

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

Im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

von  
Robert Keyling  
im Dezember 2001



Berlin, den 27.12.2001

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

Tag der Disputation: 15. Juli 2002



# Kurzfassung

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

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

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



# Inhaltsverzeichnis

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

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

# Abbildungsverzeichnis

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

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

# Tabellenverzeichnis

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

