGraw-Hill, 1974. ISBN 9780070580381. URL <http://books.google.de/books?id=RXYfAQAAQAAJ>.

[44] Serdar Öğüt, James R. Chelikowsky, and Steven G. Louie. Quantum Confinement and Optical Gaps in Si Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 79:1770–1773, Sep 1997. doi: 10.1103/PhysRevLett.79.1770. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.1770>.

[45] A. Franceschetti, L. W. Wang, and A. Zunger. Comment on “Quantum Confinement and Optical Gaps in Si Nanocrystals”. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1269–1269, Aug 1999. doi: 10.1103/PhysRevLett.83.1269. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.1269>.

[46] H.-Ch. Weissker, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Structure- and spin-dependent excitation energies and lifetimes of Si and Ge nanocrystals from *ab initio* calculations. *Phys. Rev. B*, 69:115310, Mar 2004. doi: 10.1103/PhysRevB.69.115310. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.115310>.

[47] Jack Simons. *Quantum mechanics in chemistry*. Oxford University Press, New York, 1997. ISBN 0195082001.

[48] A. Mauger and M. Lannoo. New method for calculating Hartree-Fock energy-band structures in solids using a linear combination of atomic orbitals basis: Application to diamond. *Phys. Rev. B*, 15:2324–2336, Feb 1977. doi: 10.1103/PhysRevB.15.2324. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.15.2324>.

[49] W. von der Linden, P. Fulde, and K.-P. Bohnen. Efficient approach to the *ab initio* Hartree-Fock problem of solids, with application to diamond and silicon. *Phys. Rev. B*, 34:1063–1070, Jul 1986. doi: 10.1103/PhysRevB.34.1063. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.1063>.

[50] S. Massidda, M. Posternak, and A. Baldereschi. Hartree-Fock LAPW approach to the electronic properties of periodic systems. *Phys. Rev. B*, 48:5058–5068, Aug 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.48.5058. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.5058>.

[51] G. Strinati. Application of the Greens functions method to the study of the optical properties of semiconductors. *La Rivista del Nuovo Cimento*, 11(12):1–86, 1988. ISSN 0393-697X. doi: 10.1007/BF02725962. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02725962>.

[52] J. Harris. Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory. *Phys. Rev. A*, 29:1648–1659, Apr 1984. doi: 10.1103/PhysRevA.29.1648. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.29.1648>.

[53] Axel D. Becke. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1372–1377, 1993. doi: 10.1063/1.464304. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/98/1372/1>.

[54] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22):9982–9985, 1996. doi: 10.1063/1.472933. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/105/9982/1>.

[55] Matthias Ernzerhof and Gustavo E. Scuseria. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 110(11):5029–5036, 1999. doi: 10.1063/1.478401. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/110/5029/1>.

[56] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13):6158–6170, 1999. doi: 10.1063/1.478522. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/110/6158/1>.

[57] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18):8207–8215, 2003. doi: 10.1063/1.1564060. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/118/8207/1>.

[58] Jochen Heyd and Gustavo E. Scuseria. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics*, 121(3):1187–1192, 2004. doi: 10.1063/1.1760074. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/121/1187/1>.

[59] Aliaksandr V. Krukau, Oleg A. Vydrov, Artur F. Izmaylov, and Gustavo E. Scuseria. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 125(22):224106, 2006. doi: 10.1063/1.2404663. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/125/224106/1>.

[60] V.M. Galitskii and A.B. Migdal. APPLICATION OF QUANTUM FIELD THEORY METHODS TO THE MANY BODY PROBLEM. *Soviet Phys. JETP* 7, 1958.

[61] Ronald Starke and Georg Kresse. Self-consistent Green function equations and the hierarchy of approximations for the four-point propagator. *Phys. Rev. B*, 85:075119, Feb 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.85.075119. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.075119>.

[62] John Inkson. *Many-Body Theory of Solids An Introduction*. Springer US, Boston, MA, 1984. ISBN 978-1-4757-0228-6.

[63] Lars Hedin. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Phys. Rev.*, 139:A796–A823, Aug 1965. doi: 10.1103/PhysRev.139.A796. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.A796>.

[64] A. J. Layzer. Properties of the One-Particle Green's Function for Nonuniform Many-Fermion Systems. *Phys. Rev.*, 129(2):897–907, Jan 1963. doi: 10.1103/PhysRev.129.897.

[65] Alexandre M. Zagoskin. *A. M. Zagoskin, Quantum Theory of Many-Body Systems: Techniques and Applications*. Springer, 1998. ISBN 0-387-98384-8.

[66] F Aryasetiawan and O Gunnarsson. The GW method. *Reports on Progress in Physics*, 61(3):237, 1998. URL <http://stacks.iop.org/0034-4885/61/i=3/a=002>.

[67] L. G. Molinari. Hedin's equations and enumeration of Feynman diagrams. *Phys. Rev. B*, 71:113102, Mar 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.71.113102. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.113102>.

[68] P. Minnhagen. Vertex correction calculations for an electron gas. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 7(17):3013, 1974. URL <http://stacks.iop.org/0022-3719/7/i=17/a=011>.

[69] E.N Economou. *Green's Functions in Quantum Physics*. Springer, 2006. ISBN 3-540-12266-4.

[70] Wolf-Dieter Schöne and Adolfo G. Eguiluz. Self-Consistent Calculations of Quasiparticle States in Metals and Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 81:1662–1665, Aug 1998. doi: 10.1103/PhysRevLett.81.1662. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.1662>.

[71] B. Holm and U. von Barth. Fully self-consistent GW self-energy of the electron gas. *Phys. Rev. B*, 57:2108–2117, Jan 1998. doi: 10.1103/PhysRevB.57.2108. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.2108>.

[72] F. Bechstedt, K. Tenelsen, B. Adolph, and R. Del Sole. Compensation of Dynamical Quasiparticle and Vertex Corrections in Optical Spectra. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1528–1531, Feb 1997. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1528. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1528>.

[73] R. Del Sole, Lucia Reining, and R. W. Godby. GW approximation for electron self-energies in semiconductors and insulators. *Phys. Rev. B*, 49:8024–8028, Mar 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.8024. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.8024>.

[74] A. Fleszar and W. Hanke. Electronic structure of II^B-VI semiconductors in the GW approximation. *Phys. Rev. B*, 71:045207, Jan 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.71.045207. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.045207>.

[75] Fabien Bruneval, Francesco Sottile, Valerio Olevano, Rodolfo Del Sole, and Lucia Reining. Many-Body Perturbation Theory Using the Density-Functional Concept: Beyond the GW Approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 94:186402, May 2005. doi: 10.1103/PhysRevLett.94.186402. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.186402>.

[76] M. Shishkin and G. Kresse. Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework. *Phys. Rev. B*, 74:035101, Jul 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.74.035101. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.035101>.

[77] F. Fuchs, C. Rödl, A. Schleife, and F. Bechstedt. Efficient $\mathcal{O}(N^2)$ approach to solve the Bethe-Salpeter equation for excitonic bound states. *Phys. Rev. B*, 78:085103, Aug 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.085103. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.085103>.

[78] C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Ab initio theory of excitons and optical properties for spin-polarized systems: Application to antiferromagnetic MnO. *Phys. Rev. B*, 77(18):184408, May 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.184408.

[79] A. Riefer, F. Fuchs, C. Rödl, A. Schleife, F. Bechstedt, and R. Goldhahn. Interplay of excitonic effects and van Hove singularities in optical spectra: CaO and AlN polymorphs. *Phys. Rev. B*, 84(7):075218, Aug 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.075218.

[80] Alexander Fetter. *Quantum theory of many-particle systems*. McGraw-Hill, San Francisco, 1971. ISBN 0070206538.

[81] Stephen L. Adler. Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids. *Phys. Rev.*, 126(2):413–420, Apr 1962. doi: 10.1103/PhysRev.126.413.

[82] Nathan Wiser. Dielectric Constant with Local Field Effects Included. *Phys. Rev.*, 129(1):62–69, Jan 1963. doi: 10.1103/PhysRev.129.62.

[83] R. Leitsmann, W. G. Schmidt, P. H. Hahn, and F. Bechstedt. Second-harmonic polarizability including electron-hole attraction from band-structure theory. *Phys. Rev. B*, 71:195209, May 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.71.195209. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.195209>.

[84] J. L. Cabellos, Bernardo S. Mendoza, M. A. Escobar, F. Nastos, and J. E. Sipe. Effects of nonlocality on second-harmonic generation in bulk semiconductors. *Phys. Rev. B*, 80:155205, Oct 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.80.155205. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.155205>.

[85] D. E. Aspnes. Energy-Band Theory of the Second-Order Nonlinear Optical Susceptibility of Crystals of Zinc-Blende Symmetry. *Phys. Rev. B*, 6:4648–4659, Dec 1972. doi: 10.1103/PhysRevB.6.4648. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.4648>.

[86] Ed Ghahramani, D. J. Moss, and J. E. Sipe. Full-band-structure calculation of second-harmonic generation in odd-period strained $(\text{Si})_n/(\text{Ge})_n$ superlattices. *Phys. Rev. B*, 43:8990–9002, Apr 1991. doi: 10.1103/PhysRevB.43.8990. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.8990>.

[87] R. Del Sole and Raffaello Girlanda. Optical properties of semiconductors within the independent-quasiparticle approximation. *Phys. Rev. B*, 48:11789–11795, Oct 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.48.11789. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.11789>.

[88] J. E. Sipe and Ed Ghahramani. Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation. *Phys. Rev. B*, 48:11705–11722, Oct 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.48.11705. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.11705>.

[89] F. Nastos, B. Olejnik, K. Schwarz, and J. E. Sipe. Scissors implementation within length-gauge formulations of the frequency-dependent nonlinear optical response of semiconductors. *Phys. Rev. B*, 72:045223, Jul 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.72.045223. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.045223>.

[90] Giovanni Onida, Lucia Reining, and Angel Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Rev. Mod. Phys.*, 74(2):601–659, Jun 2002. doi: 10.1103/RevModPhys.74.601.

[91] W. G. Schmidt, S. Glutsch, P. H. Hahn, and F. Bechstedt. Efficient $\mathcal{O}(N^2)$ method to solve the Bethe-Salpeter equation. *Phys. Rev. B*, 67:085307, Feb 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.67.085307. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.085307>.

[92] Claudia Rödl. *Elektronische und exzitonische Anregungen in magnetischen Isolatoren*. PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universitt Jena, Jena, 2009.

[93] Thomas Kalkreuter and Hubert Simma. An accelerated conjugate gradient algorithm to compute low-lying eigenvalues - a study for the Dirac operator in SU(2) lattice QCD. *Computer Physics Communications*, 93(1):33 – 47, 1996. ISSN 0010-4655. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-4655\(95\)00126-3](http://dx.doi.org/10.1016/0010-4655(95)00126-3). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010465595001263>.

[94] Peter E. Blöchl, Clemens J. Först, and Johannes Schimpl. Projector augmented wave method:ab initio molecular dynamics with full wave functions. *Bulletin of Materials Science*, 26(1):33–41, 2003. ISSN 0250-4707. doi: 10.1007/BF02712785. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02712785>.

[95] U. von Barth and C. D. Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Phys. Rev. B*, 21(6):2222–2228, Mar 1980. doi: 10.1103/PhysRevB.21.2222.

[96] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, Dec 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.

[97] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Phys. Rev. B*, 73:045112, Jan 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.73.045112. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.045112>.

[98] G. Cappellini, R. Del Sole, Lucia Reining, and F. Bechstedt. Model dielectric function for semiconductors. *Phys. Rev. B*, 47(15):9892–9895, Apr 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.47.9892.

[99] P. H. Hahn, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt. Bulk Excitonic Effects in Surface Optical Spectra. *Phys. Rev. Lett.*, 88:016402, Dec 2001. doi: 10.1103/PhysRevLett.88.016402. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.016402>.

[100] Martin Pope. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, New York, 1999. ISBN 0195129636.

[101] Ludmilla N. Demianets. *Organic crystals, germanates, semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin New York, 1980. ISBN 3-540-10298-1.

[102] Lorin X. Benedict, Eric L. Shirley, and Robert B. Bohn. Optical Absorption of Insulators and the Electron-Hole Interaction: An Ab Initio Calculation. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4514–4517, May 1998. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4514. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.4514>.

[103] Michael Röhlffing and Steven G. Louie. Electron-Hole Excitations in Semiconductors and Insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2312–2315, Sep 1998. doi: 10.1103/PhysRevLett.81.2312. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.2312>.

[104] P H Hahn, W G Schmidt, K Seino, M Preuss, F Bechstedt, and J Bernholc. Optical absorption of water: Coulomb effects versus hydrogen bonding. *Phys. Rev. Lett.*, 94: 037404, 2005.

[105] A Hermann, W G Schmidt, and P Schwerdtfeger. Resolving the Optical Spectrum of Water: Coordination and Electrostatic Effects. *Phys. Rev. Lett.*, 100:207403, 2008.

[106] R. A. Mata, H. Stoll, and B. J. C. Cabral. A Simple One-Body Approach to the Calculation of the First Electronic Absorption Band of Water. *J. Chem. Theory Comput.*, 5(7): 1829, 2009.

[107] K Hummer, C Ambrosch-Draxl, G Bussi, A Ruini, MJ Caldas, E Molinari, R Laskowski, and NE Christensen. Ab-initio study of excitonic effects in conventional and organic semiconductors. *phys. stat. sol. (b)*, 242(9):1754, 2005.

[108] C. Ambrosch-Draxl, K. Hummer, S. Sagmeister, and P. Puschnig. Excitonic effects in molecular crystals built up by small organic molecules. *Chemical Physics*, 325 (1):3 – 8, 2006. ISSN 0301-0104. doi: DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.11.038. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010405006294>. Electronic Processes in Organic Solids.

[109] K. Hummer, P. Puschnig, S. Sagmeister, and C. Ambrosch-Draxl. Ab-Initio Study on the Exciton Binding Energies in Organic Semiconductors. *Modern Physics Letters B*, 20: 261–280, 2006. doi: 10.1142/S0217984906010603.

[110] Alice Ruini, Marilia J. Caldas, Giovanni Bussi, and Elisa Molinari. Solid State Effects on Exciton States and Optical Properties of PPV. *Phys. Rev. Lett.*, 88:206403, May 2002. doi: 10.1103/PhysRevLett.88.206403. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.206403>.

[111] Kristallographische Daten CCDC 749826 - CCDC 749829 enthalten zusätzliche Informationen zu den untersuchten Molekül-Kristallen. Diese können über das *Cambridge Crystallographic Data Centre* (www.ccdc.cam.ac.uk) eingesehen werden.

[112] A Y Golovacheva, A N Romanov, and V B Sulimov. Ab Initio Calculation of Torsion and Inversion Barriers of the Amino Group in Aminopyrimidines. *J. Phys. Chem. A*, 109: 3244, Feb 2005.

[113] Jörg Neugebauer and Matthias Scheffler. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111). *Phys. Rev. B*, 46:16067–16080, Dec 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.16067. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.16067>.

[114] G. Makov and M. C. Payne. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 51:4014–4022, Feb 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.51.4014. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.4014>.

[115] Christoph Freysoldt, Philipp Eggert, Patrick Rinke, Arno Schindlmayr, and Matthias Scheffler. Screening in two dimensions: *GW* calculations for surfaces and thin films using the repeated-slab approach. *Phys. Rev. B*, 77:235428, Jun 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.235428. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.235428>.

[116] J. B. Neaton, Mark S. Hybertsen, and Steven G. Louie. Renormalization of Molecular Electronic Levels at Metal-Molecule Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 97:216405, Nov 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.216405. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.216405>.

[117] A Räuber. Chemistry and Physics of Lithium Niobate. *Current Topics in Materials Science*, 1:481 – 601, 1978.

[118] A Dhar and A Mansingh. Optical properties of reduced lithium niobate single crystals. *J. Appl. Phys.*, 68(11):5804–5809, 1990.

[119] Zhu Jiangou, Zhao Shipin, Xiao Dingquan, Wang Xiu, and Xu Guanfeng. Optical absorption properties of doped lithium niobate crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(11):2977–2983, 1992. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/4/i=11/a=022>.

[120] D Redfield and W J Burke. Optical absorption edge of LiNbO_3 . *J. Appl. Phys.*, 45(10):4566–4571, 1974.

[121] S Kase and K Ohi. Optical absorption and interband Faraday Rotation in LiTaO_3 and LiNbO_3 . *Ferroelectrics*, 8(1):419–420, 1974.

[122] W. G. Schmidt, M. Albrecht, S. Wippermann, S. Blankenburg, E. Rauls, F. Fuchs, C. Rödl, J. Furthmüller, and A. Hermann. LiNbO_3 ground- and excited-state properties from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 77:035106, Jan 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.035106. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.035106>.

[123] C. Thierfelder, S. Sanna, Arno Schindlmayr, and W. G. Schmidt. Do we know the band gap of lithium niobate? *physica status solidi (c)*, 7(2):362–365, 2010. ISSN 1610-1642. doi: 10.1002/pssc.200982473. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200982473>.

[124] H Li, G Xu, G Hu, and X Wang. Effect of Dopant Zn on the Optical Absorption Properties of Lithium Niobate Crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 29(5):693–696, 1994.

[125] A. M. Mamedov, M. A. Osman, and L. C. Hajieva. VUV reflectivity of LiNbO_3 and LiTaO_3 single crystals. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 34(3):189–192, 1984. ISSN 0947-8396. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00616917>.

[126] E. Wiesendanger and G. Güntherodt. Optical anisotropy of LiNbO_3 and KNbO_3 in the interband transition region. *Solid State Communications*, 14(4):303–306, 1974. ISSN 0038-1098. doi: 10.1016/0038-1098(74)90905-3. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109874909053>.

[127] Michael M. Choy and Robert L. Byer. Accurate second-order susceptibility measurements of visible and infrared nonlinear crystals. *Phys. Rev. B*, 14:1693–1706, Aug 1976. doi: 10.1103/PhysRevB.14.1693. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.14.1693>.

[128] R.C. Eckardt, H. Masuda, Y.X. Fan, and R.L. Byer. Absolute and relative nonlinear optical coefficients of KDP, KD*P, BaB₂O₄, LiIO₃, MgO:LiNbO₃, and KTP measured by phase-matched second-harmonic generation. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 26(5):922 –933, may 1990. ISSN 0018-9197. doi: 10.1109/3.55534.

[129] Ichiro Shoji, Takashi Kondo, Ayako Kitamoto, Masayuki Shirane, and Ryoichi Ito. Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(9):2268–2294, Sep 1997. doi: 10.1364/JOSAB.14.002268. URL <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-14-9-2268>.

[130] D. A. Kleinman and R. C. Miller. Dependence of Second-Harmonic Generation on the Position of the Focus. *Phys. Rev.*, 148:302–312, Aug 1966. doi: 10.1103/PhysRev.148.302. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.148.302>.

[131] R. C. Miller and A. Savage. TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE OPTICAL PROPERTIES OF FERROELECTRIC LiNbO₃ AND LiTaO₃. *Applied Physics Letters*, 9(4):169–171, 1966. doi: 10.1063/1.1754695. URL <http://link.aip.org/link/?APL/9/169/1>.

[132] J. Bjorkholm. Relative measurement of the optical nonlinearities of KDP, ADP, LiNbO₃, and α -HIO₃. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 4(11):970 – 972, nov 1968. ISSN 0018-9197. doi: 10.1109/JQE.1968.1074994.

[133] W. F. Hagen and P. C. Magnante. Efficient Second-Harmonic Generation with Diffraction-Limited and High-Spectral-Radiance Nd-Glass Lasers. *Journal of Applied Physics*, 40(1):219–224, 1969. doi: 10.1063/1.1657034. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/40/219/1>.

[134] Robert C. Miller, William A. Nordland, and Paul M. Bridenbaugh. Dependence of Second-Harmonic-Generation Coefficients of LiNbO₃ on Melt Composition. *Journal of Applied Physics*, 42(11):4145–4147, 1971. doi: 10.1063/1.1659746. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/42/4145/1>.

[135] B. F. Levine and C. G. Bethea. Nonlinear Susceptibility of GaP; Relative Measurement and Use of Measured Values to Determine a Better Absolute Value. *Applied Physics Letters*, 20(8):272–275, 1972. doi: 10.1063/1.1654145. URL <http://link.aip.org/link/?APL/20/272/1>.

[136] V. Caciuc, A. V. Postnikov, and G. Borstel. *Ab initio* structure and zone-center phonons in LiNbO₃. *Phys. Rev. B*, 61:8806–8813, Apr 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.61.8806. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.8806>.

[137] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe. *Ab initio* calculations of phonons in LiNbO₃. *Phys. Rev. B*, 61:272–278, Jan 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.61.272. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.272>.

[138] M. Veithen and Ph. Ghosez. First-principles study of the dielectric and dynamical properties of lithium niobate. *Phys. Rev. B*, 65:214302, May 2002. doi: 10.1103/PhysRevB.65.214302. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.214302>.

[139] Sergey V. Levchenko and Andrew M. Rappe. Influence of Ferroelectric Polarization on the Equilibrium Stoichiometry of Lithium Niobate (0001) Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100: 256101, Jun 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.256101.

[140] Simone Sanna and Wolf Gero Schmidt. Lithium niobate X -cut, Y -cut, and Z -cut surfaces from *ab initio* theory. *Phys. Rev. B*, 81:214116, Jun 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.81.214116. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.214116>.

[141] S. Sanna, G. Berth, W. Hahn, A. Widhalm, A. Zrenner, and W.G. Schmidt. Vibrational properties of the LiNbO₃ z-surfaces. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 58(9):1751–1756, September 2011. ISSN 0885-3010. doi: 10.1109/TUFFC.2011.2012.

[142] S. R. Phillpot and V. Gopalan. Coupled displacive and order-disorder dynamics in LiNbO₃ by molecular-dynamics simulation. *Applied Physics Letters*, 84(11):1916–1918, 2004. doi: 10.1063/1.1669063. URL <http://link.aip.org/link/?APL/84/1916/1>.

[143] I. V. Kityk, M. Makowska-Janusik, M. D. Fontana, M. Aillerie, and F. Abdi. Band structure treatment of the influence of nonstoichiometric defects on optical properties in LiNbO₃. *Journal of Applied Physics*, 90(11):5542–5549, 2001. doi: 10.1063/1.1413942. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/90/5542/1>.

[144] W. Y. Ching, Zong-Quan Gu, and Yong-Nian Xu. First-principles calculation of the electronic and optical properties of LiNbO₃. *Phys. Rev. B*, 50:1992–1995, Jul 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.50.1992. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.1992>.

[145] F. Bechstedt, R. Del Sole, G. Cappellini, and Lucia Reining. An efficient method for calculating quasiparticle energies in semiconductors. *Solid State Communications*, 84(7):765–770, 1992. ISSN 0038-1098. doi: 10.1016/0038-1098(92)90476-P. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003810989290476P>.

[146] J. Seres. Dispersion of second-order nonlinear optical coefficient. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 73(7):705–709, 2001. ISSN 0946-2171. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s003400100651>. 10.1007/s003400100651.

[147] A M Mamedov H Akkus, S Cabuk. Linear and nonlinear optical susceptibilities in some ferroelectrics: Ab-initio calculation. *Int. J. Nanoelectronics and Materials*, 3(2):53–67, 2010.

[148] Eleonora Luppi, Hannes Hübener, and Valérie Véniard. Communications: Ab initio second-order nonlinear optics in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 132(24):241104, 2010. doi: 10.1063/1.3457671. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/132/241104/1>.

[149] V. I. Gavrilenko and R. Q. Wu. Linear and nonlinear optical properties of group-III nitrides. *Phys. Rev. B*, 61:2632–2642, Jan 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.61.2632. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.2632>.

[150] Ludwig Galambos, Sergei S Orlov, Lambertus Hesselink, Yasunori Furukawa, Kenji Kitamura, and Shunji Takekawa. Doubly doped stoichiometric and congruent lithium niobate for holographic data storage. *Journal of Crystal Growth*, 229(1 – 4):228 – 232, 2001. ISSN 0022-0248. doi: 10.1016/S0022-0248(01)01128-9. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024801011289>. 1st Asian Conf. on Crystal Growth and Crystal Technology.

[151] I V Kityk, M Makowska-Janusik, M D Fontana, M Aillerie, and F Abdi. Band structure treatment of the influence of nonstoichiometric defects on optical properties in LiNbO₃. *J. Appl. Phys.*, 90:5542, 2001.

[152] I V Kityk, M Makowska-Janusik, M D Fontana, M Aillerie, and F Abdi. Nonstoichiometric Defects and Optical Properties in LiNbO_3 . *J. Phys. Chem. B*, 105:12242, 2001.

[153] I G Wood, P Daniels, R H Brown, and A M Glazer. Optical birefringence study of the ferroelectric phase transition in lithium niobate tantalate mixed crystals: $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(23):235237–235242, 2008. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=23/a=235237>.

[154] D. Xue, K. Betzler, and H. Hesse. Dielectric properties of lithium niobate-tantalate crystals. *Solid State Communications*, 115(11):581 – 585, 2000. ISSN 0038-1098. doi: 10.1016/S0038-1098(00)00243-X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003810980000243X>.

[155] G. E. Peterson, J. R. Carruthers, and A. Carnevale. ^{93}Nb NMR Study of the LiNbO_3 - LiTaO_3 Solid-Solution System. *The Journal of Chemical Physics*, 53(6):2436–2442, 1970. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1674344>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/53/6/10.1063/1.1674344>.

[156] F. Bechstedt, K. Seino, P. H. Hahn, and W. G. Schmidt. Quasiparticle bands and optical spectra of highly ionic crystals: AlN and NaCl . *Phys. Rev. B*, 72:245114, Dec 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.72.245114. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.245114>.

[157] Eric K. Chang, Eric L. Shirley, and Zachary H. Levine. Excitonic effects on optical second-harmonic polarizabilities of semiconductors. *Phys. Rev. B*, 65:035205, Dec 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.65.035205. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.035205>.

[158] Ming-Zhu Huang and W. Y. Ching. Calculation of optical excitations in cubic semiconductors. II. Second-harmonic generation. *Phys. Rev. B*, 47:9464–9478, Apr 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.47.9464. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.9464>.

[159] R. E. Alonso, S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, C. O. Rodriguez, and N. E. Christensen. Linear and nonlinear optical properties of Li under pressure. *Phys. Rev. B*, 73:064101, Feb 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.73.064101. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.064101>.

[160] Ichiro Shoji, Takashi Kondo, Ayako Kitamoto, Masayuki Shirane, and Ryoichi Ito. Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(9):2268–2294, Sep 1997. doi: 10.1364/JOSAB.14.002268. URL <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-14-9-2268>.

[161] Tatyana Volk and Manfred Wöhlecke. *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching (Springer Series in Materials Science)*. Springer, softcover reprint of hardcover 1st ed. 2009 edition, November 2010.

[162] N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, and E. Born. Cation substitution models of congruent LiNbO_3 investigated by X-ray and neutron powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55(2):145 – 152, 1994. ISSN 0022-3697. doi: 10.1016/0022-3697(94)90071-X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002236979490071X>.

[163] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, and R. H. Jarman. The defect structure of congruently melting lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 74(5):3080–3083, 1993. doi: 10.1063/1.354572. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/74/3080/1>.

[164] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, and S. Kimura. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *Journal of Solid State Chemistry*, 101(2):340 – 352, 1992. ISSN 0022-4596. doi: 10.1016/0022-4596(92)90189-3. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459692901893>.

[165] Patrick Rinke, Andre Schleife, Emmanouil Kioupakis, Anderson Janotti, Claudia Rödl, Friedhelm Bechstedt, Matthias Scheffler, and Chris Van de Walle. First-Principles Optical Spectra for F Centers in MgO. *Phys. Rev. Lett*, 108(12):126404, March 2012.

[166] G. D. Boyd, Robert C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond, and A. Savage. LiNbO₃: AN EFFICIENT PHASE MATCHABLE NONLINEAR OPTICAL MATERIAL. *Applied Physics Letters*, 5(11):234–236, 1964. doi: 10.1063/1.1723604. URL <http://link.aip.org/link/APL/5/234/1>.

[167] D.A. Roberts. Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 28(10):2057 –2074, oct 1992. ISSN 0018-9197. doi: 10.1109/3.159516.

[168] H. H. Nahm and C. H. Park. First-principles study of microscopic properties of the Nb antisite in LiNbO₃: Comparison to phenomenological polaron theory. *Phys. Rev. B*, 78:184108, Nov 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.184108. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.184108>.

[169] Haixuan Xu, Donghwa Lee, Jun He, Susan B. Sinnott, Venkatraman Gopalan, Volkmar Dierolf, and Simon R. Phillpot. Stability of intrinsic defects and defect clusters in LiNbO₃ from density functional theory calculations. *Phys. Rev. B*, 78:174103, Nov 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.174103. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.174103>.

[170] F D Murnaghan. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30(9):244–247, 1944. URL <http://www.pnas.org/content/30/9/244.short>.

[171] S. Sanna, A. Riefer, S. Neufeld, W. G. Schmidt, G. Berth, M. Rsing, A. Widhalm, and A Zrenner. Vibrational Fingerprints of LiNbO₃-LiTaO₃ Mixed Crystals. *Ferroelectrics*, 447(1):63–68, 2013. doi: 10.1080/00150193.2013.821893. URL <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.821893>.

[172] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and Alex Zunger. First-principles calculation of temperature-composition phase diagrams of semiconductor alloys. *Phys. Rev. B*, 41:8240–8269, Apr 1990. doi: 10.1103/PhysRevB.41.8240. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.8240>.

[173] Alex Zunger. First-Principles Statistical Mechanics of Semiconductor Alloys and Intermetallic Compounds. In Patrice E.A. Turchi and Antonios Gonis, editors, *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, volume 319 of *NATO ASI Series*, pages 361–419. Springer US, 1994. ISBN 978-1-4613-6055-1. doi: 10.1007/978-1-4615-2476-2_23. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-2476-2_23.

[174] Jin Yang, Jianping Long, and Lijun Yang. First-principles investigations of the physical properties of lithium niobate and lithium tantalate. *Physica B: Condensed Matter*, 425(0):12 – 16, 2013. ISSN 0921-4526. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2013.05.017>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452613003244>.

[175] Huihui Wang, Feng Wu, and Hong Jiang. Electronic Band Structures of ATaO₃(A = Li, Na, and K) from First-Principles Many-Body Perturbation Theory. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(32):16180–16186, 2011. doi: 10.1021/jp2047294. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp2047294>.

[176] Iris Inbar and R. E. Cohen. Comparison of the electronic structures and energetics of ferroelectric LiNbO₃ and LiTaO₃. *Phys. Rev. B*, 53:1193–1204, Jan 1996. doi: 10.1103/PhysRevB.53.1193. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.1193>.

[177] Süleyman Gabuk and Amirullah Mamedov. Urbach rule and optical properties of the LiNbO₃ and LiTaO₃. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 1(3):424, 1999. URL <http://stacks.iop.org/1464-4258/1/i=3/a=313>.

[178] Kentaro Teramura, Shin ichi Okuoka, Hideo Tsuneoka, Tetsuya Shishido, and Tsunehiro Tanaka. Photocatalytic reduction of CO₂ using H₂ as reductant over ATaO₃ photocatalysts (A = Li, Na, K). *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3 - 4):565 – 568, 2010. ISSN 0926-3373. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.021>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731000127X>.

[179] Er-Jia Guo, Jie Xing, Hui-Bin Lu, Kui-Juan Jin, Juan Wen, and Guo-Zhen Yang. Ultraviolet fast-response photoelectric effects in LiTaO₃ single crystal. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(1):015402, 2010. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=1/a=015402>.

[180] M. Wiegel, M.H.J. Emond, E.R. Stobbe, and G. Blasse. Luminescence of alkali tantalates and niobates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55(8):773 – 778, 1994. ISSN 0022-3697. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90030-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(94)90030-2). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369794900302>.