

# Theorie und Numerik von nicht-linearen Kumulanten höherer Ordnung



## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
Michael Malorny  
aus Straubing  
2008

Diese Arbeit wurde von Prof. Dr. D. Strauch angeleitet.  
Das Promotionsgesuch wurde am 15.01.2008 eingereicht.  
Das Promotionskolloquium fand am 30.04.2008 statt.

Prüfungsausschuss:	Vorsitzender:	Prof. Dr. S. Ganichev
	1. Gutachter:	Prof. Dr. D. Strauch
	2. Gutachter:	Prof. Dr. I. Morgenstern
	weiterer Prüfer:	Prof. Dr. V. Braun

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Grundlagen</b>	<b>5</b>
1.1 Der Festkörper . . . . .	6
1.1.1 Die Gitterstruktur . . . . .	6
1.1.2 Der Hamiltonian des Festkörpers . . . . .	10
1.1.3 Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	12
1.2 Die Gitterdynamik . . . . .	13
1.2.1 Die Entwicklung des adiabatischen Potentials . . . . .	14
1.2.2 Die harmonische Näherung . . . . .	16
1.2.3 Die dynamische Matrix . . . . .	18
1.2.4 Normalkoordinaten . . . . .	20
1.2.5 Quantisierung . . . . .	22
1.2.6 Die anharmonische Störungstheorie . . . . .	23
1.3 Thermodynamische Störungstheorie . . . . .	25
1.3.1 Auswertung der Matsubara-Green-Funktion . . . . .	28
1.3.2 Die Kumulanten-Entwicklung . . . . .	31
1.3.3 Die Spektralfunktion . . . . .	33
<b>2 <i>ab-initio</i>-Gitterdynamik</b>	<b>35</b>
2.1 Die Elektronendichte . . . . .	35
2.2 Die Dichtefunktional-Theorie . . . . .	37
2.2.1 Die Kohn-Sham-Gleichungen . . . . .	38
2.2.2 Die Lokale-Dichte-Näherung . . . . .	40
2.3 Pseudopotentialtheorie . . . . .	41
2.4 Die Dichtefunktional-Störungstheorie . . . . .	44
2.4.1 Entwicklung der Energie nach Störungen . . . . .	45
2.4.2 Lineare Response . . . . .	45
2.4.3 Der dielektrische Tensor . . . . .	46

2.4.4	Die Bornsche Effektivladung . . . . .	48
2.5	Summationen im reziproken Raum . . . . .	49
2.6	Störungstheorie dritter Ordnung . . . . .	50
2.6.1	Die elektronische Gesamtenergie . . . . .	50
2.6.2	Die Kopplungstensoren . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Harmonische Eigenschaften</b>	<b>55</b>
3.1	Grundzustandsrechnungen . . . . .	56
3.2	Konvergenzbetrachtungen . . . . .	56
3.2.1	Ergebnisse . . . . .	58
3.3	Dynamische Eigenschaften . . . . .	62
3.3.1	Interpolationsmethode . . . . .	62
3.3.2	Phononendispersionen . . . . .	64
3.3.3	Eigenvektoren . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Anharmonische Kraftkonstanten</b>	<b>69</b>
4.1	Die Kopplungstensoren . . . . .	70
4.2	Die Ortsraum-Kraftkonstanten . . . . .	71
4.2.1	Auswahl der Kraftkonstanten-Tensoren . . . . .	72
4.2.2	Symmetriereduktion der Kraftkonstanten . . . . .	73
4.2.3	Ermittlung der Kraftkonstanten . . . . .	76
4.2.4	Güte der interpolierten Kopplungstensoren . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Test der anharmonischen Kraftkonstanten</b>	<b>79</b>
5.1	Der Grüneisen-Tensor . . . . .	80
5.2	Der <i>Internal-Strain</i> -Parameter . . . . .	82
5.3	Thermische Ausdehnung . . . . .	83
5.4	Ergebnisse . . . . .	84
5.4.1	Der Kleinman-Parameter . . . . .	85
5.4.2	Konvergenzbetrachtungen . . . . .	86
5.4.3	Grüneisen-Dispersionen . . . . .	87
5.4.4	Der lineare Ausdehnungskoeffizient . . . . .	93
5.4.5	Die temperaturabhängige Gitterkonstante . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Der Debye-Waller-Faktor</b>	<b>105</b>
6.1	Auswertung des Debye-Waller-Exponenten . . . . .	106
6.1.1	Entwicklung des Debye-Waller-Exponenten . . . . .	107
6.1.2	Der harmonische Beitrag . . . . .	108

6.1.3	Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\lambda)$ . . . . .	110
6.1.4	Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\lambda^2)$ . . . . .	112
6.1.5	Beiträge zum Debye-Waller-Exponenten . . . . .	117
6.2	Numerische Auswertung der Korrelationsfunktionen . . . . .	118
6.2.1	Der harmonische Beitrag . . . . .	119
6.2.2	Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\lambda)$ . . . . .	119
6.2.3	Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\lambda^2)$ . . . . .	120
6.2.4	Ergebnisse . . . . .	122
<b>7</b>	<b>Die EXAFS-Kumulanten</b>	<b>131</b>
7.1	Die EXAFS-Gleichung . . . . .	132
7.2	Einfluss der Gitterdynamik . . . . .	134
7.3	Das EXAFS-Experiment . . . . .	135
7.4	Darstellung der Kumulanten . . . . .	137
7.5	Bedeutung der Kumulanten . . . . .	139
7.6	Berechnung der Kumulanten . . . . .	140
7.6.1	Die harmonischen Beiträge zu den Kumulanten . . . . .	140
7.6.2	Die anharmonischen Beiträge zu den Kumulanten . . . . .	143
7.6.3	Numerische Auswertung der Kumulanten . . . . .	148
7.6.4	Ergebnisse . . . . .	149
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>173</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>179</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>185</b>



# Einleitung

Die Gitterdynamik bestimmt eine Vielzahl der physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers, wie etwa seine Raman- und Neutronenstreuenspektren oder seine spezifische Wärme. Die theoretische Beschreibung geschieht im einfachsten Fall mittels eines phononischen Systems, das die atomaren Schwingungen als entkoppelte Kollektivschwingungen des Gitters auffasst. Mit dieser harmonischen Näherung können allerdings nicht alle gitterdynamischen Phänomene erklärt werden. So ist die thermische Ausdehnung eines Kristalls untrennbar mit der Anharmonizität des Gitterpotentials verknüpft, während seine thermische Leitfähigkeit einen Energietransport darstellt, der durch Wechselwirkungen der Phononen untereinander verursacht wird. Diese Phononen-Kopplungen können bei schwach ausgeprägten Anharmonizitäten eines Materials in die Theorie aufgenommen werden, indem sie als Störungen des ansonsten nicht-wechselwirkenden Phononensystems aufgefasst werden.

Aus Sicht des Theoretikers ist eine parameterfreie Berechnung dieser Eigenschaften wünschenswert, die als einzige Eingabeinformation die chemische Zusammensetzung des Systems benötigt. Die Voraussetzungen für solche *ab-initio*-Methoden wurden durch eine Reihe von Arbeiten geschaffen. 1964 legten HOHENBERG UND KOHN [33] den Grundstein für die Dichtefunktional-Theorie (DFT), die durch Einführung der Elektronendichte als Fundamentalgröße Berechnungen von Festkörpereigenschaften ermöglicht. Bereits 1965 schlugen KOHN UND SHAM ein selbst-konsistentes Berechnungsverfahren für die Elektronendichte vor [39]. Diese Theorie wurde durch ZEIN [82] und BARONI ET AL. [6] zur Dichtefunktional-Störungstheorie (DFPT) erweitert, die die lineare Response der Elektronendichte auf äußere Störungen numerisch zugänglich macht. Damit wurde es möglich, neben gitterstatischen auch harmonische gitterdynamische Größen wie die Phononenfrequenzen und atomaren Auslenkungen zu berechnen. Den numerischen Zugang zu anharmonischen Effekten legte das  $(2n + 1)$ -Theorem, das von GONZE UND VIGNERON [28] auf die DFPT übertragen werden konnte und die Berechnung von Energien dritter Ordnung auf Basis der Elektronendichte erster Ordnung erlaubt. Damit wurden die kubischen Kopplungskoeffizienten zugänglich, die zur Beschreibung von Dreiphononen-Prozessen benötigt werden.

Im Rahmen dieser Theorien sollen die EXAFS-Kumulanten berechnet werden. Die EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) tritt in Röntgenabsorptionsmessungen in kondensierter Materie als oszillatorischer Anteil auf und kann mit Hilfe der Kumulanten parametrisiert werden. Diese enthalten sodann Informationen über die Korrelationen der atomaren Bewegungen, die Verteilungsfunktion der atomaren Abstände und damit über die thermische Ausdehnung und die Gitterdynamik des Systems.

Im harmonischen Fall wird für die Verteilungsfunktion eine Gauß-Form angenommen. Messungen zu den in dieser Arbeit unter anderem behandelten Materialien Ge [21] und GaAs [18] legen jedoch nahe, dass diese Voraussetzung nicht immer erfüllt ist und anharmonische Einflüsse mitberücksichtigt werden müssen. Zudem ergeben sich bei tiefen Temperaturen Abweichungen, die klassisch nicht erklärt werden können und eine Erweiterung der EXAFS-Theorie erfordern. Diese ist zudem für eine korrekte Interpretation der EXAFS-Messdaten in Bezug auf die auftretenden Bindungslängen nötig [21]. Ein Vergleich theoretisch ermittelter Daten mit den vorliegenden Messwerten erlaubt es zudem, Rückschlüsse über die Gültigkeit der verwendeten experimentellen Analysemethoden zu ziehen.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, mit *ab-initio*-Methoden sowohl die harmonischen, als auch die anharmonischen Beiträge zu den EXAFS-Kumulanten zu berechnen und auszuwerten. Möglich ist dies, weil die Kumulanten von den Korrelationen der atomaren Auslenkungen abhängen, in die im anharmonischen Fall zudem die Phononen-Kopplungen eingehen, und somit vollständig im Rahmen der DFPT behandelt werden können. Da diese Korrelationen zudem temperaturabhängige Größen darstellen, werden die Kumulanten in thermodynamischer Störungstheorie entwickelt.

Die Arbeit ist daher wie folgt aufgebaut. In Kapitel 1 soll eine Zusammenfassung der quantenmechanischen Theorie gegeben werden, mit der die Dynamik eines Kristallgitters beschrieben werden kann. Dies geschieht im harmonischen Fall durch die Einführung des Phonons in den Formalismus, mit dem die Gitterschwingungen voneinander entkoppelt und quantisiert werden können. Durch störungstheoretische Methoden werden im anharmonischen Fall sodann Wechselwirkungen der Phononen untereinander zugelassen.

Das Kapitel 2 beschreibt die numerische, parameterfreie Umsetzung dieser Konzepte mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie und Dichtefunktional-Störungstheorie, die die Berechnung der Phononenfrequenzen und -eigenvektoren aus den harmonischen Kraftkonstanten erlaubt. Außerdem wird auf die anharmonischen Kraftkonstanten eingegangen, die für die Phononen-Kopplungen benötigt werden.

Im Kapitel 3 wird die Gitterstatik und harmonische Gitterdynamik der untersuchten Materialien Si, Ge und GaAs ermittelt und mit experimentellen Referenzdaten vergli-



chen. Insbesondere die Gitterkonstanten, Phononenfrequenzen und -eigenvektoren werden die Basis für die im Weiteren stattfindenden anharmonischen Berechnungen darstellen.

Eine Interpolationsmethode, mit der die anharmonischen Kraftkonstanten effizient auf einer Vielzahl von Punkten im reziproken Raum aus einem zuvor parameterfrei berechneten Eingabesatz erzeugt werden können, stellt Kapitel 4 vor.

Das Kapitel 5 unterzieht die harmonischen und anharmonischen Daten einem eingehenden Test, indem die Grüneisen-Tensoren berechnet und mit experimentellen Daten verglichen werden. Die Tensoren hängen einerseits von den Kopplungstensoren und ihren Ableitungen nach Wellenvektoren ab, andererseits verknüpfen sie diese mit den Eigenvektoren und -frequenzen der dynamischen Matrix. Die Untersuchung der Dispersionszweige der Haupt- und Nebendiagonalelemente gestattet es daher, das Zusammenspiel dieser – aus unterschiedlichen Quellen stammenden – Datensätze insbesondere im Hinblick auf ihre Symmetrieeigenschaften zu untersuchen. Als Anwendung ergibt sich die thermische Ausdehnung der Kristalle, die mit Hilfe der Grüneisen-Konstanten berechnet werden kann und in die spätere Berechnung der EXAFS-Kumulanten eingehen wird.

In Kapitel 6 werden die harmonischen und anharmonischen Beiträge zum Debye-Waller-Faktor mit Hilfe der Kumulanten-Entwicklung sowohl analytisch als auch numerisch berechnet. Als temperaturabhängige Größen hängen sie von thermodynamischen Korrelationsfunktionen atomarer Auslenkungen ab, in die die Phononen-Kopplungskoeffizienten eingehen. Sie hängen daher von den zuvor parameterfrei erzeugten Kraftkonstanten ab. Der Einfluss der anharmonischen Störungen auf das harmonische Ergebnis wird untersucht. Zudem dient die analytische Herleitung als Grundlage für die Behandlung der EXAFS-Kumulanten.

Diese sind Gegenstand der Untersuchung in Kapitel 7. Sie stellen die Entwicklungskoeffizienten der Kumulanten-Entwicklung des EXAFS-Debye-Waller-Faktors dar und werden durch Momente der atomaren Verteilungsfunktion dargestellt. Eine analytische und numerische Auswertung wird durchgeführt und mit Daten aus EXAFS-Experimenten verglichen.



# Kapitel 1

## Grundlagen

In dieser Arbeit wird das Hauptaugenmerk auf der Gitterdynamik eines kristallinen Festkörpers liegen, deren theoretische Beschreibung üblicherweise mit Hilfe von Phononen und ihrer gegenseitigen Wechselwirkung vorgenommen wird. Die Eigenschaften dieser Quasiteilchen bestimmen viele Phänomene physikalischer Systeme wie etwa ihre Absorptions- und Streueigenschaften, aber auch aus dem Alltag bekanntere wie ihre thermische Ausdehnung. Die Physik dieser Quasiteilchen soll deshalb so weit wie möglich analytisch und numerisch zugänglich gemacht werden.

Ein Festkörper besteht aus miteinander wechselwirkenden Elektronen und Atomkernen und stellt somit ein interagierendes Vielteilchen-System dar, dessen Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)$  im Prinzip alle möglichen Informationen parat hält. Das Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = H \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) \quad (1.1)$$

ist für ein System, das aus mehr als  $10^{23}/\text{cm}^3$  Teilchen besteht, jedoch praktisch nicht mehr durchführbar. Man ist also auf Techniken und Näherungsmethoden angewiesen, die einen praktikableren Zugang zu solch einem komplexen Problem gestatten.

Zu diesem Zweck wird in einem ersten Schritt die Bewegung der Elektronen und der Ionen voneinander getrennt. Das liefert die Grundlage für die Anwendung der aus der klassischen Physik hinlänglich bekannten Theorie des harmonischen Oszillators auf die Ionenbewegungen im Elektronenpotential und erlaubt damit die Entkopplung der an sich gekoppelten Ionen-Schwingungen durch die Einführung von Normalkoordinaten. Die anschließende Anwendung des Formalismus der zweiten Quantisierung ermöglicht auf elegante Weise die Quantisierung der Energie dieser Normalmoden und legt damit die Einführung eines Quasiteilchens zur Beschreibung des kollektiven Schwingungszustandes des Festkörpers nahe. Dies führt auf den Begriff des Phonons.

Zur Berechnung der elektronischen Energie greift man auf das Konzept der Dichtefunktional-Theorie zurück. Diese Theorie ersetzt die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e})$  der Elektronen, die von  $3 \times N_e$  Koordinaten abhängt, durch die Elektronendichte  $n(\mathbf{x})$  als fundamentale Größe. Diese hängt ihrerseits nur noch von drei Koordinaten ab und vereinfacht dadurch die Berechnung der Energie erheblich, so dass schließlich sogar eine *ab-initio*-Behandlung des Problems möglich wird. Die Dichtefunktional-Theorie erfordert weitere Näherungen, namentlich der lokalen Dichtenäherung (LDA), und die Einführung von Pseudopotentialen. Ableitungen der elektronischen Energie, wie man sie etwa zur Berechnung von Phononenfrequenzen benötigt, werden mit Hilfe der Dichtefunktional-Störungstheorie berechnet.

Viele auf der Gitterdynamik beruhenden Eigenschaften eines Festkörpers können mit einem Konzept, das auf einem nicht-wechselwirkenden Phononensystem basiert, nicht erklärt werden. Für ihre Beschreibung ist es notwendig, Wechselwirkungen der Phononen untereinander zuzulassen, was die Berücksichtigung der Anharmonizität des zugrundeliegenden Gitterpotentials erfordert. Da die direkte Einbeziehung solcher Phonon-Phonon-Kopplungen jedoch in der Regel zu aufwändig ist, wird sie wenn möglich als Störung des nicht-wechselwirkenden Phononensystems aufgefasst und im Rahmen der Störungstheorie formuliert.

## 1.1 Der Festkörper

### 1.1.1 Die Gitterstruktur

#### Das periodische Gitter

Bringt man Atome in engen Kontakt zueinander, so können sie chemische Bindungen eingehen, die schließlich eine bestimmte räumliche Verteilung erzwingen. Die sich dadurch bildende Struktur stellt ein Resultat der Elektrostatik zwischen den geladenen Ionen des Systems und der Quantenmechanik der Elektronen dar und repräsentiert zugleich den Zustand minimaler Energie, die unter den gegebenen äußeren Bedingungen zulässig ist. Er wird daher auch als *Grundzustand* bezeichnet [64].

Die in der Natur auftretenden Strukturen können vielfältiger Art sein, so treten etwa Cluster oder Makromoleküle auf. Steigt die Zahl der am Aufbau beteiligten Atome, formen sich makroskopische Körper, deren physikalische Eigenschaften durch die chemische Natur ihrer Bausteine bestimmt werden. In diesem Fall spricht man von kondensierter Materie. Weist die Struktur zusätzlich eine langreichweitige Ordnung auf, liegt ein Kristall vor.

Die makroskopische Ordnung eines Kristalls geht einher mit einem periodischen Auf-

bau, der aus einer sich in allen drei Dimensionen wiederholenden Aneinanderreihung identischer Bausteinen resultiert. Solch eine periodische Struktur kann durch Punktgitter charakterisiert werden, die durch einen Satz von Gittervektoren

$$\mathbf{R}(\mathbf{l}) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.2)$$

mit den ganzen Zahlen  $\mathbf{l} := (l_1, l_2, l_3)$  und den linear unabhängigen, primitiven Gittervektoren  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), die die sogenannte Elementarzelle aufspannen, definiert sind. Eine spezielle Wahl einer solchen Elementarzelle stellt die sogenannte *Wigner-Seitz-Zelle* dar.

Die letztendliche Kristallstruktur wird schließlich durch Einführung einer Basis beschrieben, die aus einer Gruppe von  $n$  Atomen besteht, welche innerhalb der Einheitszelle liegen:

$$\mathbf{R}(\kappa) \equiv \boldsymbol{\tau}_\kappa = \sum_{i=1}^3 x_i^\kappa \mathbf{a}_i \quad \text{mit} \quad 0 \leq x_i^\kappa < 1, \quad (1.3)$$

Sie werden sodann jedem Gittervektor zugeordnet:

$$\mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) \equiv \mathbf{R}(\mathbf{l}) + \mathbf{R}(\kappa) \quad (1.4)$$

Besteht die Basis aus lediglich einem Atom, so nennt man das dazugehörige Gitter auch *Bravais-Gitter*.

Zu jedem Punktgitter kann ein reziprokes Gitter definiert werden, welches durch die Vektoren

$$\mathbf{G}_\mathbf{m} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (1.5)$$

mit den ganzen Zahlen  $\mathbf{m} := (m_1, m_2, m_3)$  und den primitiven reziproken Gittervektoren  $\mathbf{b}_i$  mit  $i = 1, 2, 3$  gegeben ist, welche der Bedingung  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  genügen müssen. Dies geschieht üblicherweise durch die Wahl

$$\mathbf{b}_i = 2\pi\epsilon_{ijk} \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)} \quad (1.6)$$

mit  $i, j, k = 1, 2, 3$ .  $\epsilon_{ijk}$  stellt den *Levi-Civita-Tensor* dar. Die *Wigner-Seitz-Zelle* des reziproken Gitters wird auch *Brillouin-Zone* genannt und spielt eine wichtige Rolle in der Gitterdynamik.

### Die Diamant- und Zinkblende-Struktur

Viele Halbleiter, so auch die in dieser Arbeit behandelten Materialien Si, Ge und GaAs, kristallisieren in der Diamant- bzw. Zinkblende-Struktur. Das zugrundeliegende Bravais-

Nachbarschalen in der Diamant- und Zinkblende-Struktur				
Schale	Abstand [a]	Atomkoordinaten [a/4]	N	$\kappa$
0	0	(0, 0, 0)	1	1
1	$\frac{1}{4}\sqrt{3}$	(1, 1, 1)	4	2
2	$\frac{1}{2}\sqrt{2}$	(2, 2, 0)	12	1
3	$\frac{1}{4}\sqrt{11}$	(3, 1, $\bar{1}$ )	12	2
4	1	(4, 0, 0)	6	1
5	$\frac{1}{4}\sqrt{19}$	(3, 3, 1)	12	2
6	$\frac{1}{2}\sqrt{6}$	(4, 2, 2)	24	1
7	$\frac{3}{4}\sqrt{3}$	(3, 3, $\bar{3}$ ), (5, 1, 1)	4, 12	2
8	$\sqrt{2}$	(4, 4, 0)	12	1

*Tabelle 1.1:* Übersicht über die Nachbarschalen der Diamant- und Zinkblende-Struktur. Angegeben sind die Schale, ihr Abstand zum Zentralatom in der Einheit [a], die Atomkoordinaten eines repräsentativen Vertreters in der Einheit [a/4], die Koordinationszahl  $N$  und das Untergitter  $\kappa$

Gitter ist kubisch-flächenzentriert (fcc) und kann durch die Basisvektoren

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

dargestellt werden. Die dazugehörige Basis besteht aus zwei Atomen an den Stellen

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\tau}_2 = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.8)$$

Während bei der Diamant-Struktur auf beiden Untergittern Atome derselben Sorte sitzen, unterscheiden sich diese bei der Zinkblende-Struktur.

Der einzig auftretende Parameter ist die Gitterkonstante  $a$ . Es werden Tetraeder ausgebildet, in deren Zentrum ein Atom des einen und auf deren Ecken Atome des anderen Untergitters im Abstand  $a/4$  sitzen. Abbildung 1.1 veranschaulicht diesen Zusammenhang am Beispiel von GaAs. Einen Überblick über die ersten acht Nachbarschalen gibt Tabelle 1.1.

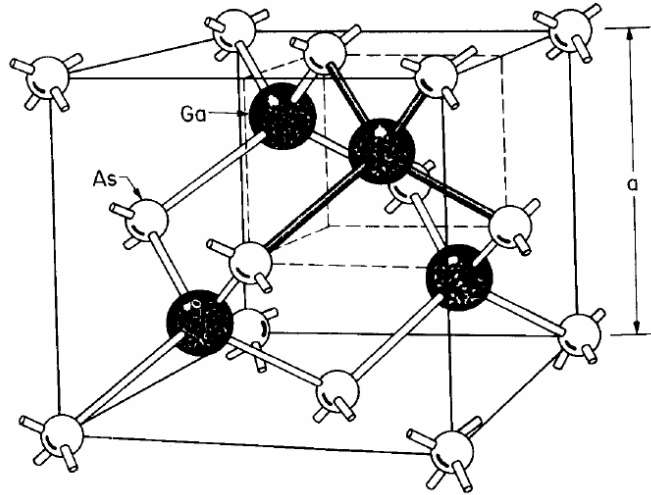


Abbildung 1.1: Die Zinkblende-Struktur mit der Gitterkonstante  $a$  am Beispiel von GaAs. Die dunklen Kugeln repräsentieren Ga, die hellen As. Die dunklen Verbindungen veranschaulichen die ausgebildeten Tetraeder

Aus Gleichung (1.6) folgen die zum fcc-Gitter reziproken Basisvektoren

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (1.9)$$

die das kubisch-raumzentrierte (bcc) Gitter aufspannen. Abbildung 1.2 zeigt die dazugehörige Brillouin-Zone zusammen mit den Hochsymmetriepunkten (in Einheiten  $2\pi/a$ )  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $X = (0, 1, 0)$ ,  $L = (1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $W = (1/2, 1, 0)$ ,  $K = (3/4, 3/4, 0)$  und  $U = (1/4, 1, 1/4)$  und den Hochsymmetrierichtungen  $\Delta = [100]$ ,  $\Lambda = [111]$  und  $\Sigma = [110]$ .

Die Raumgruppe der Zinkblende-Struktur ist die Gruppe  $T_d$ , die aus 24 Symmetrioperationen  $E$ ,  $8C_3$ ,  $3C_2$ ,  $6S_4$  und  $6\sigma_d$  besteht. Bei der Diamant-Struktur bildet zudem die Inversion die beiden Untergitter aufeinander ab, so dass diese Struktur der Raumgruppe  $O_h$  angehört.

Die Symmetrioperationen  $\mathcal{S} = \{T|t\}$ , die aus einer Drehung  $T$  und einer Translation  $t$  bestehen können, lassen die potentielle Energie des Systems invariant:

$$V(\{\mathbf{X}\}) = V(\{\mathcal{S}\mathbf{X}\}) \quad (1.10)$$

Dadurch ist es möglich, sich bei Summationen im reziproken Raum, wie sie im Rahmen der Dichtefunktional-Theorie häufig auftreten, auf einen irreduziblen Teil der Brillouin-Zone zu beschränken, der im Falle der Diamant- und Zinkblende-Struktur durch oben genannte Punkte definiert ist. Zum anderen werden die Symmetrioperationen bei der Berechnung der anharmonischen Kraftkonstanten im direkten Raum von Bedeutung sein,

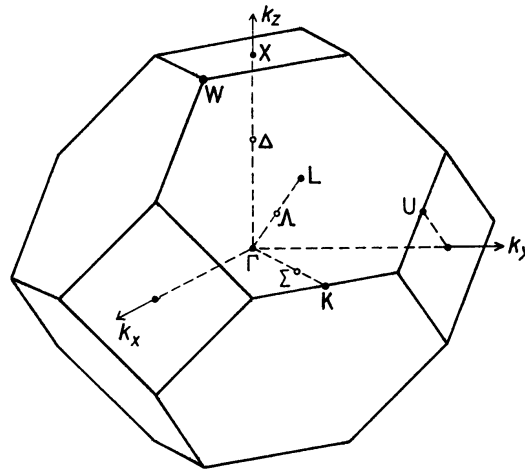


Abbildung 1.2: Die Brillouin-Zone des kubisch-flächenzentrierten Gitters. Der irreduzible Teil wird durch die Hochsymmetriepunkte  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ ,  $W$ ,  $K$  und  $U$  definiert

da sie dabei helfen, die Anzahl der unabhängigen Konstanten einzuschränken. Damit stellen die Symmetrioperationen ein wichtiges Hilfsmittel dar, um eine effiziente Berechnung physikalischer Eigenschaften zu gewährleisten.

### 1.1.2 Der Hamiltonian des Festkörpers

Ein kristalliner Festkörper ist im Allgemeinen aus positiv geladenen Kernen auf den Gitterplätzen und den dazugehörigen, mehr oder weniger delokalisierten Hüllenelektronen aufgebaut. Prinzipiell könnte man alle Rechnungen basierend auf dieser Aufteilung durchführen. Die explizite Einbeziehung aller Elektronen führt jedoch zu einem immensen Rechenaufwand, der eine praktische Durchführung oft verhindert. So entwickelt man etwa die Wellenfunktionen der elektronischen Zustände im Rahmen der DFT häufig nach ebenen Wellen, was jedoch nur effizient geschehen kann, wenn diese einen möglichst glatten Verlauf aufweisen. Diese Voraussetzung trifft aber gerade auf die Zustände der Kernelektronen nicht zu.

Man kann sich allerdings leicht davon überzeugen, dass ein solcher Aufwand meist unnötig ist. Von den Elektronenzuständen freier Atome weiß man, dass sich die Hüllenelektronen in zwei Gruppen aufteilen lassen: Auf der einen Seite hat man die Kernelektronen in geschlossenen Schalen, die mit hohen Energien von bis zu einigen tausend eV an den Atomkern gebunden sind. Ihre Wellenfunktion besitzt daher eine effektive räumliche Ausdehnung, die sehr viel kleiner ist als der üblicherweise in Festkörpern auftretende interatomare Abstand, so dass diese Zustände von den umgebenden Atomen praktisch nicht beeinflusst werden. Die Valenzelektronen hingegen, die sehr viel schwächer



an den Kern gebunden sind, erfahren einen nicht zu vernachlässigenden Überlapp ihrer Wellenfunktionen mit denen der Valenzelektronen der Nachbaratome. Damit sind vor allem die Valenzelektronen für die Bindungsverhältnisse im Festkörper verantwortlich.

Sind die Valenz- und Kernelektronenzustände durch eine ausreichend große Energielücke voneinander getrennt, ist die Unterscheidung dieser beiden Gruppen gerechtfertigt. Die Kernelektronen können fortan den jeweiligen Kernen zugerechnet werden. Zusammen bilden sie dann die sogenannten *Kern-Ionen*, in deren Potentialen sich die Valenzelektronen bewegen. Die elektrostatische Energie dieser Kern-Ionen einerseits und der Überlapp der Wellenfunktionen der Valenzzustände andererseits stellen schließlich die beiden Hauptbeiträge zu den Bindungsverhältnissen im Festkörper. Im Folgenden sollen die Kern-Ionen wieder schlicht als *Ionen* bezeichnet werden.

Durch diese Vorüberlegungen kann der Hamiltonian des Festkörpers nun in einen ionischen, einen elektronischen und einen Wechselwirkungsterm aufgeteilt werden:

$$H = H_{\text{ion}} + H_{\text{el}} + H_{\text{el-ion}} \quad (1.11)$$

Der ionische Hamiltonian

$$H_{\text{ion}} = T_{\text{ion}} + V_{\text{ion}} \quad (1.12)$$

setzt sich aus der kinetischen Energie der Ionen

$$T_{\text{ion}} = \sum_I \frac{\mathbf{P}_I^2(\mathbf{X}_I)}{2M_I} = T_{\text{ion}}(\{\mathbf{X}\}) \quad (1.13)$$

und ihrer gegenseitigen Coulombwechselwirkung

$$V_{\text{ion}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{X}_I - \mathbf{X}_J|} = V_{\text{ion}}(\{\mathbf{X}\}) \quad (1.14)$$

zusammen und ist somit eine Funktion der Ortsvektoren  $\{\mathbf{X}_I\}$  aller Ionen. Der Ortsvektor  $\mathbf{X}_I$  des  $I$ -ten Ions setzt sich aus seiner statischen Gitterpositionen  $\mathbf{R}_I$  und seiner momentanen Auslenkungen  $\mathbf{u}_I$  zusammen:

$$\mathbf{X}_I = \mathbf{R}_I + \mathbf{u}_I \quad (1.15)$$

Die Größen  $\mathbf{P}_I$ ,  $M_I$  und  $Z_I$  sind entsprechend der Impuls, die Masse und die Ladungszahl des  $I$ -ten Ions.

Der elektronische Teil ist entsprechend aufgebaut:

$$H_{\text{el}} = T_{\text{el}} + V_{\text{el}} \quad (1.16)$$

Darin bezeichnet  $T_{\text{el}}$  die kinetische Energie und  $V_{\text{el}}$  die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen:

$$T_{\text{el}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2(\mathbf{x}_i)}{2m} = T_{\text{el}}(\{\mathbf{x}\}) \quad \text{und} \quad V_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} = V_{\text{el}}(\{\mathbf{x}\}) \quad (1.17)$$

Damit ist der elektronische Hamiltonian eine Funktion der momentanen Positionen aller Elektronen  $\{\mathbf{x}_i\}$ . Die Größen  $\mathbf{x}_i$ ,  $\mathbf{p}_i$  und  $m$  stellen den Ort und den Impuls des  $i$ -ten Elektrons und die Elektronenmasse dar.

Die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Elektronen wird durch

$$H_{\text{el-ion}} = \sum_{iI} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_I|} = V_{\text{el-ion}}(\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{X}\}) \quad (1.18)$$

beschrieben und hängt sowohl von den Elektronen-, als auch von den Ionenpositionen ab.

### 1.1.3 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Zur Beschreibung der Eigenschaften des Festkörpers muss im Prinzip die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi = H \Psi \quad (1.19)$$

gelöst werden. Die Wellenfunktion  $\Psi = \Psi(\{\mathbf{x}(t)\}, \{\mathbf{X}(t)\})$  hängt sowohl von den Elektronen- als auch von den Ionenkoordinaten ab. Die weitere Lösung wird somit durch den Wechselwirkungsterm (1.18) erschwert, der das elektronische und das ionische System miteinander koppelt.

Betrachtet man die Anregungsenergien, wie sie bei den Ionen und Elektronen eines Halbleiters typischerweise auftreten, so deutet sich eine Lösung dieses Problems an. Die elektronischen Antwortzeiten können durch die fundamentale Bandlücke abgeschätzt werden, die meist im Bereich von 1 eV liegt. Dies entspricht Anregungsfrequenzen von etwa  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ , während die Frequenzen der ionischen Schwingungen lediglich eine Größenordnung von etwa  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  aufweisen [81]. Grund hierfür ist die sehr viel größere Masse der Ionen im Vergleich zu der der Elektronen. Dadurch können die Elektronen quasi instantan auf die Bewegungen der Ionen reagieren, so dass diese aus ihrer Sicht praktisch stationär sind. Auf der anderen Seite können die Ionen der Bewegung der Elektronen nicht folgen und sehen nur ein zeitlich gemitteltes adiabatisches Elektronenpotential.

Diese von BORN und OPPENHEIMER [10] erstmals angestellte Überlegung gestattet es, die beiden Teilsysteme voneinander zu trennen und so das Problem erheblich zu vereinfachen. Ausgangspunkt dafür ist die Schrödinger-Gleichung für das elektronische System,

$$(H_{\text{el}} + H_{\text{el-ion}}) \psi_{\alpha} = \mathcal{E}_{\text{el},\alpha} \psi_{\alpha}, \quad (1.20)$$

die als gelöst betrachtet werden soll. Die Eigenzustände und -energien  $\psi_{\alpha}(\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{X}\})$  und  $\mathcal{E}_{\text{el},\alpha}(\{\mathbf{X}\})$  werden durch einen kompletten Satz an Quantenzahlen  $\alpha$  charakterisiert und hängen nur noch parametrisch von  $\{\mathbf{X}\}$  ab.

Für eine gegebene Ionenkonfiguration können nun die Lösungen des zeitabhängigen Systems (1.19) nach den  $\psi_\alpha$  entwickelt werden:

$$\Psi(\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{X}(t)\}) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\{\mathbf{X}\}, t) \psi_{\alpha}(\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{X}\}) \quad (1.21)$$

Setzt man diesen Ansatz in die Schrödinger-Gleichung (1.19) ein, so ergibt sich:

$$\sum_{\alpha} \underbrace{[ (H_{\text{el}} + H_{\text{el-ion}}) \psi_{\alpha} \phi_{\alpha} ]}_{\mathcal{E}_{\text{el},\alpha} \psi_{\alpha}} + H_{\text{ion}} \psi_{\alpha} \phi_{\alpha} = i\hbar \sum_{\alpha} \psi_{\alpha} \dot{\phi}_{\alpha} \quad (1.22)$$

Berücksichtigt man die Vollständigkeit der elektronischen Wellenfunktionen,

$$\int \cdots \int d^3\{x_i\} \psi_{\beta}^* \psi_{\alpha} = \delta_{\alpha\beta}, \quad (1.23)$$

multipliziert von rechts mit  $\psi_{\beta}^*$  und integriert anschließend über alle  $x_i$ , so erhält man:

$$\mathcal{E}_{\text{el},\beta} \phi_{\beta} + \sum_{\alpha} \int \cdots \int d^3\{x_i\} \psi_{\beta}^* H_{\text{ion}} \psi_{\alpha} \phi_{\alpha} = i\hbar \dot{\phi}_{\beta} \quad (1.24)$$

Nimmt man nun an, dass die Elektronen der Ionenbewegung adiabatisch, also ohne ihren Eigenzustand zu ändern, folgen, so vertauscht der Operator  $H_{\text{ion}}$  mit der elektronischen Wellenfunktion und kann somit aus dem Integral herausgezogen werden. Damit ergibt sich schließlich für die Ionenbewegung

$$(H_{\text{ion}} + \mathcal{E}_{\text{el},\alpha}) \phi_{\alpha} = i\hbar \dot{\phi}_{\alpha} \quad (1.25)$$

als zu lösende Schrödinger-Gleichung. Die Ionen bewegen sich also in einem adiabatischen Potential

$$U_{\alpha}(\{\mathbf{X}\}) = \mathcal{E}_{\text{el},\alpha} + V_{\text{ion}}(\{\mathbf{X}\}), \quad (1.26)$$

das sich aus der Ionenkonfiguration und der Energie des Elektronensystems im Zustand  $\alpha$  zusammensetzt.

Um also die gitterdynamischen Eigenschaften eines Festkörpers berechnen zu können, muss man in zwei Schritten vorgehen: Zuerst löst man das elektronische Problem (1.20) bei festgehaltenen Ionenpositionen  $\{\mathbf{X}\}$ , was mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie durchgeführt werden kann. Daraufhin kann das ionische System an Hand der Gleichung (1.25) untersucht werden.

## 1.2 Die Gitterdynamik

Grundlage für die Untersuchung der Gitterdynamik eines Festkörpers stellt der Hamiltonian

$$H = H_{\text{ion}} + \mathcal{E}_{\text{el}} = T_{\text{ion}} + U(\{\mathbf{X}\}) \quad (1.27)$$

dar. Der Index  $\alpha$  wird im Folgenden fallengelassen, da sich das Elektronensystem im Grundzustand befinden soll und nur das dazugehörige Verhalten der Ionen von Interesse ist. Außerdem wird die Aufteilung der Gitterstruktur in Punktgitter und Basis berücksichtigt, indem die zeitabhängigen Ionenpositionen entsprechend der Beziehung (1.4) für die statischen Gitterpositionen unter Hinzunahme der Auslenkungsvektoren  $\mathbf{u}$  in der Form

$$\mathbf{X} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \middle| t \right) = \mathbf{R} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right) + \mathbf{u} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \middle| t \right) \quad (1.28)$$

ausgedrückt werden. Damit schreibt sich der Ausdruck (1.13) für die kinetische Energie der Ionen

$$T_{\text{ion}} = \sum_{\alpha \mathbf{l} \kappa} \frac{P_{\alpha}^2 \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right)}{2M_{\kappa}}, \quad (1.29)$$

während das adiabatische Potential (1.26) die Form

$$U(\{\mathbf{X}\}) = \mathcal{E}_{\text{el}} + \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{l} \\ \kappa \kappa'}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\kappa} Z_{\kappa'}}{|\mathbf{X} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right) - \mathbf{X} \left( \begin{matrix} \mathbf{l}' \\ \kappa' \end{matrix} \right)|} \quad (1.30)$$

annimmt. Ziel der Gitterdynamik ist es, Bewegungsgleichungen für die Auslenkungen  $\mathbf{u}$  zu finden und zu lösen.

### 1.2.1 Die Entwicklung des adiabatischen Potentials

Da eine direkte Auswertung des adiabatischen Potentials  $U(\{\mathbf{X}\}) = U(\{\mathbf{R} + \mathbf{u}\})$  im Allgemeinen undurchführbar ist, wird in einem weiteren Schritt eine Taylor-Entwicklung nach den als hinreichend klein angenommenen Auslenkungen  $\{\mathbf{u}\}$  der Ionen aus ihrer Ruhelage durchgeführt:

$$\begin{aligned} U(\{\mathbf{R} + \mathbf{u}\}) &= U(\{\mathbf{R}\}) + \sum_{\alpha \mathbf{l} \kappa} \Phi_{\alpha} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha \mathbf{l} \kappa \\ \alpha' \mathbf{l}' \kappa'}} \Phi_{\alpha \alpha'} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right) u_{\alpha'} \left( \begin{matrix} \mathbf{l}' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{\substack{\alpha \mathbf{l} \kappa \\ \alpha' \mathbf{l}' \kappa' \\ \alpha'' \mathbf{l}'' \kappa''}} \Phi_{\alpha \alpha' \alpha''} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' & \mathbf{l}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right) u_{\alpha'} \left( \begin{matrix} \mathbf{l}' \\ \kappa' \end{matrix} \right) u_{\alpha''} \left( \begin{matrix} \mathbf{l}'' \\ \kappa'' \end{matrix} \right) \\ &+ \mathcal{O}(u^4) \end{aligned} \quad (1.31)$$

Die griechischen Symbole stehen für die kartesischen Indizes. Der konstante Term ist für die Dynamik unbedeutend und bleibt im Folgenden unberücksichtigt. Die Entwicklungskoeffizienten  $\Phi$  sind die Ableitungen des adiabatischen Potentials nach den Aus-

lenkungen an den Gitterpunkten ( $\{\mathbf{u}\} = 0$ ):

$$\Phi_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \left. \frac{\partial U}{\partial u_{\alpha}(\kappa)} \right|_{\{\mathbf{u}\}=0} \quad (1.32)$$

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\alpha}(\kappa) \partial u_{\alpha'}(\kappa')} \right|_{\{\mathbf{u}\}=0} \quad (1.33)$$

$$\Phi_{\alpha\alpha'\alpha''} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' & \mathbf{l}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{smallmatrix} \right) = \left. \frac{\partial^3 U}{\partial u_{\alpha}(\kappa) \partial u_{\alpha'}(\kappa') \partial u_{\alpha''}(\kappa'')} \right|_{\{\mathbf{u}\}=0} \quad (1.34)$$

Die Bedeutung dieser Koeffizienten macht man sich bewusst, indem man die Kraft auf ein Atom an der Stelle  $\mathbf{R}_{\kappa}^{(\mathbf{l})}$  mit Hilfe des Hamiltonians (1.27) berechnet:

$$F_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \dot{P}_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = - \frac{\partial H}{\partial u_{\alpha}(\kappa)} \quad (1.35)$$

$$= -\Phi_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) - \sum_{\alpha' \mathbf{l}' \kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) u_{\alpha'} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l}' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right) - \dots \quad (1.36)$$

Der erste Beitrag stellt die Kraft dar, die in  $\alpha$ -Richtung auf das Atom an der Stelle  $\mathbf{R}_{\kappa}^{(\mathbf{l})}$  wirkt. Im Gleichgewichtsfall verschwinden alle diese Koeffizienten, so dass die Terme zweiter Ordnung den niedrigsten nicht-verschwindenden Beitrag zur Reihenentwicklung (1.31) liefern.

Die Koeffizienten zweiter Ordnung beschreiben die Wechselwirkung der Ionen untereinander. So gibt der zweite Term in (1.36) die Kraft in infinitesimaler  $\alpha$ -Richtung auf ein Ion an der Position  $\mathbf{R}_{\kappa}^{(\mathbf{l})}$  an, wenn das Ion an der Stelle  $\mathbf{R}_{\kappa'}^{(\mathbf{l}')}$  in  $\alpha'$ -Richtung ausgelenkt wird, während alle anderen Ionen auf den Gitterplätzen verharren. Beschränkt man sich in der Reihenentwicklung (1.31) auf die Terme bis einschließlich zweiter Ordnung, wird die Ionen-Bewegung durch einfache harmonische Oszillatoren beschrieben. Daher werden die Koeffizienten auch *harmonische Kraftkonstanten* genannt. Gemäß der Struktur (1.30) des adiabatischen Potentials bestehen die Kraftkonstanten aus zwei Anteilen:

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) = \Phi_{\alpha\alpha'}^{\text{ion}} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) + \Phi_{\alpha\alpha'}^{\text{el}} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) \quad (1.37)$$

Ein Teil rührt von der direkten ionischen Coulomb-Wechselwirkung her. Der andere wird durch die Valenzelektronen vermittelt, indem die Bewegung der Ionen eine Veränderung der Elektronenverteilung bewirkt, die ihrerseits eine zusätzliche Kraft auf die Nachbaratome ausübt.

Für die Entwicklungskoeffizienten höherer Ordnung gilt Entsprechendes. In dieser Arbeit werden die Kraftkonstanten bis zur dritten Ordnung berechnet, die auch als *kubische Kraftkonstanten* bezeichnet werden.

### 1.2.2 Die harmonische Näherung

Bricht man die Entwicklung (1.31) nach dem quadratischen Term ab, erhält man den Hamiltonian

$$H_0 = \sum_{\alpha l \kappa} \frac{P_\alpha^2(l)}{2M_\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha l \kappa \\ \alpha' l' \kappa'}} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix}, \quad (1.38)$$

der dem eines Systems gekoppelter harmonischer Oszillatoren entspricht. Deshalb spricht man in diesem Fall von der *harmonischen Näherung*.

Eine weitere Auswertung erfolgt durch das Lösen der dazugehörigen Bewegungsgleichungen. Die aus der klassischen Physik bekannte Beziehung

$$\dot{u}_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = \frac{\partial H_0}{\partial P_\alpha(l)} = \frac{P_\alpha(l)}{M_\kappa} \quad (1.39)$$

liefert zusammen mit der auf den harmonischen Fall beschränkten Kraft (1.36)

$$F_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = - \sum_{\alpha' l' \kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} \quad (1.40)$$

die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$M_\kappa \ddot{u}_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = - \sum_{\alpha' l' \kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix}. \quad (1.41)$$

Dieses System gekoppelter linearer homogener Differentialgleichungen kann mit Hilfe des Ansatzes

$$u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} \Big| t = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa}} \tilde{u}_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} e^{-i\omega(qj)t} \quad (1.42)$$

gelöst werden, bei dem aus Gründen der Konvention die Quadratwurzel der Masse als Faktor herausgezogen wurde.

Die Komponenten der Kraftkonstantenmatrizen  $\Phi_{\alpha\alpha'}$  sind nicht notwendigerweise unabhängig voneinander, da die Struktur dieser Matrizen den Symmetrieeigenschaften des Festkörpers beziehungsweise seines Potentials unterliegen. Das bedeutet insbesondere, dass die Kraftkonstanten der Translationsinvarianzbedingung

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' - l \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \quad (1.43)$$

genügen, und somit die Auslenkungen  $\tilde{u}_\alpha$  gemäß dem Blochschen Theorem aufgespalten werden können:

$$\tilde{u}_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = e_\alpha(\kappa | \mathbf{q} j) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(l)} \quad (1.44)$$

Dabei wurden periodische Randbedingungen nach *Born-von-Kármán* angewandt, die die Komponenten des Wellenvektors  $\mathbf{q}$  auf die diskreten Werte

$$q_i = \frac{2\pi}{N_i a_i} \nu_i \quad \text{mit} \quad \nu_i = 0, \dots, N_i \quad \text{und} \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.45)$$

innerhalb der ersten Brillouin-Zone beschränken. Dies erforderte die Einführung des Zweigindex  $j$ . Damit kann (1.41) in eine Eigenwertgleichung

$$\omega^2(\mathbf{q}j) e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}j) = \sum_{\alpha' \kappa'} D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) e_{\alpha'}(\kappa'|\mathbf{q}j) \quad (1.46)$$

für die *dynamische Matrix*

$$D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(l')} \quad (1.47)$$

umgeschrieben werden, die hier in der D-Konvention dargestellt wurde. Werden im Phasenfaktor zusätzlich die Untergitter in der Form

$$e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}(\kappa) - \mathbf{R}(\kappa'))} \quad (1.48)$$

berücksichtigt, gelangt man zur C-Konvention. Technisch gesehen stellt die dynamische Matrix gemäß (1.47) die Fouriertransformierte der Kraftkonstantenmatrix dar.

Durch die Translationsinvarianz (1.43) ist die dynamische Matrix unabhängig von  $\mathbf{l}$ , außerdem gilt

$$D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa'|-\mathbf{q}). \quad (1.49)$$

Beschreibt  $n$  die Anzahl der Basisatome, stellt die dynamische Matrix eine hermitesche  $(3n \times 3n)$ -Matrix dar, deren Säkulargleichung

$$\|D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q}j) \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'}\| = 0 \quad (1.50)$$

für jeden Wellenvektor  $\mathbf{q}$   $3n$  reelle Eigenwerte  $\omega^2(\mathbf{q}j)$  mit den dazugehörigen Eigenvektoren  $e(\kappa|\mathbf{q}j)$  liefert. Dadurch wird die Beschreibung der Dynamik des Festkörpers auf eine einzige Elementarzelle reduziert. Die Eigenvektoren beschreiben nun Kollektivanregungen  $(\mathbf{q}j)$ , bei denen alle Ionen des Festkörpers dieselbe Zeitabhängigkeit, jedoch eine gegenseitige Phasenverschiebung gemäß dem Blochschen Theorem aufweisen. Die Beziehung  $\omega = \omega(\mathbf{q}j)$  wird *Dispersionsrelation* genannt.

Aufgrund der Hermitizität von  $D_{\alpha\alpha'}$  gelten für die Eigenvektoren die Vollständigkeits- und Orthonormierungsrelationen:

$$\sum_j e_\alpha^*(\kappa|\mathbf{q}j) e_{\alpha'}(\kappa'|\mathbf{q}j) = \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (1.51)$$

$$\sum_{\alpha\kappa} e_\alpha^*(\kappa|\mathbf{q}j) e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}j') = \delta_{jj'} \quad (1.52)$$

### 1.2.3 Die dynamische Matrix

Die dynamische Matrix spielt also eine Schlüsselrolle bei der Ermittlung der harmonischen gitterdynamischen Eigenschaften eines Festkörpers. Zur Vorbereitung auf ihre numerisch Berechnung soll diese Größe noch ein wenig genauer untersucht werden.

#### Elektronischer und ionischer Anteil

Die dynamische Matrix ist über die Fouriertransformation (1.47) mit der harmonischen Kraftkonstantenmatrix verknüpft. Da diese ihrerseits aufgrund der Struktur des adiabatischen Potentials (1.30) in einen elektronischen und einen ionischen Anteil zerfällt, überträgt sich diese Eigenschaft auch auf die dynamische Matrix:

$$D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = D_{\alpha\alpha'}^{\text{ion}}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) + D_{\alpha\alpha'}^{\text{el}}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) \quad (1.53)$$

Ausgehend vom ionischen Anteil der Kraftkonstantenmatrix

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^{\text{ion}} = \left. \frac{\partial^2 V_{\text{ion}} \left( \left\{ R_{\alpha}(\mathbf{l}) + u_{\alpha}(\mathbf{l}) \right\} \right)}{\partial u_{\alpha}(\mathbf{l}) \partial u_{\alpha'}(\mathbf{l}')} \right|_{\{u_{\alpha}(\mathbf{l})\}=0} \quad (1.54)$$

basierend auf dem Potential (1.14) erhält man also für den ionischen Beitrag zur dynamischen Matrix

$$D_{\alpha\alpha'}^{\text{ion}}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa}M_{\kappa'}}} \sum_{\mathbf{l}'} \Phi_{\alpha\alpha'}^{\text{ion}} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{l}' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l}')} . \quad (1.55)$$

In unendlich ausgedehnten Kristallen besitzen diese Summen die Eigenschaft, dass sie aufgrund der  $1/r$ -Abhängigkeit des Potentials nur sehr langsam konvergieren. Im Hinblick auf eine effiziente numerische Berechnung wendet man daher das sogenannte *Ewald-Verfahren* an, das im Wesentlichen darauf beruht, diese Abhängigkeit durch die komplexe Fehlerfunktion

$$\text{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-y^2} dy \quad (1.56)$$

zu nähern. Als Ergebnis erhält man schließlich den *rigid-ion*-Anteil der dynamischen Matrix:

$$\begin{aligned} D_{\alpha\alpha'}^{\text{ion}}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) &= \frac{4\pi e^2 Z_{\kappa} Z_{\kappa'}}{\sqrt{M_{\kappa} M_{\kappa'}} \Omega} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{q}+\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-(\mathbf{q}+\mathbf{G})^2/4\eta^2}}{(\mathbf{q}+\mathbf{G})^2} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}) \cdot (\boldsymbol{\tau}_{\kappa} - \boldsymbol{\tau}_{\kappa'})} (\mathbf{q}+\mathbf{G})_{\alpha} (\mathbf{q}+\mathbf{G})_{\alpha'} \\ &\quad - \frac{2\pi e^2 Z_{\kappa}}{M_{\kappa} \Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-G^2/4\eta}}{G^2} \left( \sum_{\kappa''} Z_{\kappa''} e^{i\mathbf{G} \cdot (\boldsymbol{\tau}_{\kappa} - \boldsymbol{\tau}_{\kappa''})} G_{\alpha} G_{\alpha'} + \text{c.c.} \right) \delta_{\kappa\kappa'} \end{aligned} \quad (1.57)$$

Dabei ist  $\Omega$  das Volumen der Elementarzelle und  $\eta$  ein geeignet zu wählender Abschneideparameter.



Der elektronische Anteil der dynamischen Matrix ist analog zum ionischen definiert:

$$D_{\alpha\alpha'}^{\text{el}}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{\mathbf{l}'} \Phi_{\alpha\alpha'}^{\text{el}} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{l}' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(\mathbf{l}')} \quad (1.58)$$

mit

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^{\text{el}} = \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{\text{el}} \left( \left\{ R_\alpha(\mathbf{l}_\kappa) + u_\alpha(\mathbf{l}_\kappa) \right\} \right)}{\partial u_\alpha(\mathbf{l}_\kappa) \partial u_{\alpha'}(\mathbf{l}_{\kappa'})} \bigg|_{\{u_\alpha(\mathbf{l}_\kappa)\}=0} . \quad (1.59)$$

Diese Größe wird durch die statische elektrische lineare Response des Kristalls bestimmt.

Zur konkreten Berechnung geht man vom *Hellmann-Feynman-Theorem* [23, 32] aus:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int d^3r n_\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda_i} \quad (1.60)$$

Das Potential  $V_\lambda$  ist eine in den Parametern  $\lambda \equiv \{\lambda_i\}$  stetige Funktion,  $\mathcal{E}_\lambda$  die elektronische Grundzustandsenergie und  $n_\lambda$  die Elektronendichte in Abhängigkeit von  $\lambda$ . Die Elektronenkoordinaten werden im Folgenden mit  $\mathbf{r}$  bezeichnet. Um einen Ausdruck für  $\mathcal{E}_\lambda$  zu erhalten, muss man Gleichung (1.60) bis zum linearen Grad integrieren. Man erhält

$$\mathcal{E}_\lambda = \mathcal{E}_0 + \sum_i \lambda_i \int d^3r n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \quad (1.61)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int d^3r \left( \frac{\partial n_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) \quad (1.62)$$

mit der ungestörten Elektronendichte  $n_0(\mathbf{r})$ . Um dieses Ergebnis auf den vorliegenden Fall eines phononischen Systems anzuwenden, müssen die Parameter  $\lambda$  mit den Auslenkungen  $\{\mathbf{u}\}$  identifiziert werden. Da im elektronischen System ausschließlich der Wechselwirkungsterm  $V_{\text{el-ion}}$  (1.18) von den Atompositionen  $\{\mathbf{X}\}$  und damit von  $\{\mathbf{u}\}$  abhängt, ergibt sich für die elektronischen Kraftkonstanten

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^{\text{el}} \begin{pmatrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \int d^3r \left( \frac{\partial n_0(\mathbf{r})}{\partial u_\alpha(\mathbf{l}_\kappa)} \frac{\partial V_{\text{el-ion}}(\mathbf{r}, \mathbf{0})}{\partial u_{\alpha'}(\mathbf{l}'_{\kappa'})} + n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\text{el-ion}}(\mathbf{r}, \mathbf{0})}{\partial u_\alpha(\mathbf{l}_\kappa) \partial u_{\alpha'}(\mathbf{l}'_{\kappa'})} \right) . \quad (1.63)$$

Dabei werden alle Ableitungen an den Stellen  $\{u\} = 0$  gebildet.

Setzt man für die Störungen einen Bloch-Ansatz der Form

$$u_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{pmatrix} = u_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \kappa \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(\mathbf{l})} \quad (1.64)$$

an, so erhält man für den elektronischen Anteil der dynamischen Matrix schließlich:

$$D_{\alpha\alpha'}^{\text{el}}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \int_\Omega d^3r \left( \frac{\partial n_0(\mathbf{r})}{\partial u_\alpha(\mathbf{q}_\kappa)} \right)^* \frac{\partial V_{\text{el-ion}}(\mathbf{r}, \mathbf{u})}{\partial u_{\alpha'}(\mathbf{q}_{\kappa'})} \quad (1.65)$$

$$+ \frac{\delta_{\kappa\kappa'}}{M_\kappa} \int_\Omega d^3r n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\text{el-ion}}(\mathbf{r}, \mathbf{u})}{\partial u_\alpha(\mathbf{q}_\kappa^=0) \partial u_{\alpha'}(\mathbf{q}_{\kappa'}^=0)} \quad (1.66)$$

Der elektronische Anteil der dynamischen Matrix ist also einerseits von der Grundzustands-Elektronendichte  $n_0(\mathbf{r})$ , die innerhalb der Dichtefunktional-Theorie berechnet werden kann, und andererseits von der linearen Response  $n_u(\mathbf{r})$  des Systems, die über die Dichtefunktional-Störungstheorie zugänglich ist, abhängig. Die Ableitungen des Potentials  $V_{\text{el-ion}}$  gewinnt man innerhalb der Pseudopotentialtheorie.

### Polare Halbleiter

In polaren Halbleitern ist ein weiterer Effekt zu berücksichtigen. Hier schwingen im Grenzfall langer Wellenlängen ( $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ ) im Falle longitudinal-optisch polarisierter Phononen das kationische und das anionische Untergitter starr gegeneinander. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungen dieser beiden Systeme bildet sich bei diesen Schwingungen ein makroskopisches elektrisches Feldes  $\mathbf{E}$  aus, welches eine zusätzliche Rückstellkraft auf die Ionen bewirkt. Dadurch erhöht sich die Frequenz der longitudinalen Schwingungen im Vergleich zu den transversalen, was eine Aufspaltung der Phononenfrequenzen am  $\Gamma$ -Punkt bewirkt. Es ist daher gerechtfertigt, die dynamische Matrix ebenfalls in einen analytischen und einen nicht-analytischen Anteil aufzuteilen:

$$D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa'|\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}) = D_{\alpha\alpha'}^{\text{an}}(\kappa\kappa'|\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}) + D_{\alpha\alpha'}^{\text{na}}(\kappa\kappa'|\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}) \quad (1.67)$$

Der analytische Teil  $D^{\text{an}}$  wird aus der Antwort auf ein  $\Gamma$ -Phonon berechnet, wobei makroskopische elektrische Felder unberücksichtigt bleiben. Der nicht-analytische Anteil  $D^{\text{na}}$  hingegen kann in die Form

$$D_{\alpha\alpha'}^{\text{na}}(\kappa\kappa'|\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}) = \frac{4\pi e^2}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}\Omega} \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_\kappa^*)_\alpha (\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_{\kappa'}^*)_{\alpha'}}{\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}} \quad (1.68)$$

gebracht werden [5]. Er ist somit durch die *Bornschen Effektivladungen*  $\mathbf{Z}_\kappa^*$  und die *makroskopische Dielektrizitätskonstante*  $\boldsymbol{\epsilon}_\infty$  bestimmt. Beide Größen sind innerhalb der DFPT zugänglich.

Für  $\mathbf{q}$ -Vektoren jenseits des Zonenzentrums können polare Halbleiter weiterhin wie nicht-polare behandelt werden.

#### 1.2.4 Normalkoordinaten

Der harmonische Hamiltonian  $H_0$  (1.38) beschreibt über die Auslenkungen  $\{\mathbf{u}\}$  und Impulse  $\{\mathbf{P}\}$  die lokalisierten, gekoppelten Schwingungen der einzelnen Ionen des Festkörpers. Diese Darstellung kann durch die Einführung von Normalkoordinaten vereinfacht werden, da auf diese Weise auf eine Beschreibung von ungekoppelten Kollektivschwingungen gewechselt wird. Die dazu benötigten Hilfsmittel wurden mit der Diagonalisierung des Hamiltonians, die zur dynamischen Matrix geführt hat, bereits erarbeitet.

Die Auslenkung eines Ions an der Stelle  $\mathbf{R}(\mathbf{l})$  kann mit Hilfe des vollständigen Satzes der Eigenlösungen dargestellt werden:

$$u_\alpha \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \middle| t \right) = \frac{1}{\sqrt{NM_\kappa}} \sum_{\mathbf{q}j} f(\mathbf{q}j) e^{-i\omega(\mathbf{q}j)t} e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}j) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l})} \quad (1.69)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{NM_\kappa}} \sum_{\mathbf{q}j} e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}j) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l})} Q(\mathbf{q}j|t) \quad (1.70)$$

Dabei wurden die Normalkoordinaten der Kollektivmode  $(\mathbf{q}j)$  mit Hilfe der Entwicklungskoeffizienten definiert:

$$Q(\mathbf{q}j|t) = f(\mathbf{q}j) e^{-i\omega(\mathbf{q}j)t} \quad (1.71)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha \mathbf{l} \kappa} \sqrt{M_\kappa} u_\alpha \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \middle| t \right) e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}j) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l})} \quad (1.72)$$

Mit dem daraus folgenden kanonischen Impuls  $P(\mathbf{q}j|t) = \dot{Q}^*(\mathbf{q}j|t)$  kann ein Ausdruck für den Impuls des entsprechenden Ions angegeben werden:

$$P_\alpha \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right) = M_\kappa \dot{u}_\alpha \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right) = \sqrt{\frac{M_\kappa}{N}} \sum_{\mathbf{q}j} e_\alpha^*(\kappa|\mathbf{q}j) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l})} P(\mathbf{q}j|t) \quad (1.73)$$

Setzt man Gleichungen (1.70) und (1.73) in den harmonischen Hamiltonian (1.38) ein, ergibt sich

$$H_0(Q(\mathbf{q}j), P(\mathbf{q}j)) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}j} (P^*(\mathbf{q}j) P(\mathbf{q}j) + \omega^2(\mathbf{q}j) Q^*(\mathbf{q}j) Q(\mathbf{q}j)) . \quad (1.74)$$

Die Herleitung erfordert neben den Gleichungen (1.46), (1.47) und (1.49) die Orthonormierungsbedingungen (1.51) und (1.52), sowie

$$e_\alpha(\kappa|-\mathbf{q}j) = e_\alpha^*(\kappa|\mathbf{q}j) \quad \text{und} \quad Q(-\mathbf{q}j|t) = Q^*(\mathbf{q}j|t) . \quad (1.75)$$

Außerdem wird bei der Summation über die Gittervektoren auf die *Bornsche Deltafunktion*

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{l}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l})} = \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{q}', -\mathbf{q}+\mathbf{G}} = \Delta(\mathbf{q}' + \mathbf{q}) \quad (1.76)$$

zurückgegriffen. Die auftretenden reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$  verschwinden alle bis auf  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ , da die Vektoren  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{q}'$  aus der ersten Brillouin-Zone stammen.

Der Hamiltonian (1.74) beschreibt nun  $3rN$  ungekoppelte harmonische Oszillatoren, die jeweils einer Kollektivanregung  $(\mathbf{q}j)$  des Kristalls entsprechen. Die Moden führen harmonische Oszillationen gemäß

$$\ddot{Q}(\mathbf{q}j) = \dot{P}(\mathbf{q}j) = -\frac{\partial H_0}{\partial Q(\mathbf{q}j)} = -\omega^2(\mathbf{q}j) Q(\mathbf{q}j) \quad (1.77)$$

aus, deren Entkopplung jedoch nur im harmonischen Fall gelingt. Entwickelt man das adiabatische Potential nach Termen höherer Ordnung, müssen Wechselwirkungen der Moden untereinander berücksichtigt werden.

### 1.2.5 Quantisierung

Die bisherige Herleitung der Gitterdynamik geschah rein klassisch, also ohne quantenmechanische Prinzipien einzubeziehen. Dies soll nun nachgeholt werden, indem die Gitterschwingungen quantisiert werden und so letztlich der Begriff des *Phonons* eingeführt werden kann.

Die Auslenkungen  $u_\alpha(\mathbf{l}_\kappa)$  und Impulse  $P_\alpha(\mathbf{l}_\kappa)$  der Ionen werden in einem ersten Schritt durch Einführung der Operatoren  $\hat{u}_\alpha(\mathbf{l}_\kappa)$  und  $\hat{P}_\alpha(\mathbf{l}_\kappa)$ , die den Vertauschungsrelationen

$$\left[ \hat{u}_\alpha(\mathbf{l}_\kappa), \hat{u}_{\alpha'}(\mathbf{l}'_{\kappa'}) \right]_- = \left[ \hat{P}_\alpha(\mathbf{l}_\kappa), \hat{P}_{\alpha'}(\mathbf{l}'_{\kappa'}) \right]_- = 0 \quad (1.78)$$

$$\left[ \hat{u}_\alpha(\mathbf{l}_\kappa), \hat{P}_{\alpha'}(\mathbf{l}'_{\kappa'}) \right]_- = i\hbar \delta_{\alpha,\alpha'} \delta_{\mathbf{l},\mathbf{l}'} \delta_{\kappa,\kappa'} \quad (1.79)$$

gehorschen, quantisiert. Die Klammer  $[\dots]_-$  bezeichnet den quantenmechanischen Kommutator.

Substituiert man diese Operatoren in die Normalkoordinaten (1.72) und die entsprechenden kanonischen Impulse (1.73), ergeben sich die dazugehörigen Vertauschungsrelationen:

$$\left[ \hat{Q}(\mathbf{q}j), \hat{Q}(\mathbf{q}'j') \right]_- = \left[ \hat{P}(\mathbf{q}j), \hat{P}(\mathbf{q}'j') \right]_- = 0 \quad (1.80)$$

$$\left[ \hat{Q}(\mathbf{q}j), \hat{P}(\mathbf{q}'j') \right]_- = i\hbar \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \delta_{j,j'} \quad (1.81)$$

Im Folgenden führt man die Operatoren  $a^\dagger(\mathbf{q}j)$  bzw.  $a(\mathbf{q}j)$  ein, mit denen sich die Normalkoordinaten und kanonischen Impulse durch

$$\hat{Q}(\mathbf{q}j) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{q}j)}} \left( a(\mathbf{q}j) + a^\dagger(-\mathbf{q}j) \right) \quad (1.82)$$

$$\hat{P}(\mathbf{q}j) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega(\mathbf{q}j)}{2}} \left( a^\dagger(\mathbf{q}j) - a(-\mathbf{q}j) \right) \quad (1.83)$$

ausdrücken lassen. Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in den harmonischen Hamiltonian (1.38) erhält man schließlich in quantisierter Form:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{q}j} \hbar\omega(\mathbf{q}j) \left( a^\dagger(\mathbf{q}j) a(\mathbf{q}j) + \frac{1}{2} \right) \quad (1.84)$$

Die Operatoren  $a^\dagger(\mathbf{q}j)$  und  $a(\mathbf{q}j)$  können als *Erzeugungs-* und *Vernichtungsoperatoren* von  $(\mathbf{q}j)$ -Phononen aufgefasst werden. Mit Hilfe der Umkehrfunktionen von (1.82) und (1.83) können ihre Vertauschungsrelationen ermittelt werden:

$$\left[ a^\dagger(\mathbf{q}j), a^\dagger(\mathbf{q}'j') \right]_- = \left[ a(\mathbf{q}j), a(\mathbf{q}'j') \right]_- = 0 \quad (1.85)$$

$$\left[ a(\mathbf{q}j), a^\dagger(\mathbf{q}'j') \right]_- = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \delta_{j,j'} \quad (1.86)$$

Sie entsprechen denen von Bosonen. Wendet man diese Operatoren auf einen Fock-Zustand an, so erhöht bzw. erniedrigt sich die entsprechende *Besetzungszahl*  $n(\mathbf{q}j)$  um eins:

$$a^\dagger(\mathbf{q}j) |N; \dots, n(\mathbf{q}j), \dots\rangle = \sqrt{n(\mathbf{q}j) + 1} |N + 1; \dots, n(\mathbf{q}j) + 1, \dots\rangle \quad (1.87)$$

$$a(\mathbf{q}j) |N; \dots, n(\mathbf{q}j), \dots\rangle = \sqrt{n(\mathbf{q}j)} |N - 1; \dots, n(\mathbf{q}j) - 1, \dots\rangle \quad (1.88)$$

Der aus diesen Operatoren gebildete *Besetzungszahloperator*

$$\hat{n}(\mathbf{q}j) = a^\dagger(\mathbf{q}j) a(\mathbf{q}j) \quad (1.89)$$

hat als Eigenzustände gerade die Fock-Zustände mit der Besetzungszahl  $n(\mathbf{q}j)$  als zugehörigen Eigenwert:

$$\hat{n}(\mathbf{q}j) |N; \dots, n(\mathbf{q}j), \dots\rangle = n(\mathbf{q}j) |N; \dots, n(\mathbf{q}j), \dots\rangle \quad (1.90)$$

Schwingungszustände können also von beliebig vielen Phononen besetzt werden, d.h. die Besetzungszahl, die im thermischen Gleichgewicht durch die *Bose-Einstein-Besetzungszahl*

$$n(\mathbf{q}j) \equiv \langle \hat{n}(\mathbf{q}j) \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega(\mathbf{q}j)} - 1} \quad (1.91)$$

gegeben ist, kann jede natürliche Zahl annehmen.

Der Hamiltonian in harmonischer Näherung kann nun in seiner üblichen Form

$$\hat{H}_0 = \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} \left( \hat{n}_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.92)$$

dargestellt werden, aus der die Quantisierung der Gitterschwingungen hervorgeht. Hier wurde zudem die Konvention  $\lambda \equiv (\mathbf{q}j)$  und  $-\lambda \equiv (-\mathbf{q}j)$  eingeführt.

Die Gesamtenergie des kollektiven Schwingungszustandes besteht also aus der Nullpunktsenergie

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}, \quad (1.93)$$

zuzüglich weiterer Energiequanten  $\hbar \omega_{\lambda}$ , die im harmonischen Fall voneinander entkoppelten Quasiteilchen, den sogenannten *Phononen*, zugeordnet werden.

### 1.2.6 Die anharmonische Störungstheorie

Die bisherige Beschreibung der Gitterdynamik war auf den harmonischen Beitrag in der Entwicklung des Potentials (1.31) beschränkt. Als Ergebnis erhielt man den Hamiltonian (1.92), der den Schwingungszustand des Systems als nicht-wechselwirkende, entkoppelte Phononen beschreibt.

Eine Reihe physikalischer Eigenschaften wie die Wärmeausdehnung eines Kristallgitters oder seine Wärmeleitung können dagegen nicht durch ein Phononensystem dargestellt werden, dem eine dem Superpositionsprinzip gehorchende Gesamtheit von harmonischen Normalschwingungen zugeordnet ist. Zur Beschreibung werden vielmehr unelastische Dreiphononenprozesse benötigt, die auf der Anharmonizität des Gitterpotentials beruhen.

Sind die anharmonischen Beiträge zum Kristallpotential klein genug, kann das Problem störungstheoretisch behandelt werden. Dadurch kann das Konzept der Phononen aufrechterhalten werden, doch sollen diese fortan in Wechselwirkung miteinander treten können. Zu diesem Zweck lässt man in der Entwicklung (1.31) Terme jenseits der zweiten Ordnung zu und teilt das gesamte System in einen harmonischen und einen anharmonischen Anteil auf:

$$H = H_0 + H_1 \quad (1.94)$$

Der harmonische Teil  $H_0$  soll nach wie vor durch (1.92) gegeben sein und als gelöst vorausgesetzt werden, während  $H_1$  als Störung des harmonischen Systems aufgefasst wird.

Die Phononennormalkoordinaten können mit Hilfe der Ausdrücke (1.70) und (1.82) und des Phononen-Feldoperators  $A_\lambda = a_{-\lambda}^\dagger + a_\lambda$  in die Form

$$u_\alpha \left( \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_\kappa}} \sum_\lambda \frac{e_\alpha(\kappa|\lambda)}{\sqrt{\omega_\lambda}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(l)} A_\lambda \quad (1.95)$$

gebracht und in die Entwicklung (1.31) substituiert werden. Für den anharmonischen Teil  $H_1$  des Hamiltonians ergibt sich sodann der Ausdruck:

$$H_1 = \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} V(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) A_{\lambda_1} A_{\lambda_2} A_{\lambda_3} + \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} V(\lambda_1 \dots \lambda_4) A_{\lambda_1} \dots A_{\lambda_4} + \dots \quad (1.96)$$

$$\equiv V_3 + V_4 + \dots \quad (1.97)$$

In die anharmonischen Beiträge  $n$ -ter Ordnung  $V_n$  gehen die Impulsraum-Kopplungskoeffizienten  $V(\lambda_1 \dots \lambda_n)$  ein. In niedrigster Ordnung wird ein Dreiphononenprozess beschrieben:

$$V(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) = \frac{1}{3!} \left( \frac{\hbar}{2N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\lambda_1} \omega_{\lambda_2} \omega_{\lambda_3}}} \times \sum_{\substack{\alpha\beta\gamma \\ \kappa\kappa'\kappa''}} \frac{e_\alpha(\kappa|\lambda_1)}{\sqrt{M_\kappa}} \frac{e_\beta(\kappa'|\lambda_2)}{\sqrt{M_{\kappa'}}} \frac{e_\gamma(\kappa''|\lambda_3)}{\sqrt{M_{\kappa''}}} D_{\alpha\beta\gamma} \left( \begin{matrix} \mathbf{q}_1 & \mathbf{q}_2 & \mathbf{q}_3 \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) \quad (1.98)$$

Analog zur dynamischen Matrix (1.47) ist der *dynamische Tensor* als Fouriertransformierte der kubischen Entwicklungskoeffizienten (1.34) definiert:

$$D_{\alpha\beta\gamma} \left( \begin{matrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) = \sum_{l'l''} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \left( \begin{matrix} l & l' & l'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(l)} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}(l')} e^{i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}(l'')} \quad (1.99)$$

Dieser Tensor wird auch als *Kopplungstensor* bezeichnet, da er eine Kopplung der im harmonischen Fall noch voneinander unabhängigen Phononen bewirkt und Wechselwirkungen zwischen ihnen beschreibt.

Berücksichtigt man die Translationsinvarianz für die kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten, für die entsprechend dem harmonischen Fall (1.43)

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' & \mathbf{l}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{l}' - \mathbf{l} & \mathbf{l}'' - \mathbf{l} \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} \quad (1.100)$$

gilt, kann zusammen mit der Bornschen Deltafunktion (1.76) der Ausdruck für den Kopplungstensor vereinfacht werden:

$$D_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} = N \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', G} \sum_{\mathbf{l}' \mathbf{l}''} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{l}' & \mathbf{l}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l}')} e^{i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l}'')} \quad (1.101)$$

Dieser Tensor kann direkt *ab initio* berechnet werden. Dazu wird er wie schon zuvor die dynamische Matrix in einen elektronischen und einen ionischen Anteil (1.53) zerlegt:

$$D_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} = D_{\alpha\beta\gamma}^{\text{el}} \begin{pmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} + D_{\alpha\beta\gamma}^{\text{ion}} \begin{pmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} \quad (1.102)$$

Der elektronische Anteil wird im Rahmen der Dichtefunktional-Störungstheorie berechnet, für den ionischen kommen wieder Ewald-Summationsverfahren zum Einsatz [65].

In polaren Materialien muss ebenfalls in Analogie zur dynamischen Matrix das Auftreten eines makroskopischen Feldes berücksichtigt werden, was auch hier wiederum zu einem Aufspalten in einen analytischen und einen nicht-analytischen Teil (1.67) führt:

$$D_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} = D_{\alpha\beta\gamma}^{\text{an}} \begin{pmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} + D_{\alpha\beta\gamma}^{\text{na}} \begin{pmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} \quad (1.103)$$

### 1.3 Thermodynamische Störungstheorie

Der um anharmonische Beiträge erweiterte Hamiltonian (1.94) kann im Gegensatz zum harmonischen Teil (1.92) nicht mehr exakt gelöst werden. Die durch die anharmonischen Wechselwirkungen eingeführten phononischen Kopplungen stellen ein Vielteilchen-Problem dar, das nur noch mit Näherungsmethoden behandelt werden kann.

Üblicherweise werden solche Vielteilchen-Probleme mittels Korrelationsfunktionen beschrieben, die bei  $T = 0$  mit Hilfe der Green-Funktion

$$G(\sigma, t, t') = i \langle |C_{\sigma}(t) C_{\sigma}^{\dagger}(t')| \rangle \quad (1.104)$$

berechnet werden [46].  $C_{\sigma}(t)$  ist ein dem betrachteten System genügender Operator mit einem passenden Satz an Quantenzahlen  $\sigma$ , der der Heisenbergschen Zeitentwicklung

$$C_{\sigma}(t) = e^{iHt/\hbar} C_{\sigma} e^{-iHt/\hbar} \quad (1.105)$$

gehorcht.  $|\rangle$  stellt den Grundzustand des durch den Hamiltonian  $H$  beschriebenen Systems dar und ist daher ein Eigenzustand.

In dieser Arbeit werden die anharmonischen Beiträge zum Debye-Waller-Faktor und zu den EXAFS-Kumulanten berechnet. Diese makroskopischen Größen sind temperaturabhängig, so dass thermodynamische Korrelationsfunktionen berechnet werden müssen. Aus der Quantenstatistik weiß man, dass dazu eine Mittelung über alle mikroskopischen Zustände des System notwendig ist, die im Falle dieser Arbeit die phononischen Auslenkungsmuster darstellen. Mit Hilfe der Spurbildung erhält man:

$$\langle \dots \rangle = Z^{-1} \text{Sp}(e^{-\beta H} \dots) \equiv \sum_i \langle i | e^{-\beta H} \dots | i \rangle \quad (1.106)$$

In diesem Ausdruck tritt  $\beta = 1/k_B T$  mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und die Zustandssumme

$$Z = \text{Sp}(e^{-\beta H}) \quad (1.107)$$

auf. Die Spur wird dabei über einen kompletten orthonormalen Satz an Quantenzuständen  $|i\rangle$  gebildet.

Würde man nun in diesen Ausdruck für den thermodynamischen Mittelwert Operatoren der Form (1.105) einsetzen, müsste man die beiden auftretenden Exponentialfunktionen  $\exp(\pm i H t / \hbar)$  und  $\exp(-\beta H)$  unabhängig voneinander entwickeln. Um diesen Aufwand zu umgehen, wird auf eine von MATSUBARA entwickelte Methode zurückgegriffen, die auf der formalen Äquivalenz von imaginärer Zeit  $it$  und inverser Temperatur  $\tau$  beruht [46]. Durch die Ersetzung  $t \rightarrow -i\hbar\tau$  können die Exponentialfunktionen zusammengefasst und mit Hilfe einer einzigen Entwicklung ausgewertet werden.

Ausgangspunkt ist die Definition der *Matsubara-Green-Funktion* für Phononen:

$$\mathcal{G}(AB, \tau, \tau') = \langle T_\tau A(\tau) B(\tau') \rangle \quad (1.108)$$

Die Operatoren  $A$  und  $B$  sollen dabei als Summen von Produkten der Phononen-Feldoperatoren  $A_\lambda$  darstellbar sein und die Operatoren eine  $\tau$ -Entwicklung entsprechend des Heisenbergbildes aufweisen, also vom vollen Hamiltonian  $H$  des Systems gemäß der Form

$$A(\tau) = e^{\tau H} A e^{-\tau H}, \quad (1.109)$$

abhängen. Der Zeitordnungsoperator  $T_\tau$  stellt sicher, dass die Operatoren mit kleinstem  $\tau$  am weitesten nach rechts angeordnet werden.

Durch Ausnützen der Zeitentwicklung (1.109) und der Invarianz der Spur unter zyklischer Vertauschung der Operatoren kann gezeigt werden, dass die Matsubara-Green-Funktion nur von der Differenz  $\tau - \tau'$  abhängt und  $\tau'$  im Folgenden zu Null gesetzt werden kann:

$$\mathcal{G}(AB, \tau) = \langle T_\tau A(\tau) B(0) \rangle \quad (1.110)$$



Die weitere Auswertung erfolgt durch Berücksichtigung der Aufteilung des Systems in den ungestörten Teil  $H_0$ , dessen Lösung als bekannt vorausgesetzt wird und für den die Störung, die durch  $H_1$  verursacht wird, ermittelt werden soll. Zu diesen Zweck wird der Operator

$$U(\tau) = e^{\tau H_0} e^{-\tau H} \quad (1.111)$$

eingeführt, mit dessen Hilfe in die Wechselwirkungsdarstellung der Operatoren gewechselt werden kann, in der die  $\tau$ -Entwicklung nur durch den ungestörten Hamiltonian  $H_0$  gegeben ist:

$$\tilde{A}(\tau) = e^{\tau H_0} A e^{-\tau H_0} \quad (1.112)$$

Operatoren in dieser Darstellung sollen im Folgenden durch eine Tilde gekennzeichnet sein.

Die Matsubara-Green-Funktion (1.108) kann nun mit Hilfe von (1.106) für  $\tau > 0$  umgeschrieben werden:

$$\mathcal{G}(AB, \tau) = \frac{\text{Sp}(e^{-\beta H_0} U(\beta) U^{-1}(\tau) \tilde{A}(\tau) U(\tau) \tilde{B}(0))}{\text{Sp}(e^{-\beta H_0} U(\beta))} \quad (1.113)$$

Um den Operator  $U(\tau)$  in Abhängigkeit von  $\tau$ -geordneten Produkten angeben zu können, betrachtet man die Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial \tau} U(\tau) = e^{\tau H_0} (H_0 - H) e^{-\tau H} = -e^{\tau H_0} H_1 e^{-\tau H} = -\tilde{H}_1(\tau) U(\tau) \quad (1.114)$$

und integriert diese anschließend mit der Randbedingung  $U(0) = 1$ :

$$U(\tau) = 1 - \int_0^\tau d\tau_1 \tilde{H}_1(\tau_1) U(\tau_1) \quad (1.115)$$

Daraus erhält man durch Iteration die Lösung

$$U(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^\tau d\tau_1 \cdots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \tilde{H}_1(\tau_1) \cdots \tilde{H}_1(\tau_n), \quad (1.116)$$

deren Integrationsgrenzen durch Ausnutzen des Ordnungsoperators  $T_\tau$  vereinfacht werden kann:

$$U(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\tau d\tau_1 \cdots \int_0^\tau d\tau_n T_\tau [\tilde{H}_1(\tau_1) \tilde{H}_1(\tau_2) \tilde{H}_1(\tau_3) \cdots \tilde{H}_1(\tau_n)] \quad (1.117)$$

$$\equiv T_\tau \exp \left[ - \int_0^\tau d\tau_1 \tilde{H}_1(\tau_1) \right] \quad (1.118)$$

Für die darüber hinaus eingeführte sogenannte *S-Matrix*

$$S(\tau_1, \tau_2) = T_\tau \exp \left[ - \int_{\tau_1}^{\tau_2} d\tau \tilde{H}_1(\tau) \right] \quad (1.119)$$

lassen sich folgende Eigenschaften zeigen:

$$S(\tau_1, \tau_2) = S(\tau_2 - \tau_1) \quad (1.120)$$

$$S(\tau_1, \tau_2) S(\tau_2, \tau_3) = S(\tau_1, \tau_3) \quad (1.121)$$

$$S(\tau_1, \tau_2) = U(\tau_1) U^{-1}(\tau_2) \quad (1.122)$$

Der letzte Ausdruck macht die Beziehung zum  $U$ -Operator deutlich und erlaubt eine Umformulierung der Matsubara-Green-Funktion:

$$\mathcal{G}(AB, \tau) = \frac{\text{Sp}(e^{-\beta H_0} S(\beta, \tau) \tilde{A}(\tau) S(\tau) \tilde{B}(0))}{\text{Sp}(e^{-\beta H_0} S(\beta))} \quad (1.123)$$

In Analogie zu (1.106) ist der harmonische Mittelwert durch die Beziehung

$$\langle \dots \rangle_0 = Z_0^{-1} \text{Sp}(e^{-\beta H_0} \dots) \quad \text{mit} \quad Z_0 = \text{Sp}(e^{-\beta H_0}) \quad (1.124)$$

gegeben, in der die Spur über die als bekannt vorausgesetzten Eigenzustände des ungestörten Hamiltonians  $H_0$  gebildet wird. In Verbindung mit dem Ordnungsoperator  $T_\tau$  und den Eigenschaften der  $S$ -Matrix erlaubt er schließlich eine kompakte Schreibweise der Matsubara-Green-Funktion:

$$\mathcal{G}(AB, \tau) = \frac{\langle T_\tau [S(\beta) \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(0)] \rangle_0}{\langle S(\beta) \rangle_0} \quad (1.125)$$

### 1.3.1 Auswertung der Matsubara-Green-Funktion

Die Auswertung der Matsubara-Green-Funktion geschieht durch Entwicklung der  $S$ -Matrix gemäß Gleichung (1.119). Der Zähler ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} & \langle T_\tau [S(\beta) \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(0)] \rangle_0 \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_n \langle T_\tau \tilde{A}(\tau) \tilde{H}_1(\tau_1) \cdots \tilde{H}_1(\tau_n) \tilde{B}(0) \rangle_0 \end{aligned} \quad (1.126)$$

Die Operatoren  $\tilde{H}_1(\tau_n)$  bestehen nach (1.96) aus Linearkombinationen der Phononen-Feldoperatoren  $\tilde{A}_{\lambda_i}(\tau_n)$ . Die Operatoren  $\tilde{A}$  und  $\tilde{B}$  werden in dieser Arbeit Kombinationen der phononischen Auslenkungen (1.95) darstellen und somit ebenfalls von den Feldoperatoren abhängen, so dass zur Berechnung der Matsubara-Green-Funktion die Aufgabe besteht, Korrelationsfunktionen der Form

$$\langle T_\tau \tilde{A}_{\lambda_1}(\tau_1) \cdots \tilde{A}_{\lambda_{2m}}(\tau_{2m}) \rangle_0 \quad (1.127)$$

zu ermitteln.

Die Feldoperatoren innerhalb dieser Funktion müssen immer paarweise in den Indizes in der Form  $\{\lambda_i, -\lambda_i\}$  auftreten. Eine sukzessive Anwendung aller Operatoren  $\tilde{A}_{\lambda_i}$

auf den Zustand  $|i\rangle$  muss bei der Spurbildung letztlich wieder ebendiesen Ausgangszustand ergeben, um bei der abschließenden Multiplikation mit dem Zustand  $\langle i|$  einen nicht-verschwindenden Beitrag zu erzeugen. Alle harmonischen Korrelationsfunktionen mit einer ungeraden Anzahl an Feldoperatoren fallen daher grundsätzlich weg und brauchen bei der Auswertung nicht berücksichtigt zu werden.

Eine weitere Vereinfachung des Ausdrucks erfolgt mit Hilfe des *Wickschen Theorems* [7]. Dieses besagt, dass der harmonische Erwartungswert über ein Produkt aus einer geradzahigen Operatorenzahl  $2m$  in eine Summe aus  $(2m)!/(2^m m!)$  Produkten aus harmonischen Paarkorrelationsfunktionen zerlegt werden kann. Beispielsweise kann die Vierfachkorrelationsfunktion wie folgt umgewandelt werden:

$$\begin{aligned} \langle T_\tau \tilde{A}_{\lambda_1}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_2}(\tau_2) \tilde{A}_{\lambda_3}(\tau_3) \tilde{A}_{\lambda_4}(\tau_4) \rangle_0 &= \\ \langle T_\tau \tilde{A}_{\lambda_1}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_2}(\tau_2) \rangle_0 \langle T_\tau \tilde{A}_{\lambda_3}(\tau_3) \tilde{A}_{\lambda_4}(\tau_4) \rangle_0 &+ \\ \langle T_\tau \tilde{A}_{\lambda_1}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_3}(\tau_3) \rangle_0 \langle T_\tau \tilde{A}_{\lambda_2}(\tau_2) \tilde{A}_{\lambda_4}(\tau_4) \rangle_0 &+ \\ \langle T_\tau \tilde{A}_{\lambda_1}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_4}(\tau_4) \rangle_0 \langle T_\tau \tilde{A}_{\lambda_2}(\tau_2) \tilde{A}_{\lambda_3}(\tau_3) \rangle_0 & \end{aligned} \quad (1.128)$$

Die auftretenden Paarkorrelationsfunktionen können mit Hilfe der expliziten Zeitentwicklung der Phononen-Feldoperatoren

$$\tilde{A}_\lambda(\tau) = e^{\tau H_0} (a_{-\lambda}^\dagger + a_\lambda) e^{-\tau H_0} = a_{-\lambda}^\dagger e^{\tau \hbar \omega_\lambda} + a_\lambda e^{-\tau \hbar \omega_\lambda} \quad (1.129)$$

leicht berechnet werden:

$$\langle T_\tau \tilde{A}_\lambda(\tau) \tilde{A}_{\lambda'}(\tau') \rangle_0 = e^{|\tau-\tau'| \hbar \omega_\lambda} \langle a_{-\lambda}^\dagger a_{\lambda'} \rangle_0 + e^{-|\tau-\tau'| \hbar \omega_\lambda} \langle a_{-\lambda} a_{\lambda'}^\dagger \rangle_0 \quad (1.130)$$

$$= \delta_{-\lambda, \lambda'} \mathcal{G}_0(\lambda, \tau - \tau') \quad (1.131)$$

Der neu eingeführte Operator  $\mathcal{G}_0$  stellt den sogenannten *harmonischen Phononen-Propagator* dar. Er hängt nur noch von der Differenz  $\tau - \tau'$  ab, so dass die  $\tau'$ -Abhängigkeit wieder fallengelassen werden kann. Die noch übriggebliebenen Korrelationsfunktionen lassen sich mit Hilfe der Vertauschungsrelationen (1.85) und dem Erwartungswert des Besetzungszahloperators (1.91) weiter auswerten. Man erhält schließlich:

$$\mathcal{G}_0(\lambda, \tau) = n_\lambda e^{|\tau| \hbar \omega_\lambda} + (n_\lambda + 1) e^{-|\tau| \hbar \omega_\lambda} \quad (1.132)$$

Die näherungsweise Berechnung der Matsubara-Green-Funktion erfolgt nun durch Entwicklung des Zählers (1.126) bis zu einer ausreichenden Ordnung der Störungstheorie. In die Korrelationsfunktionen wird die Entwicklung (1.96) des anharmonischen Teils  $H_1$  des Hamiltonians eingesetzt, die ebenfalls in ausreichender Ordnung abgebrochen wird. Alle nun auftretenden Korrelationsfunktionen mit einer geraden Anzahl an Phononen-Feldoperatoren werden sodann weiter ausgewertet. Gemäß des Wickschen Theorems bildet man alle möglichen Feldoperator-Paarungen, die gerade harmonische Phononen-Propagatoren darstellen, und integriert anschließend über die internen Variablen

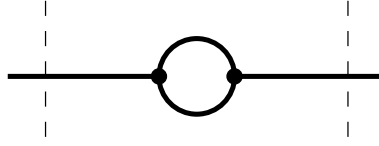


Abbildung 1.3: Beispiel für ein Feynman-Diagramm, das einen Störungsterm zweiter Ordnung mit zwei Kopplungen dritter Ordnung  $V(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)$  und zwei externen Anschlüssen repräsentiert. Die Kopplungen werden durch die Vertices (Punkte), die harmonischen Phononenpropagatoren  $\mathcal{G}_0$  durch Linien dargestellt

$\tau_1$  bis  $\tau_n$ . Dabei tragen alle Summanden der Entwicklung, die durch Vertauschen der internen Variablen unter Berücksichtigung der Symmetrie der Kopplungskoeffizienten  $V(\lambda_1 \dots \lambda_n)$  bzgl. ihrer Parameter auseinander hervorgehen, denselben Beitrag zur Entwicklung bei. Es reicht daher aus, solche Terme nur einmal zu berechnen und als entsprechend gewichteten Beitrag zur Summe hinzuzurechnen [7].

Die Berechnung der einzelnen Summanden kann durch den Einsatz von Feynman-Graphen vereinfacht werden [46]. Ein Beispiel zeigt Abbildung 1.3. In diesen Graphen werden die Kopplungen  $n$ -ter Ordnung  $V(\lambda_1 \dots \lambda_n)$  bei den Temperaturen  $\tau_i$  durch Vertices mit jeweils  $n$  internen Anschlüssen dargestellt. Hinzu kommen entsprechende externe Anschlüsse durch die Operatoren  $A$  und  $B$ . Je zwei Anschlüsse werden durch einen durch eine Linie repräsentierten harmonischen Phononen-Propagator miteinander verbunden. Diese Linien sind aufgrund der  $\tau \rightarrow -\tau$ -Symmetrie des Propagators (1.132) ungerichtet. An jedem Vertex wird über die Kopplungskoeffizienten (1.98) bzw. der Kopplungstensoren (1.101) ein Faktor  $\delta_{q_1+\dots+q_n, G}$  eingeführt, so dass für alle an einem Vertex ein- und auslaufenden Linien Quasiimpulserhaltung gelten muss.

Zudem haben die auftretenden  $\delta$ -Funktionen einen zusätzlichen Effekt: Kann ein Diagramm mittels Durchtrennen einer einzigen Phononenlinie in zwei disjunkte Teilgraphen zerlegt werden, muss für diese Phononenlinie  $q = 0$  gelten. Für Gitter, in denen die Atompositionen vollständig durch Symmetrie bestimmt sind, bedeutet dies eine reine Translation des Kristalls. Diese beeinflusst die Energie nicht, so dass durch solche Graphen repräsentierte Terme in der Entwicklung wegfallen und folglich nicht berücksichtigt werden müssen.

Eine entsprechende Auswertung kann für den Nenner der Matsubara-Green-Funktion, der sogenannten *Vakuumamplitude*  $\langle S(\beta) \rangle_0$ , durchgeführt werden. Diese unterscheidet sich vor allem durch die fehlenden externen Anschlüsse von der bereits beschriebenen Entwicklung. Vergleicht man nun diese beiden Entwicklungen, kann gezeigt werden, dass der Zähler in einen Anteil mit externen Anschlüssen und eben der Vakuumampli-

tude faktorisiert [7]:

$$\langle T_\tau[S(\beta) \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(0)] \rangle_0 = \langle T_\tau[S(\beta) \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(0)] \rangle_{0,c} \langle S(\beta) \rangle_0 \quad (1.133)$$

Der Index „c“ (*connected*) symbolisiert, dass nur solche Terme berücksichtigt werden, die durch Diagramme repräsentiert werden, in denen alle eventuell auftretenden disjunkten Unterdiagramme Verbindungen mit externen Anschlüssen besitzen.

Da sich somit die Vakuumsamplitude nach (1.123) wegekürzt, ist zur Berechnung der Matsubara-Green-Funktion also lediglich die Berechnung einer einzigen Entwicklung nötig, die zudem nur die Terme mit externen Anschlüssen beinhaltet:

$$\mathcal{G}(AB, \tau) = \langle T_\tau[S(\beta) \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(0)] \rangle_{0,c} \quad (1.134)$$

### 1.3.2 Die Kumulanten-Entwicklung

Bestehen die Operatoren  $A$  und  $B$  aus Exponentialfunktionen der Form

$$A = \exp(-k\tilde{A}(\tau)) \quad \text{und} \quad B = \exp(-k\tilde{B}(0)), \quad (1.135)$$

so nimmt die Matsubara-Green-Funktion mit Hilfe der Größe

$$-\tilde{X}(\tau) = -\tilde{A}(\tau) - \tilde{B}(0) \quad (1.136)$$

die Form

$$\mathcal{G}(AB, \tau) = \langle \exp(-k\tilde{X}(\tau)) \rangle = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-k)^n}{n!} \langle X^n \rangle \quad (1.137)$$

an. In diesem Ausdruck wurde die Exponentialfunktion nach  $X$  entwickelt. Die dabei auftretenden Entwicklungskoeffizienten  $\langle X^n \rangle$  stellen die *Momente* der Entwicklung dar.

Betrachtet man im Folgenden den Logarithmus der Matsubara-Green-Funktion und berücksichtigt dabei die Darstellung

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} x^n \quad (1.138)$$

der  $\ln$ -Funktion, so erhält man die Entwicklung:

$$\ln \mathcal{G}(AB, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-k)^n}{n!} C_n \quad (1.139)$$

Die hierbei auftretenden Entwicklungskoeffizienten  $C_n$  werden *Kumulanten* genannt und können durch einen Koeffizientenvergleich mit den Momenten in Beziehung gesetzt werden. Dazu entwickelt man den Logarithmus von (1.137) gemäß (1.138) und sortiert die

sich ergebenden Terme nach Potenzen von  $k$ . Als Ergebnis erhält man:

$$C_1 = \langle X \rangle \quad (1.140)$$

$$C_2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad (1.141)$$

$$C_3 = \langle X^3 \rangle - 3 \langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2 \langle X \rangle^3 \quad (1.142)$$

$$C_4 = \langle X^4 \rangle - 4 \langle X^3 \rangle \langle X \rangle - 3 \langle X^2 \rangle^2 + 12 \langle X^2 \rangle \langle X \rangle^2 - 6 \langle X \rangle^4 \quad (1.143)$$

Um nun die Matsubara-Green-Funktion mit Hilfe der Kumulanten-Entwicklung zu berechnen, kann man entweder die Kumulanten gemäß (1.140) bis (1.143) durch die Momente darstellen, die sodann mit Hilfe der im vorigen Abschnitt besprochene Methode entwickelt werden. Anschließend können die Kumulanten in die Entwicklung (1.139) eingesetzt werden. Diese Vorgehensweise wird bei der Berechnung der EXAFS-Kumulanten in Kapitel 7 Anwendung finden.

Eine Alternative zur Kumulanten-Entwicklung kann durch Auswertung der in der Momenten-Entwicklung (1.137) auftretenden Korrelationsfunktionen hergeleitet werden [7]. Die Matsubara-Green-Funktion nimmt dabei die Form

$$\mathcal{G}(AB, \tau) = 1 + \sum_i F_i = 1 + \sum_{\text{conn}} F_{\text{conn}} + \sum_{\text{disc}} F_{\text{disc}} \quad (1.144)$$

an, in der die auftretenden Diagramme  $F_i$  sowohl zusammenhängend (*connected*), als auch nicht zusammenhängend (*disconnected*) sein können. Bei letzteren faktorisiert die Integration über die internen Variablen in zwei oder mehr unabhängige Terme, so dass sie schließlich in entsprechende Produkte aus mehreren Korrelationsfunktionen zerfallen. Durch Umsortierung der Reihe lassen sich die auftretenden Terme eindeutig den Beiträgen zuordnen, die sich durch Entwicklung der Exponentialfunktion der Darstellung

$$\mathcal{G}(AB, \tau) = \exp \left( \sum_{\text{conn}} F_{\text{conn}} \right) \quad (1.145)$$

ergeben. In der im Argument auftretenden Summe sollen dabei nur noch die zusammenhängenden Diagramme  $F_{\text{conn}}$  berücksichtigt werden.

Beide Entwicklungen sind somit äquivalent, so dass die Matsubara-Green-Funktion als Exponentialfunktion dargestellt werden kann, deren Argument sich alternativ zur Kumulanten-Entwicklung (1.139) durch

$$\ln \mathcal{G}(AB, \tau) = \left\langle T_\tau \exp \left[ -\tilde{A}(\tau) - \tilde{B}(0) - \int_0^\beta d\tau \tilde{H}_1(\tau) \right] \right\rangle_{0, \text{conn}(AB)} \quad (1.146)$$

auswerten lässt. Man führt dazu also im Grunde eine Momenten-Entwicklung gemäß (1.137) durch, bei der jedoch nur noch die Terme Berücksichtigung finden, die gerade zusammenhängenden Diagrammen entsprechen. Da insbesondere wieder alle Beiträge

zur Vakuumamplitude wegfallen, besitzen alle diese Diagramme zusätzlich mindestens einen externen Anschluss durch  $A$  oder  $B$ , was durch den Index „conn( $AB$ )“ ausgedrückt werden soll.

Diese Methode wird bei der Entwicklung des Debye-Waller-Exponenten in Kapitel 6 Verwendung finden.

### 1.3.3 Die Spektralfunktion

Die Streueigenschaften eines Kristalls werden in erster Born-Näherung durch Zeit-Korrelationsfunktionen der Form

$$\langle A(t)B(0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \rho(AB, \omega) \quad (1.147)$$

bestimmt. Ihre Fouriertransformierte  $\rho(AB, \omega)$  wird als *Spektralfunktion* bezeichnet und wird zur Beschreibung des differentiellen Streuquerschnitts benötigt (siehe Kapitel 6). Sie kann über

$$\rho(AB, \omega) = 2(n+1) \operatorname{Im} G_r(AB, \omega) \quad (1.148)$$

mit Hilfe des Imaginärteils der *retardierten Green-Funktion* berechnet werden [7].

Letztere ist über die Fouriertransformierte der Matsubara-Green-Funktion

$$\mathcal{G}(AB, i\omega_n) = \beta^{-1} \int_0^\beta d\tau e^{i\hbar\tau\omega_n} \mathcal{G}(AB, \tau) \quad \text{mit} \quad \omega_n = \frac{2\pi n}{\beta\hbar} \quad (1.149)$$

zugänglich. Dazu wird der Definitionsbereich dieser ursprünglich nur auf den diskreten Frequenzen  $i\omega_n$  definierten Funktion durch analytische Fortsetzung auf die gesamte komplexen Ebene erweitert, so dass sie zu einer Funktion  $\mathcal{G}(AB, \Omega)$  der komplexen Variable  $\Omega$  wird. Diese besitzt nun entlang der reellen Achse eine Diskontinuität, aus deren unmittelbaren Nachbarschaft sich die retardierte Green-Funktion herleiten lässt. Dazu nähert man sich der Diskontinuität von oben, indem man  $\Omega = \omega + i\varepsilon$  setzt:

$$G_r(AB, \omega) = -\frac{\beta\hbar}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \mathcal{G}(AB, \omega + i\varepsilon) \quad (1.150)$$

Damit sind die Streueigenschaften eines Systems über (1.149) mit Hilfe der Matsubara-Green-Funktion (1.108) ermittelbar.





## Kapitel 2

# *ab-initio*-Gitterdynamik

Zur theoretischen Untersuchung der gitterdynamischen Eigenschaften von Festkörpern wurden anfänglich Modelle verwendet, die die Wechselwirkungen zwischen den Gitterionen an Hand von Parametern zu beschreiben versuchten, die an experimentelle Daten angepasst werden mussten. Die bekanntesten Vertreter hierfür sind das *Born-von-Kármán*-Modell, das *shell*-Modell und das *bond-charge*-Modell [81]. Das Zurückgreifen auf experimentelle Daten ist allerdings aus Sicht eines Theoretikers letztlich nicht zufriedenstellend, da dieser bestrebt ist, auf Basis von *ab-initio*-Methoden alle Eigenschaften lediglich durch Angabe der beteiligten Elemente parameterfrei bestimmen zu können.

Bereits in den 60er-Jahren des vergangenen Jahrhunderts erarbeiteten HOHENBERG UND KOHN [33] und KOHN UND SHAM [39] eine Theorie, die die Wellenfunktion zur Beschreibung der Grundzustandseigenschaften eines Festkörpers durch die Elektronendichte als Fundamentalgröße ablöst und das Problem dadurch erheblich vereinfacht. Zusammen mit den im Folgenden immer leistungsfähiger werdenden Computern konnte sich diese sogenannte Dichtefunktional-Theorie (DFT) schließlich durchsetzen. Sie hat sich seitdem zu einem wichtigen Hilfsmittel der theoretischen Festkörperphysik entwickelt, die eine parameterfreie Berechnung der Grundzustandseigenschaften gestattet.

Eine Erweiterung dieser Theorie in Form der Dichtefunktional-Störungstheorie (DFPT) wurde in den 80er-Jahren durch ZEIN UND BARONI [82] entwickelt. Sie erlaubt die Berechnung der linearen Response der Elektronendichte auf äußere Störungen und damit der Dynamik des Festkörpers.

### 2.1 Die Elektronendichte

Der Abschnitt 1.2.3 hat gezeigt, dass zur Berechnung der dynamischen Matrix eines Festkörpers die Elektronendichte  $n_0(\mathbf{r})$  und ihre Ableitungen nach den Auslenkungsvektoren  $\mathbf{u}_{\kappa}^l$  benötigt werden. Diese Größen sind prinzipiell durch Lösen der Schrödinger-

gleichung (1.20) für ein aus  $N$  Elektronen bestehendes System

$$H_N \Psi_N(\{\mathbf{r}\}) = \mathcal{E} \Psi_N(\{\mathbf{r}\}) \quad (2.1)$$

mit dem  $N$ -Teilchen-Hamiltonian

$$H_N = H_{\text{el}} + V_{\text{ext}}(\{\mathbf{r}\}) = T_{\text{el}} + V_{\text{el}}(\{\mathbf{r}\}) + V_{\text{ext}}(\{\mathbf{r}\}) \quad (2.2)$$

zugänglich. Die Elektronen sollen sich im externen Potential der Ionen (1.18) bewegen:

$$V_{\text{ext}}(\{\mathbf{r}\}) = V_{\text{el-ion}}(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{i=1}^N v_{\text{el-ion}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.3)$$

Die Abhängigkeit von den Kernkoordinaten  $\{\mathbf{X}\}$  wurde dabei unterdrückt, da diese gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung nur parametrischen Charakter besitzen. In einem unendlichen Kristall besteht das externe Potential also aus einer Summe von Wechselwirkungstermen und ist für alle Elektronen identisch.

Der übliche Schritt zur Lösung dieses Vielteilchen-Problems besteht darin, für die Wellenfunktion  $\Psi_N(\{\mathbf{r}\})$  eine Slaterdeterminante anzusetzen, die aus den Einteilchenwellenfunktionen  $\psi_\alpha(\mathbf{r})$  gebildet wird.  $\alpha$  stellt einen kompletten Quantenzahlensatz dar.

Damit führt man die Variation

$$\delta \left\{ \langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle - \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha} (\langle \psi_{\alpha} | \psi_{\alpha} \rangle - 1) \right\} = 0 \quad (2.4)$$

durch, die die Normalisierungsbedingung für die  $\psi_{\alpha}$  mit Hilfe der Lagrangeparameter  $\mathcal{E}_{\alpha}$  beinhaltet. Als Ergebnis erhält man die wohlbekannten *Hartree-Fock-Gleichungen*

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H},\alpha}(\mathbf{r}) + V_{\text{x},\alpha}(\mathbf{r}) \right) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

mit dem *Hartree-Potential*

$$V_{\text{H},\alpha}(\mathbf{r}) = \int d^3 r' n(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.6)$$

und dem *Austausch-Potential*

$$V_{\text{x},\alpha}(\mathbf{r}) = - \int d^3 r' n_{\text{x},\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') . \quad (2.7)$$

Dabei stellt

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} |\psi_{\beta}(\mathbf{r})|^2 , \quad (2.8)$$

die Elektronendichte und

$$en_{\text{x},\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = e \sum_{\beta, ||} \frac{\psi_{\beta}^*(\mathbf{r}') \psi_{\alpha}(\mathbf{r}') \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\beta}(\mathbf{r})}{\psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r})} \quad (2.9)$$

die *Austausch-Ladungsdichte* dar. Letztere verhindert ein Zerfallen des Austausch-Potentials in effektive Einteilchenpotentiale und steht damit einer erheblichen Vereinfachung des Problems im Weg. Zur Lösung ist daher nach wie vor die Wellenfunktion  $\Psi_N(\{\mathbf{r}\})$  nötig, die von den  $3 \times N$  Koordinaten  $\{\mathbf{r}\} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  abhängt. Es gelingt zwar durch Näherungen, die Ladungsdichte als fundamentale Größe, die nur noch von drei Koordinaten abhängt, in den Hartee-Fock-Formalismus einzuführen und obiges Problem zu umgehen, jedoch versagt der Formalismus schließlich bei der Frage nach der Korrelation der Elektronen.

Hier hat sich das Konzept der Dichtefunktional-Theorie, das direkte Lösen der Schrödingergleichung und Auffinden der komplexen Wellenfunktion zu umgehen, als äußerst erfolgreich erwiesen. Da die Wellenfunktion jedoch letztlich nur dazu benötigt wird, die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  nach (2.8) zu berechnen, liegt es nahe, die Dichte selbst zum Zentrum der theoretischen Betrachtung zu machen. Tatsächlich konnten HOHENBERG UND KOHN bereits 1964 zeigen, dass die Grundzustandsenergie eines nicht-relativistischen, stationären Elektronensystems in Abhängigkeit von der Elektronendichte angegeben werden kann [33]. KOHN UND SHAM entwickelten kurz darauf ein Verfahren, das die Berechnung der Grundzustandsenergie  $E[n]$  und der Elektronendichte auf Basis von Einteilchen-Gleichungen und unter Verwendung von Näherungen ermöglicht [39]. Zusätzlich erlaubt dieses Verfahren die Berücksichtigung der Elektronen-Korrelation.

## 2.2 Die Dichtefunktional-Theorie

Die Schrödingergleichung (2.1) impliziert, dass sämtliche Grundzustandseigenschaften eines Elektronensystems, und damit auch die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$ , Funktionale vom externen Potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  sind. Das *Hohenberg-Kohn-Theorem* erweitert nun diese triviale Aussage, indem es auch den Umkehrschluss zulässt: Das externe Potential ist eineindeutig bis auf eine Konstante durch die Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  bestimmt. Das bedeutet, dass damit auch alle übrigen Eigenschaften des Systems durch die Grundzustandsdichte gegeben und daher Funktionale von  $n(\mathbf{r})$  sind. Definiert man das Funktional

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T_{\text{el}} + V_{\text{el}} | \Psi \rangle, \quad (2.10)$$

wobei nur Wellenfunktionen  $\Psi$  zugelassen sind, die über

$$n(\mathbf{r}) = \int \cdots \int d^3 r_2 \cdots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad \text{und} \quad N = \int d^3 r n(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

zu einer korrekt normierten Elektronendichte führen, so lässt sich die Grundzustandsenergie als Funktional von  $n(\mathbf{r})$  ausdrücken:

$$E[n] = F[n] + \int d^3 r n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

Um diese Energie zu berechnen, ist also nicht mehr die Kenntnis der komplizierten Vielteilchen-Wellenfunktion  $\Psi$ , sondern nur noch die der vergleichsweise einfachen Einteilchen-Dichte  $n(\mathbf{r})$  nötig. Zur Ermittlung sowohl der Grundzustandsenergie als auch der Grundzustandsdichte macht man einen einfachen Variationsansatz der Form

$$\delta \left\{ E[n] - \mu \left( \int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right) \right\} = 0, \quad (2.13)$$

dem man die Teilchenzahl als Nebenbedingung auferlegt. Der dabei auftretende Lagrange-Faktor  $\mu$  stellt das chemische Potential dar.

Das Funktional  $F[n]$  hängt durch  $V_{\text{el}}$  nur von der Wechselwirkung der Elektronen untereinander und nicht vom externen Potential ab, hat also universellen Charakter.

Das bisher vorgestellte Verfahren ist exakt, jedoch scheitert man bei der Berechnung der Grundzustandsenergie an der unbekannten Form des Funktionals  $F[n]$ . Dieses Problem wurde von Kohn und Sham gelöst, indem sie einen Satz selbstkonsistent zu lösen der Einteilchen-Gleichungen auf Basis des Variationsverfahrens entwickelten, die die Bestimmung der Energie näherungsweise erlauben.

### 2.2.1 Die Kohn-Sham-Gleichungen

Das Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass alle physikalischen Eigenschaften eines Systems miteinander wechselwirkender Elektronen eindeutig durch ihre Grundzustandsdichte bestimmt wird. Diese Eigenschaft ist unabhängig von der genauen Art der Wechselwirkung, gilt also speziell auch für den Fall wechselwirkungsfreier Teilchen. Diese Tatsache macht man sich nach KOHN UND SHAM zunutze, indem man das korrekte physikalische System wechselwirkender Elektronen auf ein fiktives System freier Elektronen mit effektivem Potential abbildet. An die Grundzustandsdichte der beiden Systeme wird die Bedingung geknüpft, dass sie identisch sein müssen, so dass das effektive Potential eindeutig definiert ist. Der Vorteil des neuen Systems liegt nun in der Möglichkeit, für die Wellenfunktion einen Produktansatz wählen zu können und so zu Einteilchen-Gleichungen zu gelangen, die das Problem erheblich vereinfachen.

Um das effektive Potential und die Grundzustandsdichte zu ermitteln, betrachtet man die Energiefunktionale beider Systeme. Im Falle bestehender Wechselwirkung ist die Energie durch

$$E[n] = F[n] + E_{\text{ext}}[n] = T_{\text{el}}[n] + V_{\text{el}}[n] + E_{\text{ext}}[n] \quad (2.14)$$

gegeben, während für das fiktive System

$$E[n] = T_{0,\text{el}}[n] + E_{\text{eff}}[n] \quad (2.15)$$

gelten muss.  $T_{0,\text{el}}$  ist die kinetische Energie nicht-wechselwirkender Elektronen,  $E_{\text{eff}}[n]$  ein auf dem effektiven Potential  $V_{\text{eff}}$  basierendes Funktional.

Von der kinetischen Energie  $T_{\text{el}}[n]$  spaltet man im Folgenden die der freien Elektronen und von der elektronischen Wechselwirkung die Hartree-Energie

$$E_{\text{H}}[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.16)$$

ab:

$$T_{\text{el}}[n] = T_{0,\text{el}}[n] + A[n] \quad (2.17)$$

$$V_{\text{el}}[n] = E_{\text{H}}[n] + B[n] \quad (2.18)$$

$$(2.19)$$

Man erhält dadurch für das Funktional  $F[n]$

$$F[n] = T_{0,\text{el}}[n] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (2.20)$$

mit der *Austausch-Korrelations-Energie*

$$E_{\text{xc}}[n] = A[n] + B[n]. \quad (2.21)$$

Setzt man  $F[n]$  in das Energiefunktional des realen Systems (2.14) ein,

$$E[n] = T_{0,\text{el}}[n] + (E_{\text{H}}[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_{\text{xc}}[n]), \quad (2.22)$$

und vergleicht es mit dem des fiktiven Systems, so ergibt sich für  $E_{\text{eff}}[n]$ :

$$E_{\text{eff}}[n] = E_{\text{H}}[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (2.23)$$

Die im fiktiven System entkoppelten Elektronen bewegen sich also in einem effektiven Potential  $V_{\text{eff}}$ , dem eine Energie

$$E_{\text{eff}}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

entspricht, die sich ihrerseits aus der Hartree-Energie, der Energie

$$E_{\text{ext}}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (2.25)$$

die durch das externe Potential  $V_{\text{ext}}$  verursacht wird, und der Austausch-Korrelations-Energie zusammensetzt.

Im wechselwirkungsfreien System erreicht man mit einem Produktansatz der Form

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.26)$$

für die Wellenfunktion die Separation des Hamiltonians und erhält die *Kohn-Sham-Gleichungen* (2.27) bis (2.31):

$$H_{\text{KS}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.27)$$

mit dem Kohn-Sham-Hamiltonian

$$H_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

in dem das effektive Kohn-Sham-Potential

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

auftaucht. Für das Austausch-Korrelations-Potential  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  gilt

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.30)$$

für die Dichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.31)$$

Nach Gleichung (2.29) hängt das Kohn-Sham-Potential über die Dichte  $n(\mathbf{r})$  von den Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$  ab, so dass die Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent zu lösen sind.

Weder die Kohn-Sham-Eigenwerte  $\epsilon_i$ , noch die Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$  besitzen physikalische Bedeutung. Diese Eigenschaft trifft einzig auf die Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  gemäß der ursprünglichen Zielsetzung zu. Dennoch kann nun mit Hilfe der Kohn-Sham-Eigenwerte die Grundzustandsenergie angegeben werden:

$$E[n] = \sum_i \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n] - \int d^3r n(\mathbf{r}) V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

Voraussetzung hierfür ist allerdings die Kenntnis der Austausch-Korrelations-Energie  $E_{\text{xc}}$ , welche nach Gleichung (2.20) den unbekannten Teil des Funktional  $F[n]$  darstellt. In einem weiteren Schritt muss also ein Ausdruck hierfür entwickelt werden.

## 2.2.2 Die Lokale-Dichte-Näherung

Bereits in ihrer Originalarbeit schlugen KOHN UND SHAM ein Verfahren vor, mit dem die Austausch-Korrelations-Energie berechnet werden kann. Ausgangspunkt hierfür bildet der Ansatz

$$E_{\text{xc}}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.33)$$

mit der Austausch-Korrelations-Energie  $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$  pro Elektron. Im Normalfall ist diese Größe nicht bekannt, so dass man sich mit einer Näherung begnügen muss. Die Annahme, dass jedes Volumen (das so klein sein soll, dass darin die Ladungsdichte konstant ist) denselben Beitrag zur Austausch-Korrelations-Energie liefert wie ein gleich großes Volumen eines homogenen Elektronengases gleicher Dichte, erlaubt es,  $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$  durch sein homogenes Pendant  $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))$  zu ersetzen. Damit erhält man den lokalen Ausdruck

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})), \quad (2.34)$$

mit dem man schließlich das Austausch-Korrelations-Potential angeben kann:

$$V_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{d}{dn} \left( n \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n) \right)_{n=n(\mathbf{r})} = \left( \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n) + n \frac{d\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n)}{dn} \right)_{n=n(\mathbf{r})} \quad (2.35)$$

Diese Näherung ist auch als *Lokale-Dichte-Näherung* (LDA) bekannt.

Zur weiteren Berechnung zerlegt man  $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}$  in seinen Austausch- und seinen Korrelations-Anteil:

$$\epsilon_{xc}^{\text{hom}} = \epsilon_x^{\text{hom}} + \epsilon_c^{\text{hom}} \quad (2.36)$$

Für ersteren kann sodann der Hartree-Fock-Beitrag des freien Elektronengases verwendet werden, während der Korrelationsanteil in der Regel aus Monte-Carlo-Simulationen gewonnen wird.

Obwohl man bei dieser Näherung auf die konstante Dichte des homogenen Elektronengases zurückgreift, funktioniert die LDA auch für inhomogene Systeme erstaunlich gut. Trotzdem hat auch dieses Verfahren Schwächen, beispielsweise bei der Berechnung von Bandlücken in Halbleitern [5].

## 2.3 Pseudopotentialtheorie

Die häufigste Implementierung der DFT stellt die *plane wave-pseudo potential*-Methode dar [5]. Ebene Wellen der Form

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.37)$$

nach denen man die Operatoren und Wellenfunktionen entwickelt, bieten den Vorzug, dass sich durch ihre Verwendung einfach zu lösenden, lineare Gleichungssysteme ergeben, deren Dimension durch Einführung einer Abschneideenergie

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (2.38)$$

leicht beschränkt werden kann. Zudem sind sie unabhängig von den Atompositionen und können problemlos zwischen realem und reziprokem Raum mit Hilfe der *fast fourier transformation* (FFT) umgewandelt werden.

Die Entwicklung der Wellenfunktionen nach ebenen Wellen macht jedoch nur Sinn, wenn sie hinreichend „glatt“ sind. Diese Voraussetzung trifft auf die Rumpfelektronen jedoch nicht zu, da deren Wellenfunktionen starke Oszillationen aufweisen. Diese *core*-Elektronen sitzen auf energetisch tiefen, abgeschlossenen Schalen und bleiben daher durch Bindungen im Festkörper weitgehend unbeeinflusst. Man fasst sie mit dem Atomkern zum Ionenrumpf zusammen, in dessen effektivem Potential sich die sogenannten Valenzelektronen bewegen, welche für die chemischen Bindungen im Festkörper verantwortlich sind. In großer Entfernung zum Atomkern besitzen ihre Wellenfunktionen den erforderlichen glatten Verlauf. Aufgrund der Orthogonalität der Kern- und Valenzzustände beginnen jedoch auch sie in Kernnähe stark zu oszillieren. Eine Lösung hierfür liefern sogenannte *Pseudopotentiale*, die gerade so konstruiert werden, dass sie in Kernnähe einen glatten Verlauf aufweisen, während sie die Bindungseigenschaften des realen Potentials möglichst gut simulieren.

Dazu teilt man die elektronischen Zustände in Rump fzustände  $|\psi_\alpha^{\text{core}}\rangle$  und Valenzzustände  $|\psi_\beta^{\text{val}}\rangle$  auf, die den Orthogonalitätsbedingungen

$$\langle \psi_\alpha^{\text{core}} | \psi_{\alpha'}^{\text{core}} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.39)$$

$$\langle \psi_\beta^{\text{val}} | \psi_{\beta'}^{\text{val}} \rangle = \delta_{\beta\beta'} \quad (2.40)$$

$$\langle \psi_\alpha^{\text{core}} | \psi_\beta^{\text{val}} \rangle = 0 \quad (2.41)$$

unterliegen [12].  $\alpha$  und  $\beta$  sind dabei die entsprechenden Quantenzahlen.

Durch Einführen von Pseudozuständen  $|\psi_\beta^{\text{ps}}\rangle$ , die nicht notwendigerweise senkrecht auf den Rump fzuständen stehen müssen, kann man die Valenzzustände ersetzen:

$$|\psi_\beta^{\text{val}}\rangle = (1 - \mathcal{P})|\psi_\beta^{\text{ps}}\rangle \quad (2.42)$$

Der Projektionsoperator  $\mathcal{P}$  ist dabei durch die Beziehung

$$\mathcal{P} = \sum_{\alpha} |\psi_\alpha^{\text{core}}\rangle \langle \psi_\alpha^{\text{core}}| \quad (2.43)$$

gegeben. Setzt man diese Zustände in die KOHN-SHAM-Gleichungen ein, so erhält man die sogenannten Pseudo-Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{\text{KS}}^{\text{ps}}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.44)$$

mit dem Pseudopotential

$$V_{\text{KS}}^{\text{ps}} = V_{\text{KS}} - \sum_{\alpha} (\epsilon_\alpha - \epsilon_\beta) |\psi_\alpha^{\text{core}}\rangle \langle \psi_\alpha^{\text{core}}|. \quad (2.45)$$

Durch diese Bedingungen sind die Pseudozustände noch nicht eindeutig bestimmt.



Zur Erzeugung von Pseudopotentialen geht man sodann von der Form

$$V_{\text{at}}^{\text{ps}} = V_0(r) + \sum_{l,m} V_l(r) |l, m\rangle \langle l, m| \quad (2.46)$$

mit dem lokalen Anteil  $V_0(r)$ , der durch den Kern erzeugt wird, und dem nicht-lokalen Wechselwirkungsanteil mit den Drehimpulsquantenzahlen  $l$  und  $m$  aus. Die in dieser Arbeit verwendeten Potentiale gehören zur Klasse der *normerhaltenden* Pseudopotentiale, die die Übertragbarkeit auf verschiedene chemische Umgebungen zum Ziel haben. Dazu werden ihnen folgende Bedingungen auferlegt:

- Die Energieeigenwerte des Pseudoatoms sollen identisch mit denen aus *all-electron*-Rechnungen sein:

$$\epsilon_\beta = \epsilon_\beta^{\text{ps}} \quad (2.47)$$

- Die Pseudowellenfunktionen sollen mit den realen Wellenfunktionen außerhalb eines bestimmten Abschneideradius  $r_{c,l}$  übereinstimmen,

$$\psi_\beta^{\text{val}}(\mathbf{r}) = \psi_\beta^{\text{ps}}(\mathbf{r}) \quad \text{für } r \geq r_{c,l}, \quad (2.48)$$

und im Inneren knotenlos sein.

- Die Ladungsverteilung der realen Wellenfunktionen soll mit der der Pseudowellenfunktionen innerhalb des Abschneideradius identisch sein:

$$\int_0^{r_{c,l}} d^3r |\psi_\beta^{\text{val}}(\mathbf{r})|^2 = \int_0^{r_{c,l}} d^3r |\psi_\beta^{\text{ps}}(\mathbf{r})|^2 \quad \text{für } r \leq r_{c,l} \quad (2.49)$$

Die zuletzt genannte Bedingung nennt man *Normerhaltung*. Sie stellt sicher, dass sich die elektrostatischen Potentiale, die außerhalb des Abschneideradius  $r_{c,l}$  erzeugt werden, in beiden Fällen nicht unterscheiden. Man kann sie in folgende äquivalente Form bringen:

$$\left. \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln(\psi_\beta^{\text{val}}(\mathbf{r})) \right|_{r=r_{c,l}} = \left. \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln(\psi_\beta^{\text{ps}}(\mathbf{r})) \right|_{r=r_{c,l}} \quad (2.50)$$

Dies ist ein Ausdruck für die Übertragbarkeit des Pseudopotentials auf verschiedene chemische Umgebungen, welche eng mit der Normerhaltung verknüpft ist.

Durch diese Vorschriften ist das Pseudopotential noch nicht eindeutig bestimmt, so dass im Laufe der Zeit unterschiedliche Konstruktionsverfahren entwickelt wurden. Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale wurden nach Methoden von VON BARTH und CAR, von TROULLIER und MARTINS [78], von BACHELET, HAMANN und SCHLÜTER [4] und von HARTWIGSEN, GOEDECKER und HUTTER [31] erzeugt.

## 2.4 Die Dichtefunktional-Störungstheorie

Die Dichtefunktional-Theorie liefert einen Formalismus, mit dem die Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  effizient berechnet werden kann. Der elektronische Anteil der dynamischen Matrix (1.65) hängt aber zusätzlich über  $\partial n / \partial u$  von der linearen Antwort des Elektronensystems auf Auslenkungen der Gitterionen ab. Zusätzlich ist man beim langreichweitigen Coulomb-Anteil der dynamischen Matrix (1.68), in den die Bornsche Effektivladung  $Z^*$  und die makroskopische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_\infty$  eingehen, auf die Berechnung von Ableitungen der Elektronendichte nach Auslenkungen und elektrischen Feldern angewiesen.

Möchte man in Rahmen der DFT periodische Störungen der Elektronendichte, wie sie etwa durch Phononen verursacht werden können, berechnen, ist man auf die sogenannte *frozen-phonon*-Methode angewiesen. Entwickelt man dazu das externe Potential nach den Störungen  $\lambda$

$$V_{\text{ext}}(\lambda) = V_{\text{ext}}^{(0)} + V_{\text{ext}}^{(1)}\lambda + V_{\text{ext}}^{(2)}\lambda^2 + \dots, \quad (2.51)$$

so sind auch die Elektronendichte und die Energie von diesen abhängig:

$$n(\lambda) = n^{(0)} + n^{(1)}\lambda + n^{(2)}\lambda^2 + \dots \quad (2.52)$$

$$E(\lambda) = E^{(0)} + E^{(1)}\lambda + E^{(2)}\lambda^2 + \dots \quad (2.53)$$

Es soll die Konvention  $\dots^{(i)} \equiv \frac{\partial^i}{\partial \lambda^i} \dots \Big|_{\lambda=0}$  gelten.

Identifiziert man den Parameter  $\lambda$  mit den atomaren Auslenkungen, so kann man veränderte Ionenkonfigurationen erzeugen, die entsprechenden Energien dazu berechnen und die Funktion  $E(\lambda)$  daran anpassen. Man erhält somit die erforderlichen Entwicklungskoeffizienten.

Solche Energieberechnungen sind im Falle des ungestörten Gitters ( $\lambda = 0$ ) relativ leicht durchzuführen, da hier die Translationssymmetrie voll zum Tragen kommt und eine einzige Elementarzelle bereits die gesamte benötigte Information bereithält. Im Falle eines gestörten Gitters ( $\lambda \neq 0$ ) jedoch reicht eine einzige Elementarzelle nicht mehr aus, um eine volle Schwingungsperiode nachzubilden. Dies kann man nur durch den Einsatz von Superzellen erreichen, die den numerischen Aufwand erheblich vergrößern, was sich vor allem bei langwelligen Phononen negativ auswirkt.

Dieses Problem kann mit Hilfe der Dichtefunktional-Störungstheorie [82, 28] umgangen werden, mit der etwa die Energien von Phononen, die monochromatische Störungen des Ionengitters darstellen, bei beliebigen  $\mathbf{q}$ -Vektoren berechnet werden können, ohne auf Superzellen zurückgreifen zu müssen. Der Arbeitsaufwand ist dabei unabhängig von der Wellenlänge und auf dem Niveau des ungestörten Systems, da in der DFPT Störungen verschiedener Wellenlängen entkoppelt sind [5].

### 2.4.1 Entwicklung der Energie nach Störungen

Im Hamiltonian des gestörten Elektronensystems

$$H(\lambda) = T_{\text{el}} + V_{\text{el}} + V_{\text{ext}}(\lambda) \quad (2.54)$$

ist nur der Wechselwirkungsbeitrag  $V_{\text{ext}}(\lambda) = V_{\text{el-ion}}(\lambda)$  von den Auslenkungen  $u_{\kappa}^l$  der Ionen aus der Ruhelage und damit von  $\lambda$  abhängig. Die entsprechenden Energien kann man mit Hilfe der Vielteilchen-Wellenfunktion  $|\Psi(\lambda)\rangle$  ausdrücken:

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | H(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle \quad (2.55)$$

Für die Berechnung von Störungen zweiter Ordnung, wie sie im harmonischen Fall benötigt werden, ergibt sich durch Anwendung des *Hellmann-Feynman-Theorems*:

$$E^{(2)} = \left. \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} \langle \Psi(\lambda) | H(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle \right|_{\lambda=0} = \left. \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi(\lambda) | V_{\text{ext}}^{(1)}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle \right|_{\lambda=0} \quad (2.56)$$

$$= \langle \Psi^{(0)} | V_{\text{ext}}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | V_{\text{ext}}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | V_{\text{ext}}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.57)$$

$$= \int d^3r n^{(0)}(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) + \int d^3r n^{(1)}(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (2.58)$$

Neben der im Rahmen der DFT bereits berechneten Elektronendichte  $n^{(0)}(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r})$  hängt die Energie also von der linearen Response  $n^{(1)}(\mathbf{r})$  ab.

### 2.4.2 Lineare Response

Zur Berechnung der Elektronendichte erster Ordnung linearisiert man das Kohn-Sham-Gleichungssystem (2.27) bis (2.31). Einstieg hierfür bildet die Elektronendichte, aus der sich ihre lineare Response ableiten lässt:

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_v \left( \left( \psi_v^{(0)}(\mathbf{r}) \right)^* \psi_v^{(1)}(\mathbf{r}) + \left( \psi_v^{(1)}(\mathbf{r}) \right)^* \psi_v^{(0)}(\mathbf{r}) \right) \quad (2.59)$$

Der Index  $v$  läuft über alle besetzten Valenzzustände. Die hier auftauchenden Wellenfunktionen erster Ordnung können im Rahmen der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie angegeben werden:

$$|\psi_v^{(1)}\rangle = \sum_{\beta \neq v} |\psi_\beta^{(0)}\rangle \frac{1}{\epsilon_v - \epsilon_\beta} \langle \psi_\beta^{(0)} | H_{\text{KS}}^{(1)} | \psi_v^{(0)} \rangle \quad (2.60)$$

Es bestehen zwei Probleme, die ihre effiziente Berechnung verhindern: Einerseits treten entartete Zustände auf, über die diagonalisiert werden muss. Andererseits läuft der Index  $\beta$  über alle besetzten und unbesetzten Valenzzustände, so dass im Gegensatz zum Grundzustand das komplette Spektrum des KS-Hamiltonians erforderlich ist.

Diese Probleme wurden durch BARONI, GIANOZZI UND TESTA [6] gelöst, die beobachteten, dass die Dichte erster Ordnung nur von den Leitungsband-, nicht aber von den Valenzbandzuständen abhängt. Zu diesem Zweck führten sie die Projektoren

$$\mathcal{P}_c = \sum_c |\psi_c^{(0)}\rangle \langle \psi_c^{(0)}| \quad \text{und} \quad \mathcal{P}_v = 1 - \mathcal{P}_c = 1 - \sum_c |\psi_c^{(0)}\rangle \langle \psi_c^{(0)}| \quad (2.61)$$

ein, mit denen sie die linearisierten Kohn-Sham-Gleichungen auf den Unterraum der Leitungsbandzustände projizierten. Als Ergebnis erhielten sie das folgende, selbstkonsistent zu lösende Gleichungssystem für die Leitungsbandprojektionen der gestörten Kohn-Sham-Zustände, sowie der linearen Dichteantwort:

$$(H_{\text{KS}}(\mathbf{r}) - \epsilon_v) \psi_v^{(1)}(\mathbf{r}) = -\mathcal{P}_c V_{\text{KS}}^{(1)}(\mathbf{r}) \psi_v^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (2.62)$$

$$V_{\text{KS}}^{(1)}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + n^{(1)}(\mathbf{r}) \left. \frac{dV_{\text{xc}}(n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (2.63)$$

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_v \left( \left( \psi_v^{(0)}(\mathbf{r}) \right)^* \mathcal{P}_c \psi_v^{(1)}(\mathbf{r}) + \left( \mathcal{P}_c \psi_v^{(1)}(\mathbf{r}) \right)^* \psi_v^{(0)}(\mathbf{r}) \right) \quad (2.64)$$

Die Summationen verlaufen hier nur noch über die besetzten Valenzzustände. Zudem ist die Entartung der Zustände nun belanglos.

### 2.4.3 Der dielektrische Tensor

Die dynamische Matrix in polaren Medien zerfällt am  $\Gamma$ -Punkt in einen analytischen und in einen nicht-analytischen Anteil. In letzteren gehen nach (1.68) der dielektrische Tensor  $\epsilon_\infty$  und die Bornschen Effektivladungen  $\mathbf{Z}^*$  ein. Um diese Größen zu berechnen, greift man wiederum auf die DFPT zurück, auf deren Basis man dafür selbstkonsistente Gleichungssysteme entwickeln kann.

Mit der longitudinal-optischen Schwingung ist eine Polarsiation  $\mathbf{P}$  verbunden, die sich aus einem ionischen und einem elektronischen Anteil zusammensetzt:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{\text{ion}} + \mathbf{P}^{\text{el}} = \frac{e}{\Omega} \sum_{\kappa} Z_{\kappa} \mathbf{u} \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \kappa \end{pmatrix} + \chi_\infty \cdot \mathbf{E} \quad (2.65)$$

Die Suszeptibilität  $\chi_\infty$  ist dabei über die Beziehung

$$4\pi(\chi_\infty)_{\alpha\beta} = (\epsilon_\infty)_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \quad (2.66)$$

mit der Dielektrizitätskonstante verbunden.

Aufgrund der sehr viel größeren Energien der Elektronen können ionische Effekte im Folgenden ignoriert werden, so dass für die Suszeptibilität

$$\chi_\infty = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{E}} \approx \frac{\partial \mathbf{P}^{\text{el}}}{\partial \mathbf{E}} \quad (2.67)$$

gilt und man für die Dielektrizitätskonstante

$$(\epsilon_\infty)_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_\alpha^{\text{el}}}{\partial E_\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{\text{el}}}{\partial E_\alpha \partial E_\beta} \quad (2.68)$$

erhält. Da die Polarisation  $P_{\text{el}}$  ihrerseits als Ableitung der elektronischen Energie nach dem elektrischen Feld gegeben ist, werden also für den dielektrischen Tensor die zweiten Ableitungen der elektronischen Energie nach elektrischen Feldern benötigt, die ebenfalls im Rahmen der DFPT berechnet werden können.

Dazu geht man von der Definition der elektronischen Polarisation

$$\mathbf{P}^{\text{el}} = -\frac{e}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r n(\mathbf{r}) \mathbf{r} = -\frac{e}{N\Omega} \int_{N\Omega} d^3r n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \quad (2.69)$$

aus, für die sich sodann ergibt:

$$\frac{\partial \mathbf{P}^{\text{el}}}{\partial \mathbf{E}} = -\frac{e}{N\Omega} \int_{N\Omega} d^3r \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{E}} \mathbf{r}. \quad (2.70)$$

Für die Fouriertransformierte von  $n(\mathbf{r})$  gilt im Grenzfall kleiner  $\mathbf{q}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0})}{\partial \mathbf{E}} &= \frac{1}{N\Omega} \int d^3r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{E}} \\ &\approx -\frac{i}{N\Omega} \int d^3r \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{E}} \\ &= \frac{i}{e} \mathbf{q} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{E}} \end{aligned} \quad (2.71)$$

Nach [43] kann man somit notieren:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{P}^{\text{el}}}{\partial \mathbf{E}} &= \frac{4e}{N\Omega} \sum_{v\mathbf{k}} \langle \Psi_{v\mathbf{k}} | \mathbf{r} \mathcal{P}_c \left| \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{E}} \right\rangle \\ &= \frac{4e}{N\Omega} \sum_{v\mathbf{k}} \sum_c \langle \Psi_{v\mathbf{k}} | \mathbf{r} | \Psi_{c\mathbf{k}} \rangle \langle \Psi_{c\mathbf{k}} | \mathcal{P}_c \left| \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{E}} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.72)$$

Nimmt man einen Festkörper mit periodischen Randbedingungen an, so stößt man auf das Problem, dass die Matrixelemente  $\langle \Psi_{v\mathbf{k}} | \mathbf{r} | \Psi_{c\mathbf{k}} \rangle$  nicht eindeutig bestimmt sind. Man behilft sich daher mit der Identität

$$\langle \Psi_{v\mathbf{k}} | \mathbf{r} | \Psi_{c\mathbf{k}} \rangle = \frac{\langle \Psi_{v\mathbf{k}} | [H_{\text{KS}}, \mathbf{r}] | \Psi_{c\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{v\mathbf{k}} - \epsilon_{c\mathbf{k}}}, \quad (2.73)$$

in die der Ausdruck

$$[H_{\text{KS}}, \mathbf{r}] = -\frac{i\hbar \mathbf{p}}{m} + [V_{\text{KS}}, \mathbf{r}] \quad (2.74)$$

auftritt. Im Potential  $V_{\text{KS}}$  muss nun das elektrische Feld mitberücksichtigt werden:

$$V_{\text{KS}} \longrightarrow V_{\text{KS}} + e \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \quad (2.75)$$

Aus technischen Gründen berechnet und speichert man die Hilfsfunktion

$$|\phi_{v\mathbf{k}}^\alpha\rangle = \mathcal{P}_c r_\alpha |\Psi_{v\mathbf{k}}\rangle = \sum_c |\Psi_{c\mathbf{k}}\rangle \frac{\langle \Psi_{c\mathbf{k}} | [H_{\text{KS}}, r_\alpha] | \Psi_{v\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}}, \quad (2.76)$$

mit der sich schließlich der dielektrische Tensor in der Form

$$(\epsilon_\infty)_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{16\pi e}{N\Omega} \sum_{v\mathbf{k}} \langle \phi_{v\mathbf{k}}^\alpha | \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial E_\beta} \rangle \quad (2.77)$$

darstellen lässt.

Die Ableitung  $\left| \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial E_\beta} \right\rangle$  erhält man wieder aus einem selbstkonsistent zu lösenden Gleichungssystem:

$$\frac{\partial V_{\text{KS}}(\mathbf{r})}{\partial E_\alpha} = e^2 \int d^3 r' \frac{\partial n(\mathbf{r}')}{\partial E_\alpha} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial E_\alpha} \frac{dV_{\text{xc}}}{dn} \Big|_{n=n_0} + e r_\alpha \quad (2.78)$$

$$(H_{\text{KS}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}) \left| \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial E_\alpha} \right\rangle = \mathcal{P}_c \frac{\partial V_{\text{KS}}}{\partial E_\alpha} |\Psi_{v\mathbf{k}}\rangle \quad (2.79)$$

$$\frac{\partial n(\mathbf{G})}{\partial E_\alpha} = -\frac{4}{N\Omega} \sum_{v\mathbf{k}} \langle \Psi_{v\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{P}_c \left| \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial E_\alpha} \right\rangle \quad (2.80)$$

#### 2.4.4 Die Bornsche Effektivladung

Die Bornsche Effektivladung bestimmt den ionischen Beitrag zur Gesamtpolarisation  $\mathbf{P}$  in Abwesenheit eines makroskopischen Feldes  $\mathbf{E}$ , indem sie einen Zusammenhang zwischen der Auslenkung der Ionen und der verursachten Polarisation herstellt. Gleichung (2.65) liefert dafür:

$$\mathbf{Z}_\kappa^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{u}(\kappa)} \quad (2.81)$$

Sie wird also im Wesentlichen aus der gemischten zweiten Ableitung der elektronischen Gesamtenergie nach Auslenkungen und elektrischen Feld bestimmt, ist also wiederum im Rahmen der DFPT zugänglich.

Aus der Gesamtpolarisation

$$\mathbf{P} = \frac{e}{\Omega} \sum_\kappa Z_\kappa \mathbf{u}(\kappa) - \frac{e}{\Omega} \int_\Omega d^3 r n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \quad (2.82)$$

mit der Ladungszahl  $Z_\kappa$  der Ionenrümpfe und dem elektronischen Polarisationsanteil aus Gleichung (2.69) erhält man bei ähnlicher Vorgehensweise wie im letzten Abschnitt:

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{u}(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} = \frac{e}{\Omega} Z_\kappa + \frac{4e}{N\Omega} \sum_{v\mathbf{k}} \langle \Psi_{v\mathbf{k}} | \mathbf{r} \left| \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{u}(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} \right\rangle \quad (2.83)$$

Dies führt letztlich auf die Beziehung

$$(\mathbf{Z}_\kappa^*)_{\alpha\beta} = Z_\kappa \delta_{\alpha\beta} + \frac{4}{N} \sum_{v\mathbf{k}} \langle \phi_{v\mathbf{k}}^\alpha | \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial u_\beta(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} \rangle \quad (2.84)$$

für die effektive Ladung, wenn man auf die bereits berechnete und abgespeicherte Hilfsfunktion (2.76) zurückgreift.

Auch die Ableitung  $\left| \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial u_\alpha(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} \right\rangle$  wird ähnlich dem letzten Abschnitt mittels eines selbstkonsistenten Gleichungssystems berechnet. Es ergeben sich die Beziehungen (2.85) bis (2.87):

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{\text{KS}}}{\partial u_\alpha(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} &= \sum'_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}')}{\partial u_\alpha(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \\ &\quad + \frac{\partial V_{\text{H}}(\mathbf{r})}{\partial u_\alpha(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} + \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_\alpha(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} \frac{dV_{\text{xc}}^{\text{LDA}}}{dn(\mathbf{r})} \Big|_{n=n_0} \end{aligned} \quad (2.85)$$

$$(H_{\text{KS}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}) \left| \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial u_\alpha(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} \right\rangle = \mathcal{P}_c \frac{\partial V_{\text{KS}}}{\partial u_\alpha(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} |\Psi_{v\mathbf{k}}\rangle \quad (2.86)$$

$$\frac{\partial n(\mathbf{G})}{\partial u_\alpha(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} = -\frac{4}{N\Omega} \sum_{v\mathbf{k}} \langle \Psi_{v\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{P}_c \left| \frac{\partial \Psi_{v\mathbf{k}}}{\partial u_\alpha(\kappa|\mathbf{q}=\mathbf{0})} \right\rangle \quad (2.87)$$

## 2.5 Summationen im reziproken Raum

Sowohl in der DFT als auch in der DFPT treten Summationen der  $\mathbf{k}$ -Vektoren über eine komplette Brillouin-Zone auf, die sich prinzipiell über unendlich viele Werte erstrecken. Bei numerischen Berechnungen muss man daher zu einer Vereinfachung greifen, indem man spezielle Punkte  $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_l$  nach CHADI und COHEN [16] einführt, die die Brillouin-Zone durch eine endliche, äquidistante Rasterung, der sogenannten *Mesh*, beschreibt. Damit kann die Summe über die Brillouin-Zone vereinfacht werden zu:

$$\sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} f(\mathbf{k}) \longrightarrow \sum_{i=1}^l w_{\mathbf{k}_i} f(\mathbf{k}_i) \quad (2.88)$$

Man beschränkt sich dabei auf Punkte, die im irreduziblen Bereich der Brillouin-Zone liegen, also in dem minimalen Teil des reziproken Raums, der zusammen mit den Symmetrieeigenschaften der zugrundeliegenden Kristallstruktur die Informationen der gesamten Brillouin-Zone bereithält. Die Faktoren  $w_{\mathbf{k}_i}$  stellen die korrekte Gewichtung der speziellen Punkte an der Summation sicher.

Es bleibt jedoch festzuhalten, dass man mit dieser Methode nur noch Dichteänderungen für die Vektoren

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i \pm \mathcal{S}(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}) \quad (2.89)$$

bestimmen kann, wenn  $\mathcal{S}$  eine zulässige Symmetrieoperation und  $\mathbf{G}$  ein reziproker Gittervektor ist.

## 2.6 Störungstheorie dritter Ordnung

Berechnungen im harmonischen Fall basieren auf der zweiten Ableitung der Energie (2.58), die von der Grundzustandsdichte  $n^{(0)}(\mathbf{r})$  und der linearen Response  $n^{(1)}(\mathbf{r})$  abhängt. Geht man in der Entwicklung (2.53) einen Schritt weiter und betrachtet kubische Anharmonizitäten, wird entsprechend die dritte Ableitung der Energie  $E^{(3)}$  benötigt. Wertet man diese Größe auf dieselbe Weise wie  $E^{(2)}$  aus, erhält man Abhängigkeiten von gestörten Dichten höherer als erster Ordnung, deren numerische Berechnung allerdings höchst aufwändig und praktisch kaum durchzuführen ist.

Eine Lösung für dieses Problem stellt das  $(2n + 1)$ -Theorem dar, das von GONZE UND VIGNERON [29] auf die Dichtefunktional-Störungstheorie übertragen werden konnte. Es besagt, dass man mit Wellenfunktionen der Ordnung  $n$  gestörte Energien bis einschließlich der Ordnung  $2n + 1$  berechnen kann. Somit eröffnet dieses Theorem die Möglichkeit, sich auch im kubischen Fall auf die bereits berechneten gestörten Dichten erster Ordnung beschränken zu können.

### 2.6.1 Die elektronische Gesamtenergie

Zur Berechnung der Energien dritter Ordnung entwickelt man alle in der Kohn-Sham-Gleichung (2.27) auftauchenden Größen nach der Störungsordnung  $\lambda$  und wertet sie anschließend bis zur Ordnung  $n = 3$  aus [22]. Die sich damit ergebenden Kohn-Sham-Eigenenergien  $\epsilon_\alpha^{(3)}$  hängen zwar noch von den gestörten Größen bis einschließlich der dritten Ordnung ab, welche sich aber gemäß dem  $(2n + 1)$ -Theorem systematisch kompensieren, sobald die Gesamtenergie nach (2.32) berechnet wird:

$$\begin{aligned}
 E^{(3)} = \sum_{\alpha} \Big\{ & \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | V_{\text{ext}}^{(3)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(1)} | H_{\text{KS}}^{(1)} - \epsilon_{\alpha}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle \\
 & + \langle \psi_{\alpha}^{(1)} | V_{\text{ext}}^{(2)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | V_{\text{ext}}^{(2)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle \Big\} \\
 & + \frac{1}{6} \iiint d^3r d^3r' d^3r'' F^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}') n^{(1)}(\mathbf{r}'')
 \end{aligned} \tag{2.90}$$

mit

$$F^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \frac{\delta^3 E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}'')} \tag{2.91}$$

Für diesen Ausdruck benötigt man also neben den Grundzustandsgrößen lediglich die gestörten KS-Zustände und den KS-Hamiltonian in erster Ordnung, welche bereits im Rahmen der linearen Response selbstkonsistent berechnet wurden. Genauso wie dort müssen auch in diesem Fall die elektronischen Zustände mit Hilfe der Operatoren (2.61) auf die besetzten Zustände projiziert werden. Der Ausdruck (2.91) wird bei Berechnungen im Rahmen der Lokalen-Dichte-Näherung in der Perdew-Zunger-Parametrisierung



[60] lokal:

$$F^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') f_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \quad (2.92)$$

Um gemischte dritte Ableitungen der Energie berechnen zu können, muss zudem der Ausdruck (2.90) für die elektronische Gesamtenergie bzgl. der Störparameter symmetrisiert werden:

$$\frac{\partial^3 E}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2 \partial \lambda_3} = \tilde{E}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} + \tilde{E}^{\lambda_1 \lambda_3 \lambda_2} + \tilde{E}^{\lambda_2 \lambda_1 \lambda_3} + \tilde{E}^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_1} + \tilde{E}^{\lambda_3 \lambda_1 \lambda_2} + \tilde{E}^{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} \quad (2.93)$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} = & \sum_v \left\{ \langle \psi_v^{(0)} | V_{\text{ext}}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} | \psi_v^{(0)} \rangle + \langle \psi_v^{\lambda_1} | \mathcal{P}_c V_{\text{KS}}^{\lambda_2} \mathcal{P}_c | \psi_v^{\lambda_3} \rangle \right. \\ & \left. + \langle \psi_v^{\lambda_1} | \mathcal{P}_c V_{\text{ext}}^{\lambda_2 \lambda_3} | \psi_v^{(0)} \rangle + \langle \psi_v^{(0)} | V_{\text{ext}}^{\lambda_2 \lambda_3} \mathcal{P}_c | \psi_v^{\lambda_1} \rangle \right\} \\ & - \sum_{vv'} \langle \psi_v^{\lambda_1} | \mathcal{P}_c | \psi_{v'}^{\lambda_2} \rangle \langle \psi_{v'}^{(0)} | H_{\text{KS}}^{\lambda_3} | \psi_v^{(0)} \rangle \\ & + \frac{1}{6} \int d^3 r f_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) n^{\lambda_1}(\mathbf{r}) n^{\lambda_2}(\mathbf{r}) n^{\lambda_3}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.94)$$

## 2.6.2 Die Kopplungstensoren

Die Kopplungstensoren sind als Fouriertransformierte der kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten definiert (1.99), die ihrerseits die dritte Ableitung der Gesamtenergie nach den ionischen Auslenkungen  $u_\alpha(\mathbf{l}_\kappa)$  darstellen (1.34). Da Berechnungen im Rahmen der DFPT grundsätzlich im reziproken Raum durchgeführt werden, bietet es sich an, die Kopplungstensoren ihrerseits als dritte Ableitung der Energie nach den fouriertransformatierten ionischen Auslenkungen  $u_\alpha(\mathbf{q}_\kappa)$  zu betrachten:

$$D_{\alpha\beta\gamma} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{smallmatrix} \right) = \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', G} \frac{\partial^3 E}{\partial u_\alpha(\mathbf{q}_\kappa) \partial u_\beta(\mathbf{q}'_{\kappa'}) \partial u_\gamma(\mathbf{q}''_{\kappa''})} \bigg|_{\{\mathbf{u}\}=0} \quad (2.95)$$

Diese Darstellung erlaubt nun die Anwendung des im letzten Abschnitt vorgestellten Verfahrens mit den Auslenkungen  $\lambda = u_\alpha(\mathbf{q}_\kappa)$  als Störparameter auf den elektronischen Anteil des Kopplungstensors gemäß der Aufteilung (1.102).

Den im Folgenden angegebenen Ausdrücken wird die Permutationsinvarianz bzgl. der Ableitungen nach den  $u_\alpha(\mathbf{q}_\kappa)$  entsprechend der Symmetrisierung (2.93) aufgebracht.

### Elektronischer Anteil

Für den elektronischen Anteil ergibt sich nach einigem Rechnen [65]:

$$\begin{aligned}
D_{\alpha\beta\gamma}^{\text{el}} \left( \begin{matrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) = & \\
& \frac{1}{3} \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', \mathbf{G}} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\kappa\kappa''} \sum_{v\mathbf{k}} \left\langle \psi_{v\mathbf{k}}^{(0)} \left| \frac{\partial^3 V_{\text{ext}}}{\partial u_{\alpha}(\frac{\mathbf{0}}{\kappa}) \partial u_{\alpha'}(\frac{\mathbf{0}}{\kappa'}) \partial u_{\alpha''}(\frac{\mathbf{0}}{\kappa''})} \right| \psi_{v\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle \\
& + 2\delta_{\kappa'\kappa''} \sum_{v\mathbf{k}} \left\langle \psi_{v\mathbf{k}}^{(0)} \left| \frac{\partial^2 V_{\text{ext}}}{\partial u_{\alpha'}(\frac{-\mathbf{q}}{\kappa'}) \partial u_{\alpha''}(\frac{\mathbf{0}}{\kappa''})} \mathcal{P}_c \left| \frac{\partial \psi_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha}(\frac{\mathbf{q}}{\kappa})} \right. \right\rangle \\
& + 2 \sum_{v\mathbf{k}} \left\langle \frac{\psi_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha}(\frac{-\mathbf{q}}{\kappa})} \left| \mathcal{P}_c \frac{\partial^2 V_{\text{ext}}}{\partial u_{\alpha'}(\frac{\mathbf{q}'}{\kappa'})} \mathcal{P}_c \left| \frac{\partial \psi_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha''}(\frac{\mathbf{q}''}{\kappa''})} \right. \right\rangle \\
& - 2 \sum_{vv'\mathbf{k}} \left\langle \frac{\psi_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha}(\frac{-\mathbf{q}}{\kappa})} \left| \mathcal{P}_c \left| \frac{\partial \psi_{v'\mathbf{k}+\mathbf{q}''}}{\partial u_{\alpha'}(\frac{\mathbf{q}'}{\kappa'})} \right. \right\rangle \left\langle \psi_{v\mathbf{k}}^{(0)} \left| \frac{\partial V_{\text{ext}}}{\partial u_{\alpha'}(\frac{\mathbf{q}'}{\kappa'})} \right| \psi_{v'\mathbf{k}+\mathbf{q}''}^{(0)} \right\rangle \\
& + \frac{1}{6} \int d^3r f_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha}(\frac{\mathbf{q}}{\kappa})} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha'}(\frac{\mathbf{q}'}{\kappa'})} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha''}(\frac{\mathbf{q}''}{\kappa''})}
\end{aligned} \tag{2.96}$$

Alle auftretenden Größen sind im Rahmen der DFPT zugänglich.

Die numerische Auswertung ist im Vergleich zum harmonischen Fall bedeutend umfangreicher. Neben drei zu lösenden Sternheimer-Gleichungen schlagen hier vor allem die komplizierten Matrix-Elemente zu Buche.

### Ionischer Anteil

Nach (1.14) muss für den ionischen Anteil des Kopplungstensors die Coulomb-Wechselwirkung

$$V^{\text{ion}} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\kappa\kappa'} Z_{\kappa} Z_{\kappa'} \sum_{l'} \frac{1}{\left| \mathbf{R}_{(\kappa)}^{(l)} + \mathbf{u}_{(\kappa)}^{(l)} - \mathbf{R}_{(\kappa')}^{(l')} - \mathbf{u}_{(\kappa')}^{(l')} \right|} \tag{2.97}$$

entsprechend nach den ionischen Auslenkungen abgeleitet werden. Fouriertransformiert man den resultierenden Ausdruck mit Hilfe der Definitionsgleichung (1.99), ergibt sich schließlich ein Ausdruck, der mindestens wie  $|\mathbf{x}|^{-1}$  konvergiert. Diese Konvergenz ist einerseits nötig, um den Born-von-Kármán-Randbedingungen gerecht werden zu können, andererseits ist sie so schwach, dass eine numerische Auswertung sehr aufwändig ist. Daher wird auf das Ewald-Summationsverfahren zurückgegriffen, das im Gegensatz zum Fall der harmonischen Kraftkonstanten nicht nötig, aber vorteilhaft ist [65]. Dazu zerlegt man das Coulombpotential in einen lang- und einen kurzreichweitigen Teil:

$$\frac{1}{|\mathbf{x}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \int_0^{\eta} + \int_{\eta}^{\infty} \right) d\rho e^{-\rho^2 |\mathbf{x}|^2} \tag{2.98}$$

Aus dem ersten, langreichweitigen Summanden auf der rechten Seite erhält man den

Beitrag

$$\begin{aligned}
D_{\alpha\beta\gamma}^{\text{ion}} \left( \begin{matrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) = \\
\delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\kappa\kappa''} \frac{2\pi}{3\Omega} Z_{\kappa} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum'_{\mathbf{G}} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta^2}} \times \\
\times G_{\alpha} G_{\alpha'} G_{\alpha''} \sum_{\kappa''' \neq \kappa} Z_{\kappa'''} \sin(\mathbf{G} \cdot (\boldsymbol{\tau}_{\kappa} - \boldsymbol{\tau}_{\kappa'''})) \\
+ i\delta_{\kappa\kappa'} (1 - \delta_{\kappa\kappa''}) \frac{2\pi}{\Omega} Z_{\kappa} Z_{\kappa''} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum'_{\mathbf{G}} \frac{1}{|\mathbf{G} - \mathbf{q}''|^2} e^{-\frac{|\mathbf{G} - \mathbf{q}''|^2}{4\eta^2}} \times \\
\times (G_{\alpha} - q_{\alpha}'') (G_{\alpha'} - q_{\alpha'}'') (G_{\alpha''} - q_{\alpha''}'') e^{i(\mathbf{G} - \mathbf{q}'') \cdot (\boldsymbol{\tau}_{\kappa} - \boldsymbol{\tau}_{\kappa''})}
\end{aligned} \tag{2.99}$$

zum ionischen Teil des Kopplungstensors. Das Apostroph am Summenzeichen bedeutet, dass der Term  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$  von der Summe ausgeschlossen ist, das geklammerte Apostroph entsprechend, dass der Term  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$  nicht berücksichtigt wird, wenn  $\mathbf{q}'' = \mathbf{0}$ . Diese Terme verschwinden im Fall  $G \rightarrow 0$ . Bei der Summation über die reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$  beschränkt man sich auf diejenigen innerhalb des Abschneideradius  $G_{\text{cut}}$ . Die Konvergenz des Terms ist dann vom Verhältnis  $G_{\text{cut}}^2/\eta^2$  abhängig. Wird der Parameter  $\eta$  passend gewählt, kann der zweite Summand in (2.98) vernachlässigt werden.

### Polare Materialien

Im harmonischen Fall muss in polaren Materialien das makroskopische elektrische Feld berücksichtigt werden, welches an die longitudinal optischen Phononen koppelt und daher die Energie dieser Phononen beeinflusst (siehe Abschnitt 1.2.3). Dabei besteht bei der *ab-initio*-Behandlung dieses Phänomens das Problem, dass das makroskopische  $E$ -Feld nicht mit den periodischen Randbedingungen der Dichtefunktional-Störungstheorie kompatibel ist. Die übliche Berechnung der dynamischen Matrix als zweite Ableitung der Gesamtenergie nach ionischen Auslenkungen liefert dadurch nur noch die korrekten Energien im Falle eines verschwindenden elektrischen Feldes, also die der transversal-optischen Phononen. Die Aufspaltung der optischen Frequenzen im Falle langer Wellenlängen muss dagegen gesondert mit Hilfe der Lyddane-Sachs-Teller-Relation beschrieben werden.

Diese Vorgehensweise kann auf den anharmonischen Fall übertragen werden [65]. Dazu entwickelt man die Energie in dritter Ordnung sowohl nach ionischen Auslenkungen, als auch nach elektrischen Feldern. Dabei treten dann als Entwicklungskoeffizienten neben den Kopplungstensoren des unpolaren Falls  $\tilde{D}_{\alpha\beta\gamma}$  die Dipolmomente zweiter Ordnung  $M_{\alpha\beta\gamma}(\kappa\kappa'|\mathbf{q})$ , die Ramantensoren erster Ordnung  $P_{\alpha\beta\gamma}(\kappa)$  und die nichtlinearen Suszeptibilitäten  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$  auf, die alle ebenfalls im Rahmen der DFPT berechnet werden

können [22]. Das ebenfalls noch auftretende elektrische Feld kann sodann durch Lösen der Bewegungsgleichung unter Berücksichtigung der Maxwell-Gleichung  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$  eliminiert werden.

Für den Kopplungstensor ergeben sich dann für den Fall, dass keiner der auftretenden  $\mathbf{q}$ -Vektoren im Zonenzentrum liegt, keine weiteren Korrekturen zum Kopplungstensor des unpolaren Falls:

$$D_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} -\mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q} - \mathbf{q}' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} = \tilde{D}_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} -\mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q} - \mathbf{q}' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} \quad (2.100)$$

Befinden sich sowohl  $\mathbf{q}$  als auch  $\mathbf{q}'$  im Zonenzentrum, ergibt sich ein komplexer Zusatzterm:

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} -\mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q} - \mathbf{q}' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} &= \tilde{D}_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} -\mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q} - \mathbf{q}' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} \\ &- \sum_{\mu\nu} \{ Z_{\mu\alpha}^*(\kappa) M_{\nu\beta\gamma}(\kappa' \kappa'' | \mathbf{0}) q_\mu S(\mathbf{q}) q_\nu - M_{\mu\alpha\beta}(\kappa \kappa' | \mathbf{0}) Z_{\nu\gamma}^*(\kappa'') q'_\mu S(\mathbf{q}') q'_\nu \\ &\quad - M_{\mu\alpha\gamma}(\kappa \kappa'' | \mathbf{0}) Z_{\nu\beta}^*(\kappa') (q_\mu - q'_\mu) S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') (q_\nu - q'_\nu) \} \\ &+ \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \{ P_{\mu\nu\alpha}(\kappa) Z_{\rho\beta}^*(\kappa') Z_{\sigma\gamma}^*(\kappa'') q'_\mu S(\mathbf{q}') q'_\rho (q_\nu - q'_\nu) S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') (q_\sigma - q'_\sigma) \\ &\quad + P_{\mu\nu\beta}(\kappa') Z_{\rho\alpha}^*(\kappa) Z_{\sigma\gamma}^*(\kappa'') q_\mu S(\mathbf{q}) q_\rho (q_\nu - q'_\nu) S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') (q_\sigma - q'_\sigma) \\ &\quad + P_{\mu\nu\gamma}(\kappa'') Z_{\rho\alpha}^*(\kappa) Z_{\sigma\beta}^*(\kappa') q_\mu S(\mathbf{q}) q_\rho q'_\nu S(\mathbf{q}') q'_\sigma \} \\ &+ \sum_{\substack{\mu\nu\rho \\ \mu'\nu'\rho'}} \chi_{\mu\nu\rho}^{(2)} Z_{\mu'\alpha}^*(\kappa) Z_{\nu'\beta}^*(\kappa') Z_{\rho'\gamma}^*(\kappa'') \times \\ &\quad \times q_\mu S(\mathbf{q}) q_{\mu'} q_\nu S(\mathbf{q}') q_{\nu'} (q_\rho - q'_\rho) S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') (q_{\rho'} - q'_{\rho'}) \end{aligned} \quad (2.101)$$

Dabei gilt  $S(\mathbf{q}) = (q_\alpha (\epsilon_\infty)_{\alpha\beta} q_\beta)^{-1}$ .  $Z_{\alpha\beta}^*(\kappa) \equiv (Z_\kappa^*)_{\alpha\beta}$  und  $(\epsilon_\infty)_{\alpha\beta}$  sind die Bornschen Effektivladungen bzw. die Hochfrequenzdielektrizitätskonstanten, die schon vom harmonischen Fall bekannt sind.

Verschwundet nur  $\mathbf{q}$ , so hat man lediglich

$$D_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} -\mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q} - \mathbf{q}' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} = \tilde{D}_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} -\mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q} - \mathbf{q}' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} - \sum_{\mu\nu} Z_{\mu\alpha}^*(\kappa) M_{\nu\beta\gamma}(\kappa' \kappa'' | \mathbf{q}) q_\mu S(\mathbf{q}) q_\nu \quad (2.102)$$

zu berechnen.

Diese Ausdrücke vereinfachen sich erheblich, wenn man die in dieser Arbeit allen Materialien zugrundeliegende  $T_d$ -Symmetrie voraussetzt. Die Tensoren  $M_{\alpha\beta\gamma}(\kappa \kappa' | \mathbf{q})$ ,  $P_{\alpha\beta\gamma}(\kappa)$  und  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$  nehmen dann genauso wie  $Z_{\alpha\beta}^*(\kappa)$  und  $(\epsilon_\infty)_{\alpha\beta}$  Diagonalgestalt an und besitzen nur eine einzige unabhängige Komponente  $M, P$  bzw.  $\chi^{(2)}$ .

## Kapitel 3

# Harmonische Eigenschaften

Gegenstand dieser Arbeit ist die Berechnung thermodynamischer Korrelationsfunktionen phononischer Auslenkungen, wie sie beim Debye-Waller-Faktor und den EXAFS-Kumulanten benötigt werden. Als essentielle Größe gehen hier – neben den anharmonischen Kopplungskoeffizienten – die harmonischen Phononenfrequenzen und Eigenvektoren ein, welche sich durch Diagonalisieren der dynamischen Matrix ergeben (siehe Abschnitt 1.2.2). Die Kenntnis der gitterstatistischen Größen ist ebenfalls unerlässlich.

Zur Berechnung der Bulk-Halbleiter-Eigenschaften bedient man sich der im vorigen Abschnitt vorgestellten Dichtefunktional-Theorie und Dichtefunktional-Störungstheorie. Zu den strukturellen Eigenschaften zählen neben der Gitterkonstante  $a_0$ , die im Falle der Diamant- und Zinkblendestruktur eindeutig das Volumen der Einheitszelle bestimmt, auch der isotherme Elastizitätsmodul  $B_0$  (sowie dessen Ableitung nach dem Druck  $B'_0$ ). Die dynamischen Eigenschaften werden im Fall der Diamantstruktur allein durch die Phononenfrequenzen und den zugehörigen Eigenvektoren bestimmt, bei der Zinkblendestruktur werden zusätzlich noch die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{\alpha\beta,\infty}$  und die Bornsche Effektivladungen  $Z_{\alpha\beta,\kappa}^*$  benötigt, die die LO-TO-Aufspaltung der Phononen-Moden am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone bestimmen. Beide Größen stellen Tensoren dar,

$$(Z_{\kappa}^*)_{\alpha\beta} = Z_{\kappa}\delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_{\alpha} \partial u_{\beta}(0)} \quad \text{und} \quad (\epsilon_{\infty})_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_{\alpha} \partial E_{\beta}}, \quad (3.1)$$

welche jedoch aufgrund der vorliegenden kubischen Struktur Diagonalgestalt annehmen und zudem jeweils durch lediglich eine einzige Konstante  $Z_{\kappa}^*$  bzw.  $\epsilon_{\infty}$  festgelegt sind. Da die Basiszelle im Falle der Zinkblende-Struktur aus zwei Atomen besteht, ergibt sich aus der *akustischen Summenregel* (ASR)

$$\sum_{\kappa} Z_{\kappa}^* = 0 \quad (3.2)$$

die Beziehung  $Z_1^* = -Z_2^*$ .

### 3.1 Grundzustandsrechnungen

Die strukturellen Größen der zu untersuchenden Halbleiter können mit Hilfe von Grundzustandsrechnungen ermittelt werden. Dazu untersucht man die Abhängigkeit der Grundzustandsenergie vom Volumen  $\Omega$  der Elementarzelle, von der man einen Zusammenhang gemäß der MURNAGHAN-Zustandsgleichung erwartet [51]:

$$E_{\text{ges}}(\Omega) = \frac{\Omega_0 B_0}{B'_0} \left( \frac{1}{B'_0 - 1} \left( \frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B'_0 - 1} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right) + \text{const.} \quad (3.3)$$

Das Volumen hängt im Falle der Zinkblende-Struktur durch  $\Omega(a) = a^3/4$  nur von der Gitterkonstante  $a$  ab, während  $\Omega_0 \equiv \Omega(a_0)$  das Gleichgewichtsvolumen und  $a_0$  die Gleichgewichtsgitterkonstante darstellt. Für den isothermen Elastizitätsmodul  $B_0$  und dessen Ableitung  $B'_0$  gilt:

$$B(P) = -\Omega \left( \frac{\partial P}{\partial \Omega} \right)_T = B_0 + B'_0 P \quad (3.4)$$

Die Gitterkonstante  $a_0$  kann nun bestimmt werden, indem man die Gesamtenergie  $E_{\text{ges}}$  für verschiedenen Volumina der Elementarzelle berechnet. Die sich ergebenden Werte dienen sodann als Grundlage für einen Fit an Gleichung (3.3), dem schließlich die Größen  $a_0$ ,  $B_0$  und  $B'_0$  zu entnehmen sind.

### 3.2 Konvergenzbetrachtungen

In der Praxis kamen aus Gründen, auf die im Zusammenhang mit den Eigenvektoren in Abschnitt 3.3.3 näher eingegangen wird, die beiden Programme `pwscf` und `abinit` zum Einsatz. Beide erlauben *ab-initio*-Berechnungen der Gitterdynamik von Halbleitern auf Basis der in Kapitel 2 beschriebenen Dichtefunktional-Theorie und Dichtefunktional-Störungstheorie unter Verwendung der *plane wave-pseudo potential*-Methode und der Lokalen-Dichte-Näherung implementiert.

In diesem Formalismus werden die Bloch-Wellenfunktionen der Elektronen im Festkörper nach ebenen Wellen der Form (2.37) entwickelt. Die im Prinzip unbegrenzte Anzahl beteiligter ebener Wellen verhindert die praktische Anwendung dieser Methode in numerischen Berechnungen, so dass sie auf vernünftige Weise begrenzt werden muss. Zu diesem Zweck führt man eine Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}$  ein, welche über die Bedingung (2.38) die berücksichtigten ebenen Wellen auf diejenigen einschränkt, deren Energien gerade kleiner als die Abschneideenergie sind. Durch Variation letzterer kann man also die Anzahl der ebenen Wellen und damit auch die Genauigkeit der Rechnungen kontrollieren, da diese von der Anzahl berücksichtigter ebener Wellen abhängt.

Ebenso verhält es sich mit der Wahl der  $k$ -Punkte. In Grundzustandsrechnungen im Rahmen der DFT (und auch in der DFPT) treten Integrationen über eine komplette Brillouin-Zone im reziproken Raum auf, die numerisch nicht durchführbar sind und stattdessen durch Summationen über eine endliche Anzahl an  $k$ -Punkten ersetzt werden müssen. Der Wahl der  $k$ -Punkte kommt dabei eine kritische Bedeutung zu, da sie auf die erzielten Ergebnisse erheblichen Einfluss ausübt. Üblicherweise verwendet man ein regelmäßiges Gitter im reziproken Raum, eine sogenannte *Mesh*, und stellt damit eine gleichmäßige Abdeckung der gesamten Brillouin-Zone sicher. Diese Abdeckung kann durch eine möglichst große Anzahl an Punkten, also eine möglichst dichte Mesh verbessert werden. Die Anzahl der tatsächlich in Summationen zu berechnenden  $k$ -Punkte wird durch die Einführung spezieller Punkte nach CHADI und COHEN reduziert (siehe Abschnitt 2.5). Durch Berücksichtigung der vom System erlaubten Symmetrioperationen kann die Brillouin-Zone auf einen irreduziblen Teil eingeschränkt werden. Das bedeutet, dass alle Punkte ausserhalb dieses irreduziblen Bereichs durch Symmetrioperationen mit einem Punkt innerhalb verknüpft sind und daher lediglich redundante Informationen liefern. Es reicht somit aus, nur  $k$ -Punkte aus der irreduziblen Brillouin-Zone entsprechend gewichtet in den Summationen zu berücksichtigen. Dadurch kommt man beispielsweise bei einer 222-Mesh mit drei statt acht, bei einer 444-Mesh mit acht statt 64 speziellen Punkten aus.

Sowohl im Falle der ebenen Wellen als auch der speziellen Punkte gilt, dass die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der erzielten Ergebnisse mit steigender Anzahl wächst. Jedoch kann aufgrund endlicher Rechenkapazitäten diese Genauigkeit nicht beliebig gesteigert werden, da eine Erhöhung der Abschneideenergie oder der Anzahl der verwendeten  $k$ -Punkte auch einen gesteigerten Speicherplatzbedarf und verlängerte Rechenzeiten nach sich zieht. Man ist daher bei praktisch durchgeführten Kalkulationen auf einen Kompromiss bedacht, der sowohl die Genauigkeit als auch die zur Verfügung stehenden Ressourcen einbezieht. Hilfreich ist hierbei, das Konvergenzverhalten der betrachteten Eigenschaften bzgl. der Abschneideenergie und der Anzahl der  $k$ -Punkte zu untersuchen. Dabei ist es das Ziel, ein möglichst niedriges  $E_{\text{cut}}$  zu wählen, bei dem die Werte bereits konvergiert sind.

Solche Konvergenztests sollen im Folgenden für die betrachteten Materialien Si, Ge und GaAs durchgeführt werden. Neben den strukturellen sollen auch dynamische Größen in die Betrachtungen miteinbezogen werden.

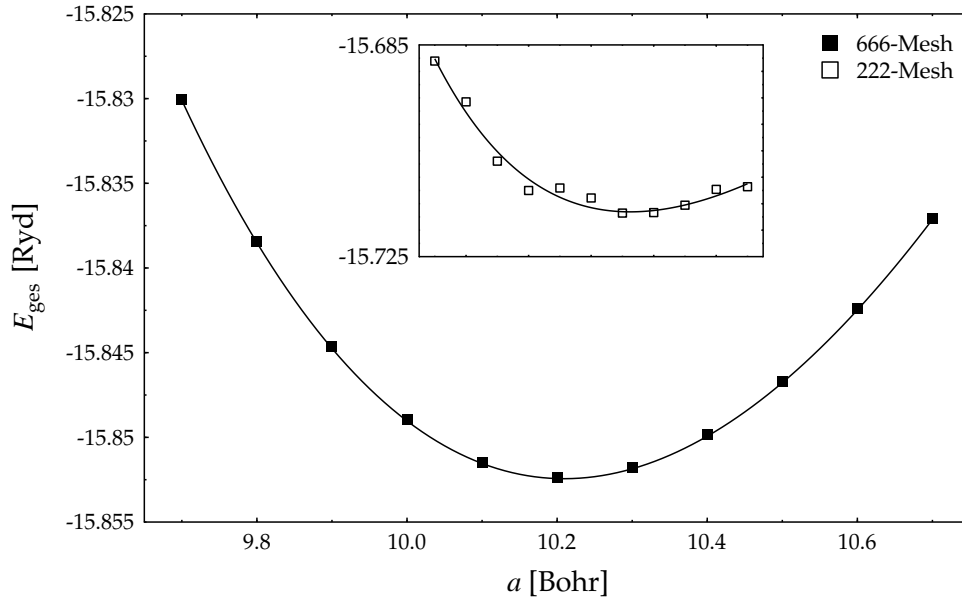


Abbildung 3.1: MURNAGHAN-Fit für Si. Ausgefüllte Karos stellen das konvergente Ergebnis der Gesamtenergie-Berechnung unter Verwendung der 666-Mesh bei  $E_{\text{cut}} = 30$  Ryd dar. Die durchgezogenen Linien zeigt den entsprechenden Fit an Gl. (3.3). Zum Vergleich eine unkonvergente Berechnung (leere Karos) bei  $E_{\text{cut}} = 8$  Ryd unter Verwendung einer 222-Mesh

### 3.2.1 Ergebnisse

Abbildung 3.1 zeigt das Ergebnis einer Gesamtenergierechnungen für das Material Si, erzielt mit dem Programm `pwscf` in Verbindung mit einem normerhaltenden Pseudopotential, das nach der Methode von VON BARTH und CAR erstellt wurde. Dem konvergenten Fall wurde zum Vergleich das Ergebnis einer Rechnung gegenübergestellt, bei der sich noch keine Konvergenz eingestellt hat.

Insgesamt wurden für die Konvergenztests Abschneideenergien von 8 bis 30 Ryd berücksichtigt, die jeweils mit Meshs der Dimension 222, 444, 666 und 888 kombiniert wurden. Um eine zuverlässige Aussage darüber treffen zu können, welche Rechengenauigkeit notwendig ist, um konvergente Ergebnisse zu erhalten, wurde das Verhalten der Gitterkonstante, des isothermen Elastizitätsmoduls, der Dielektrizitätskonstante sowie der optischen Mode am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouinzone untersucht.

Exemplarisch zeigt Abbildung 3.2 die Konvergenz der Gitterkonstante bzgl. der Abschneideenergie. Man sieht, dass für zu kleine Abschneideenergien die ermittelten Werte für  $a_0$  noch stark schwanken und sich erst ab etwa 28 Ryd stabilisieren. Ausserdem wird deutlich, dass die 222-Mesh nicht ausreichend ist, um konvergente Ergebnisse zu erzielen, während die Ergebnisse der 444-Mesh von denen dichter Meshs praktisch nicht



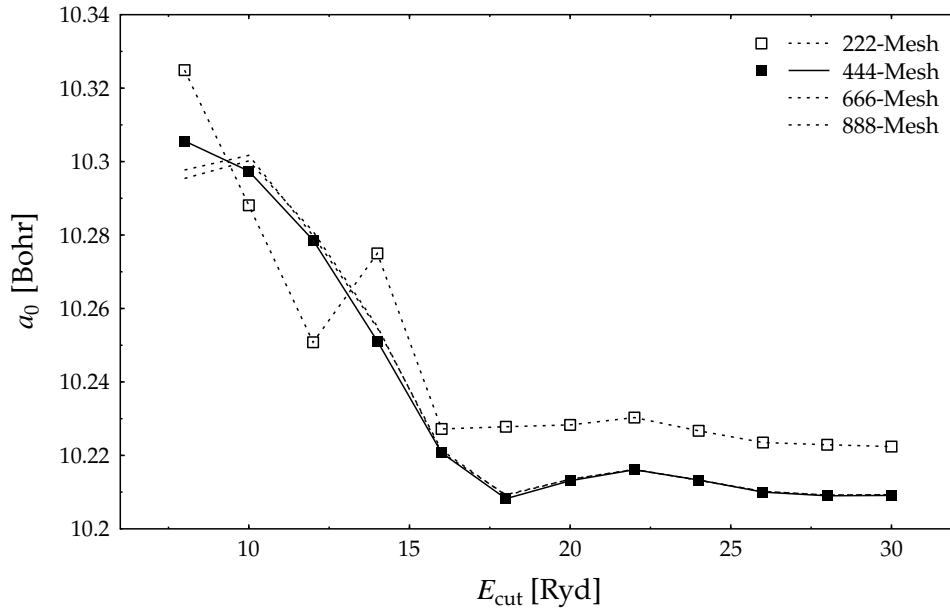


Abbildung 3.2: Konvergenzverhalten der Gitterkonstante von Si für Abschnideenergien zwischen 8 und 30 Ryd berechnet mit verschiedenen Meshs und durchgeführt mit dem Programm pwscf

mehr zu unterscheiden sind. Betrachtet man also ausschließlich die Konvergenz der Gitterkonstante, so erscheint eine 444-Mesh in Kombination mit einer Abschnideenergie von 28 Ryd als erforderlich. Bezieht man auch die andere Größen in die Betrachtung mit ein, so erzwingt das Konvergenzverhalten der  $\Gamma$ -Mode eine Abschnideenergie von 30 Ryd, während die Dielektrizitätskonstante erst durch eine 666-Mesh ausreichend gut wiedergegeben wird.

## Si

Die mit den letztgenannten Konvergenzbedingungen erzielten Ergebnisse für die statischen und dynamischen Eigenschaften von Si sind in Tabelle 3.1 zusammen mit denen der anderen Materialien Ge und GaAs dargestellt. Zum Vergleich sind experimentelle Daten angegeben. Die ermittelte Gitterkonstante beträgt demnach  $a_0 = 10.21 a_B$  und liegt damit etwa 0.5% unter dem experimentellen Wert von  $10.26 a_B$  [44]. Dieses Ergebnis ist typisch für den Einsatz der LDA, von der man aus Erfahrung weiß, dass sie die Gitterkonstanten systematisch unterschätzt. Der isotherme Elastizitätsmodul ergibt sich zu  $B_0 = 934 \text{ kbar}$  und liegt damit 4.5% unter dem experimentellen Wert von  $978 \text{ kbar}$ . Für die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante ermittelt man  $\epsilon_\infty = 13.0$ , was den experimentellen Wert von 12.1 um 7.5% überschätzt. Stellvertretend für die dynamischen Eigenschaften ermittelt man für die optische Mode am  $\Gamma$ -Punkt eine Frequenz von

$\omega_{\text{TO}}^{\Gamma} = 509 \text{ cm}^{-1}$  und bestätigt damit den experimentellen Wert von  $517 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Fehler von 1.5%.

Konvergierte harmonische Größen für Si, Ge und GaAs						
		$a_0 [a_{\text{B}}]$	$B_0 [\text{kbar}]$	$\epsilon_{\infty}$	$Z^*$	$\omega_{\text{TO}}^{\Gamma} [\text{cm}^{-1}]$ $\omega_{\text{LO}}^{\Gamma} [\text{cm}^{-1}]$
Si	pwscf	10.21	934	13.0		509   509
	abinit	10.20	953	13.5		514   514
	exp.	10.26	978	12.1		517   517
Ge	pwscf	10.61	691	18.0		296   296
	abinit	10.55	724	20.3		297   297
	exp.	10.68	758	16.5		306   306
GaAs	pwscf	10.48	758	11.5	2.04	275   295
	abinit	10.45	753	12.4	2.00	271   290
	exp.	10.68	769	10.9	2.07	271   293

Tabelle 3.1: Die Gitterkonstante, der isotherme Elastizitätsmodul, die Hochfrequenz-Dieletrizitätskonstante, die Bornsche Effektivladung und die optischen Moden am  $\Gamma$ -Punkt, wie sie sich im konvergenten Fall ergeben. Experimentelle Daten aus [44, 45]

Die zufriedenstellende Übereinstimmung der *ab initio* berechneten Werte mit den experimentellen Referenzdaten kann man auch bei Verwendung des Programms *abinit* beobachten, welches in Kombination mit einem normerhaltenden Pseudopotential zum Einsatz kam, das nach der Methode von TROULLIER und MARTINS erzeugt wurde. *abinit* zeigt im Allgemeinen eine deutlich schnellere Konvergenz, so dass konvergente Ergebnisse bereits mit einer 666-Mesh und einer Abschneideenergie von 20 Ryd produziert werden konnten. Für die untersuchten harmonischen Eigenschaften ergaben sich so  $a_0 = 10.21 \text{ Ryd}$  ( $-0.6\%$ ),  $B_0 = 953 \text{ kbar}$  ( $-2.6\%$ ),  $\epsilon_{\infty} = 13.5$  ( $+11.6\%$ ) und  $\omega_{\text{TO}}^{\Gamma} = 514 \text{ cm}^{-1}$  ( $-0.6\%$ ).

## Ge

Das Material Ge wurde denselben Konvergenzuntersuchungen wie Si unterzogen. Im Falle von *pwscf* in Verbindung mit einem Pseudopotential, das nach einer Methode von BACHELET, HAMANN und SCHLÜTER erzeugt wurde, ergab sich als Ergebnis eine 666-Mesh, sowie eine Abschneideenergie von 24 Ryd.

Die damit ermittelten harmonischen Ergebnisse sind wieder in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Gitterkonstante ergibt sich zu  $a_0 = 10.61 a_{\text{B}}$  und ist damit auch hier LDA-typisch um  $-0.7\%$  niedriger als der experimentelle Wert von  $10.68 a_{\text{B}}$  [44]. Der be-

rechnete Elastizitätsmodul  $B_0 = 691$  kbar unterschätzt den Referenzwert von 758 kbar um 8.8%, die Dielektrizitätskonstante dagegen ergibt sich mit  $\epsilon_\infty = 18.0$  im Vergleich zu 16.5 um 9.1% zu hoch. Auch bei den  $\Gamma$ -Modenfrequenzen gibt es mit  $\omega_{\text{TO}}^\Gamma = 296 \text{ cm}^{-1}$  Abweichungen von  $-3.2\%$  zum experimentellen Wert ( $306 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die Berechnungen mit `abinit` erfolgten mit einem Pseudopotential, das nach der Methode von HARTWIGSEN, GOEDECKER und HUTTER [31] erzeugt wurde. Als Konvergenzkriterium ergab sich so eine 666-Mesh sowie eine Abschneideenergie von 20 Ryd. Damit wurden folgende harmonischen Werte ermittelt:  $a_0 = 10.55 a_B$  ( $-1.2\%$ ),  $B_0 = 724$  kbar ( $-4.5\%$ ),  $\epsilon_\infty = 20.3$  ( $+23.0\%$ ) und  $\omega_{\text{TO}}^\Gamma = 297 \text{ cm}^{-1}$  ( $-2.9\%$ ).

### GaAs

Bei dem Material GaAs handelt es sich im Gegensatz zu den bisher betrachteten um einen polaren III-V-Halbleiter. Im Falle langwelliger Phononen tritt hier die in Abschnitt 1.2.3 beschriebene Aufspaltung der optischen Moden in transversale und longitudinale Anteile auf, die neben der Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_\infty$  vor allem durch die Bornschen Effektivladungen  $Z^*$  bestimmt wird. Zur Analyse der dynamischen Eigenschaften eines polaren Halbleiters zählen somit zusätzlich zu den bisher betrachteten die Effektivladungen und die Aufspaltung der optischen Moden, die durch die beiden Frequenzen  $\omega_{\text{TO}}^\Gamma$  und  $\omega_{\text{LO}}^\Gamma$  bestimmt wird.

In Kombination mit dem Programm `pwscf` wurden Pseudopotentiale für Ga und As verwendet, die nach der Methode von BACHELET, HAMANN und SCHLÜTER erzeugt wurden. Die sehr langsame Konvergenz erforderte eine Ausdehnung des zu berücksichtigenden Abschneideenergiebereichs auf 44 Ryd. Letztlich ergab die Analyse, dass man konvergierte statische und dynamische Ergebnisse, welche wieder in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind, mit einer 666-Mesh und bei  $E_{\text{cut}} = 30$  Ryd erhält. Die Gitterkonstante kann damit zu  $a_0 = 10.48 a_B$  ermittelt werden, was 1.9% unter dem experimentellen Wert von  $10.68 a_B$  liegt [44]. Der isotherme Elastizitätsmodul ergibt  $B_0 = 758$  kbar und bestätigt den Referenzwert von 769 kbar mit einem Fehler von  $-1.4\%$ . Die Dielektrizitätskonstante wird mit  $\epsilon_\infty = 11.5$  im Vergleich zum experimentellen Wert um 5.5% überschätzt. Die beiden Effektivladungen unterscheiden sich geringfügig voneinander und verletzen somit die akustische Summenregel (3.2), was nicht-verschwindende akustische Modenfrequenzen zur Folge hat. Der deshalb symmetrisierte Wert von  $Z^* \equiv Z_1^* = -Z_2^* = 2.04$  bestätigt den experimentellen (2.07) mit einem Fehler von  $-1.5\%$ . Die Phononenfrequenzen betragen  $\omega_{\text{TO}}^\Gamma = 275 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{\text{LO}}^\Gamma = 295 \text{ cm}^{-1}$ . Die experimentellen Werte von 271 und  $293 \text{ cm}^{-1}$  werden dadurch mit Fehlern von 1.5% und 0.7% bestätigt und geben damit automatisch die LO-TO-Aufspaltung von  $22 \text{ cm}^{-1}$  korrekt wieder.

Das Programm `abinit` wurde mit Pseudopotentialen von HARTWIGSEN, GOEDE-

CKER und HUTTER kombiniert und lieferte konvergente Ergebnisse bei  $E_{\text{cut}} = 20$  Ryd und einer 666-Mesh. Die so ermittelten harmonischen Werte lauten:  $a_0 = 10.45 a_B$  ( $-2.2\%$ ),  $B_0 = 753$  kbar ( $-2.1\%$ ),  $\epsilon_\infty = 12.4$  ( $+13.8\%$ ),  $Z^* = 2.00$  ( $-2.0\%$ ),  $\omega_{\text{TO}}^\Gamma = 271 \text{ cm}^{-1}$  ( $+0.0\%$ ) und  $\omega_{\text{LO}}^\Gamma = 290 \text{ cm}^{-1}$  ( $-1.0\%$ ).

### 3.3 Dynamische Eigenschaften

Ziel dieser Arbeit ist die Berechnungen thermodynamischer Korrelationsfunktionen phononischer Auslenkungen, welche Summationen über Phononenfrequenzen und Eigenvektoren des gesamten reziproken Raums beinhalten werden (siehe Kapitel 6 und 7). Man benötigt also eine sehr große Anzahl an harmonischen Datensätzen, um eine möglichst gute Abdeckung des reziproken Raums gewährleisten und damit konvergente Ergebnisse erzielen zu können. Bei Rechnungen im Rahmen der DFT und DFPT ist man allerdings aufgrund des Projektorformalismus auf Störungen beschränkt, deren Wellenlängen sich gerade als Differenz zweier zur gewählten  $\mathbf{k}$ -Mesh gehörenden Vektoren darstellen lassen. Alle anderen Wellenlängen sind dann prinzipiell bedingt nur noch über Interpolationsmethoden zugänglich [65].

Man könnte also einerseits von vorne herein die  $\mathbf{k}$ -Mesh so dicht wählen, dass damit die harmonischen Daten auf einer ausreichend dichten Mesh direkt erzeugt werden können. Diese Vorgehensweise scheitert allerdings an dem damit einhergehenden enormen Rechenaufwand. Es ist daher nötig, diese harmonischen Daten möglichst effizient an jedem beliebigen Punkt im reziproken Raum auf Basis einer Mesh zugänglich zu machen, die einerseits numerisch noch handhabbar ist und andererseits ausreichend viele physikalische Informationen liefern kann. Durch den im Allgemeinen hinreichend glatten Verlauf der Phononendispersion und der damit einhergehenden, nur schwach ausgeprägten Abhängigkeit der Eigenvektoren von der Wellenlänge ist eine Interpolation der Daten an Stellen außerhalb dieser Mesh sodann gerechtfertigt.

Eine solche Methode soll im Folgenden erläutert und das Ergebnis ihrer Anwendung auf die untersuchten Materialien präsentiert werden. Dazu werden ihre Phononendispersionen entlang der Hochsymmetrierichtungen der Diamant- und Zinkblendestruktur präsentiert, um sie mit experimentellen Daten vergleichen zu können.

#### 3.3.1 Interpolationsmethode

Der Schlüssel zur Berechnung der dynamischen harmonischen Materialeigenschaften ist die dynamische Matrix, deren Eigenwerte und -vektoren gerade die gesuchten harmonischen Größen an jedem beliebigen Punkt des reziproken Raums liefern (siehe Ab-

schnitt 1.2.3). Sie ist als Fouriertransformierte der Kraftkonstantenmatrix  $\Phi$  gegeben,

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(l')}, \quad (3.5)$$

so dass die Kenntnis der Kraftkonstanten im realen Raum die Erzeugung der dynamischen Matrix und damit der Berechnung der entsprechenden harmonischen Größen an jedem beliebigen Ort der Brillouin-Zone gestattet.

Unglücklicherweise sind die Kraftkonstanten des direkten Raums im Rahmen der Dichtefunktional-Störungstheorie nicht direkt zugänglich, dafür aber die dynamischen Matrizen. Man kann  $\Phi$  also durch Berechnen der dynamischen Matrizen auf einem gleichmäßigen Gitter im reziproken Raum mit einer überschaubaren, aber ausreichenden Anzahl an Stützstellen und anschließender Fouriertransformation gewinnen. Auf diese Weise lassen sich die Informationen über die dynamischen Eigenschaften des untersuchten Materials sehr effizient in vergleichsweise wenigen Parametern speichern.

Die erforderliche Feinheit der eingesetzten Mesh ist primär von der Reichweite der Kraftkonstanten abhängig. Je langreichweitiger diese sind, desto feiner muss die Mesh gewählt werden. In der Praxis setzt man die Feinheit der eingesetzten Mesh dadurch fest, dass die damit zur Verfügung gestellten Kraftkonstanten außerhalb eines bestimmten Abschneideradius verschwindend klein werden. Die bereitgestellte Genauigkeit der eingesetzten Mesh lässt sich aber auch dadurch kontrollieren, dass man die Eigenwerte und -vektoren an Punkten im reziproken Raum berechnet, die nicht zur Mesh gehören, und sie anschließend mit direkt berechneten Werten oder experimentellen Referenzdaten vergleicht.

Die Anzahl der in der Praxis für die Fouriertransformation zu berechnenden dynamischen Matrizen kann ferner durch den Einsatz des bereits erläuterten Verfahrens von CHADI und COHEN drastisch reduziert werden, indem die dynamischen Matrizen nur auf den Punkten der Mesh berechnet werden, die zum irreduziblen Teil der Brillouin-Zone gehören. Zusammen mit den Symmetrieeigenschaften der zugrundeliegenden Kristallstruktur tragen sie dennoch alle für die Fouriertransformation benötigten Informationen.

Das bisherige Verfahren funktioniert nur in unpolaren Materialien, da hier die Kraftkonstanten kurzreichweitig genug sind. In polaren Materialien dagegen ergeben sich durch die dipolaren Wechselwirkungen zwischen den effektiven Ladungen der verschiedenen Untergitter langreichweitige Anteile, die die Anwendung der *fast fourier transformation* auf einer endlichen Mesh verhindern. Daher spaltet man die dynamische Matrix gemäß Gleichung (1.67) in einen analytischen und einen nicht-analytischen Anteil auf. Der analytische Teil kann wie oben beschrieben, der nicht-analytische muss gesondert behandelt werden (siehe Abschnitt 1.2.3).

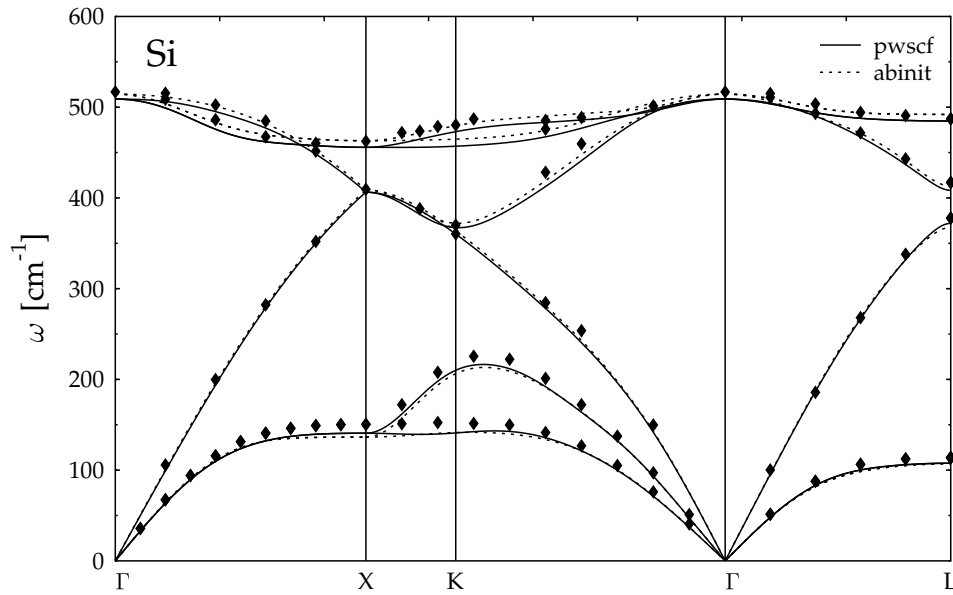


Abbildung 3.3: Phononendispersion von Si entlang der Hauptsymmetrierichtungen  $\Gamma$ -X, X-K- $\Gamma$  und  $\Gamma$ -L berechnet mit den Programmen pwscf und abinit mit Hilfe einer 666-Stützstellen-Mesh. Diamanten stellen experimentelle Referenzdaten aus [53] dar

### 3.3.2 Phononendispersionen

Im Folgenden werden die harmonischen Daten von Si, Ge und GaAs in Form von Dispersionsrelationen präsentiert, die sich unter Verwendung einer 666-Stützstellen-Mesh ergeben haben.

#### Si

Abbildung 3.3 zeigt die Phononendispersion für Si entlang der Hauptsymmetrierichtungen  $\Gamma$ -X, X-K- $\Gamma$  und  $\Gamma$ -L, welche mit den Programmen pwscf und abinit unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Konvergenzbetrachtungen des letzten Abschnitts erzeugt wurden, Tabelle 3.2 listet die Phononenfrequenzen für die Hochsymmetriepunkte  $\Gamma$ , X und L auf und vergleicht sie mit experimentellen Daten [53].

Alles in allem ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Dispersionsrelationen mit den Referenzdaten. Sowohl pwscf als auch abinit sagen die akustischen Moden bis maximal etwa  $400 \text{ cm}^{-1}$  voraus und unterschätzen dabei vor allem die transversal-akustischen Zweige um bis zu 4%. Die optischen Moden liegen bei beiden Programmen zwischen  $350$  und  $520 \text{ cm}^{-1}$ , wobei abinit generell die experimentellen Werte besser reproduziert, pwscf erzeugt hier um etwa 1.5% zu niedrige Werte. Insgesamt werden die symmetriebedingten Eigenschaften der Dispersion wie Entartungen

und Aufspaltungen der Zweige von beiden Programmen korrekt wiedergegeben.

Modenfrequenzen											
		$\Gamma_{\text{TO}}$	$\Gamma_{\text{LO}}$	$X_{\text{TA}}$	$X_{\text{LA}}$	$X_{\text{TO}}$	$X_{\text{LO}}$	$L_{\text{TA}}$	$L_{\text{LA}}$	$L_{\text{TO}}$	$L_{\text{LO}}$
Si	pwscf	509	509	141	406	456	141	108	372	485	408
	abinit	514	514	136	409	463	136	107	367	492	413
	exp.	517	517	150	410	463	410	114	378	487	417
Ge	pwscf	296	296	78	236	263	236	62	221	281	234
	abinit	297	297	77	237	265	237	62	217	283	236
	exp.	306	306	80	241	276	241	63	222	290	245
GaAs	pwscf	275	295	82	225	254	244	63	213	265	239
	abinit	271	290	82	224	251	241	65	209	263	235
	exp.	271	293	82	225	257	240	63	207	264	242

Tabelle 3.2: Phononenfrequenzen für die Materialien Si, Ge und GaAs berechnet mit den Programmen pwscf und abinit an den Hochsymmetriepunkten  $\Gamma$ ,  $X$  und  $L$ . Experimentelle Daten aus [53, 52, 74]

## Ge

Abbildung 3.4 zeigt das entsprechende Ergebnis zu Ge, ausgesuchte Phononenfrequenzen sind wieder in Tabelle 3.2 zu finden. Die experimentellen Daten stammen aus [52].

Die durch die Symmetrie bedingten Entartungen und Aufspaltungen der Moden werden durch beide Programme gut wiedergegeben. Auch bei den Modenfrequenzen gibt es keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Programme, abinit liefert in der Regel lediglich leicht höhere Modenfrequenzen als pwscf. Im akustischen Bereich, der korrekt bis etwa  $250 \text{ cm}^{-1}$  reproduziert wird, ergeben sich vor allem beim longitudinalen Zweig in der  $\Gamma$ - $X$ - und der  $X$ - $K$ - $\Gamma$ -Richtung Fehler von bis zu 2.0% nach unten. Dieses Verhalten wird noch deutlicher im optischen Bereich zwischen 210 und  $320 \text{ cm}^{-1}$ . Hier liegen die Zweige um bis zu 4.6% zu niedrig.

## GaAs

Eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Phononenfrequenzen mit den experimentellen Daten [74] weist auch GaAs auf. Die dazugehörige Dispersionsrelation ist in Abbildung 3.5 zu sehen, Tabelle 3.2 listet wieder entsprechende Phononenfrequenzen für ausgesuchte Hochsymmetriepunkte auf.

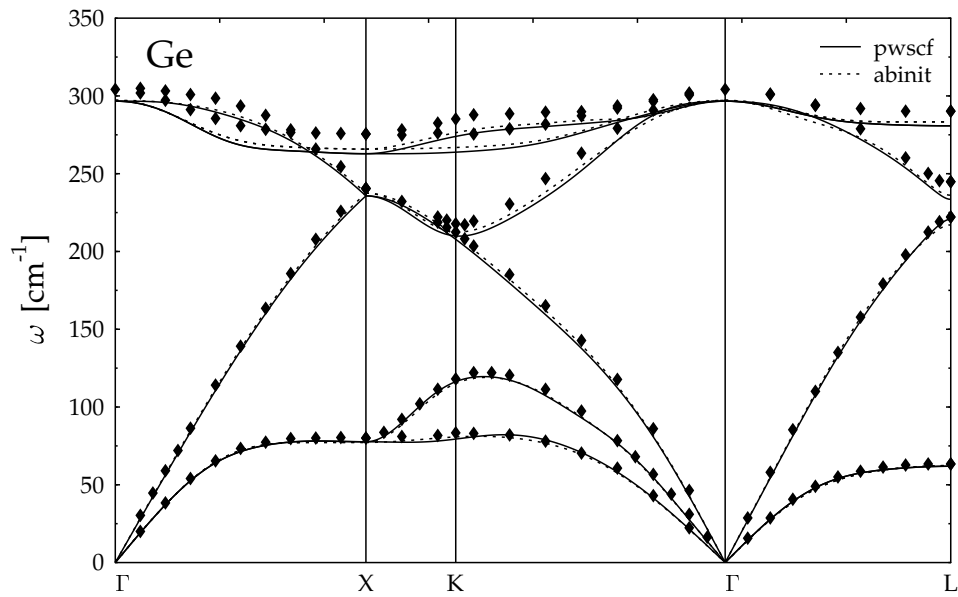


Abbildung 3.4: Wie Abb. 3.3, jedoch Phononendispersion von Ge. Diamanten stellen experimentelle Referenzdaten [52] dar

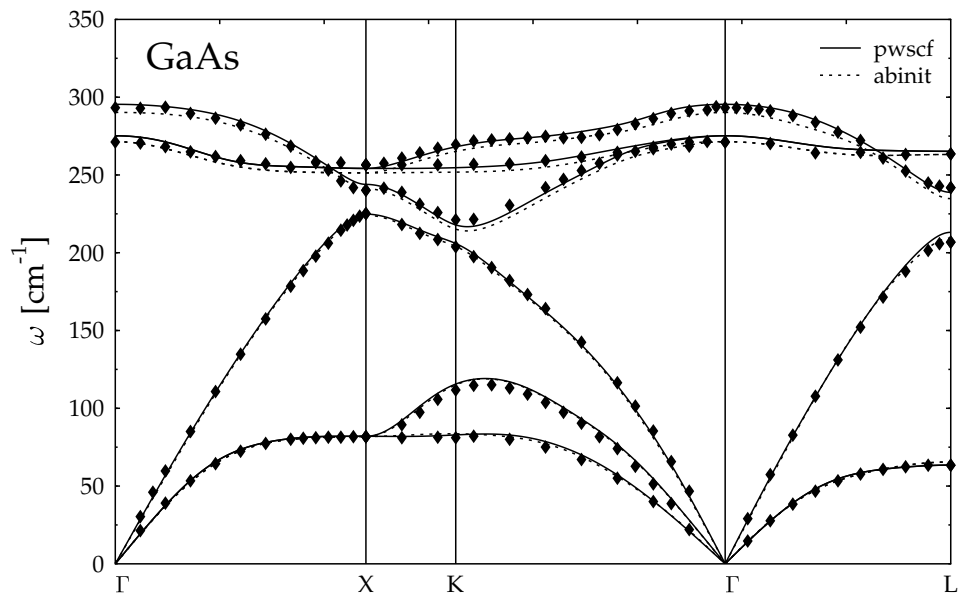


Abbildung 3.5: Wie Abb. 3.3, jedoch Phononendispersion von GaAs. Diamanten stellen experimentelle Referenzdaten [74] dar



Die Symmetrien des Systems spiegeln sich korrekt in der Dispersion wieder und sowohl der akustische Bereich bis etwa  $225\text{ cm}^{-1}$ , als auch der optische zwischen  $210$  und  $200\text{ cm}^{-1}$  wird korrekt vorhergesagt. Die größten Fehler werden im optischen Bereich begangen, `pwsf` trifft hier die Frequenzen mit einem Fehler um  $1.5\%$ , `abinit` liegt maximal etwa  $3.0\%$  unter den experimentellen Daten.

### 3.3.3 Eigenvektoren

Die anharmonischen dynamischen Matrizen, die im nächsten Kapitel als Eingabedaten zur Erzeugung der anharmonischen Kraftkonstanten herangezogen werden, wurden mit Hilfe eines Programms von Michael Schmitt erzeugt [65], das auf einer alten Version von `pwsf` beruht.

Dem Zusammenspiel dieser anharmonischen Kraftkonstanten und den hier ermittelten harmonischen Eigenvektoren kommt bei der Berechnung der thermodynamischen Korrelationsfunktionen eine wichtige Rolle zu. Insbesondere die Symmetrieeigenschaften beider Größen müssen aufeinander abgestimmt sein. Da oben genannte Version von `pwsf` jedoch nicht mehr zur Verfügung stand, konnte genau das nicht mehr als gegeben vorausgesetzt werden.

Aus diesem Grund wurden die beiden *ab-initio*-Programme `pwsf` bzw. `abinit`, jeweils in einer aktuellen Version, eingesetzt, um durch einen direkten Vergleich der mit ihnen erzielten Ergebnisse Rückschlüsse auf deren Symmetrieeigenschaften in Bezug auf die anharmonischen Daten ziehen zu können. Die hier eingesetzte Version von `pwsf` hat ihren Ursprung in der von Michael Schmitt verwendeten Ausgangsversion, so dass *a priori* von kompatiblen Symmetrieeigenschaften der damit erzeugten harmonischen Daten ausgegangen wurde. `abinit` dagegen entstammt einer vollständig anderen Codebasis und diente somit als Korrektiv.

Während in diesem Kapitel gezeigt werden konnte, dass beide Programme in der Lage sind, die harmonischen Eigenschaften der hier betrachteten Materialien sehr gut zu beschreiben, wird sich in den nächsten Kapiteln zeigen, dass auch im Zusammenspiel mit den anharmonischen Kraftkonstanten keine grundsätzlichen, symmetriebedingten Probleme auftauchen. Den mit beiden Programmen erzielten numerischen Ergebnissen wird daher vertraut.

Es wird sich allerdings herausstellen, dass die mit `abinit` erzeugten Eigenvektoren numerisch etwas bessere Eigenschaften aufweisen. Dies gilt insbesondere im Zusammenspiel mit der Translationsinvarianz, die ein symmetriebedingtes Verschwinden einzelner Einträge in den Grüneisen-Tensoren (s. Kap. 5) sowie den Kopplungstensoren (s. Kap. 6 und 7) sicherstellen soll, so dass den `abinit`-Eigenvektoren letztlich der Vorzug gegeben werden wird.



## Kapitel 4

# Anharmonische Kraftkonstanten

Die zentralen Größen bei der Berechnung gitterdynamischer Eigenschaften, die über die harmonische Näherung hinausgehen, stellen die anharmonischen Kopplungstensoren dar. So hängen die thermodynamischen Korrelationsfunktionen von den Kopplungskoeffizienten  $V$  ab, für die neben den harmonischen Phononenfrequenzen und Eigenvektoren auch die – im Falle niedrigster anharmonischer Ordnung – kubischen dynamischen Tensoren (1.99) bekannt sein müssen:

$$V(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) = \frac{1}{3!} \left( \frac{\hbar}{2N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\lambda_1} \omega_{\lambda_2} \omega_{\lambda_3}}} \times \sum_{\substack{\alpha\beta\gamma \\ \kappa\kappa'\kappa''}} \frac{e_\alpha(\kappa|\lambda_1)}{\sqrt{M_\kappa}} \frac{e_\beta(\kappa'|\lambda_2)}{\sqrt{M_{\kappa'}}} \frac{e_\gamma(\kappa''|\lambda_3)}{\sqrt{M_{\kappa''}}} D_{\alpha\beta\gamma} \left( \begin{matrix} \mathbf{q}_1 & \mathbf{q}_2 & \mathbf{q}_3 \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) \quad (4.1)$$

Diese Kopplungstensoren können über das  $(2n + 1)$ -Theorem *ab initio* berechnet werden (siehe Abschnitt 2.6). Jedoch besteht ähnlich wie bei den dynamischen Matrizen im harmonischen Fall einerseits das Problem, dass ihre Berechnung sehr teuer ist. Dieser Umstand wird zusätzlich noch dadurch verschärft, dass die Tensoren nun nicht mehr von nur einem, sondern mehreren  $\mathbf{q}$ -Vektoren abhängen, über die bei der Berechnung thermischer Mittelwerte unabhängig voneinander über die komplette Brillouin-Zone summiert werden muss.

Um diesen enormen numerischen Aufwand bewältigen zu können, bedient man sich einer ähnlichen Vorgehensweise, wie sie im harmonischen Fall Anwendung fand. Die Kraftkonstanten im reziproken Raum sind mit denen des Ortsraums gemäß (1.101) über die Beziehung

$$D_{\alpha\beta\gamma} \left( \begin{matrix} -\mathbf{q}_1 & -\mathbf{q}_2 & \mathbf{q}_1 & \mathbf{q}_2 \\ \kappa & \kappa' & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) = \sum_{\mathbf{l}' \mathbf{l}''} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \left( \begin{matrix} \mathbf{0} & \mathbf{l}' & \mathbf{l}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l}')} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l}'')} \quad (4.2)$$

miteinander verknüpft. Durch Berücksichtigung der Translationsinvarianz (1.100) der

kubischen Kraftkonstanten konnte die Abhängigkeit der Kopplungstensoren von drei auf zwei  $q$ -Vektoren reduziert werden.

Obwohl man auch die kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$  nicht direkt im Rahmen der Dichtefunktional-Störungstheorie berechnen kann, fällt ihnen eine ähnliche Schlüsselposition wie den (kurzreichweitigen) harmonischen Kraftkonstanten zu (vgl. Abschnitt 3.3.1). Man sammelt Informationen über das System, indem man einen ausreichenden Satz an Kopplungstensoren berechnet, und transformiert diese Daten dann mit Hilfe der Inversen der Beziehung (4.2) in den Ortsraum. Als Ergebnis erhält man mit den Ortsraum-Kraftkonstanten einen kompakten Datensatz, der sämtliche Informationen zur kubischen Anharmonizität des Systems bereithält. Mit seiner Hilfe ist es dann möglich, durch Anwendung der Transformation (4.2) die Kopplungstensoren an beliebigen Punkten im reziproken Raum äußerst effizient zu berechnen.

Wie diese Vorgehensweise im einzelnen aussieht und welche Schritte und Näherungen zu ihrer Durchführung notwendig sind, soll im Folgenden erläutert werden.

## 4.1 Die Kopplungstensoren

Die Kopplungstensoren hängen im kubischen Fall vom Vektor-Paar  $(q_1 q_2)$  ab, dessen Komponenten bei konkreten Berechnungen unabhängig voneinander über eine komplette Brillouin-Zone summiert werden müssen. Zu diesem Zweck wird auch hier wieder auf ein äquidistantes Gitter im reziproken Raum zurückgegriffen, um eine möglichst gleichmäßige Abdeckung der Brillouin-Zone zu erreichen. Solch eine Mesh wurde bereits bei den Berechnungen zur harmonischen Gitterdynamik verwendet. Hier besteht das Problem allerdings nun darin, dass eine unabhängige Summation bereits über zwei  $q$ -Vektoren einen nicht mehr zu bewältigenden numerischen Aufwand nach sich zieht. Verwendet man beispielsweise wie im harmonischen Fall eine 666-Mesh, so hat man statt 216 bereits 46656 Kopplungstensoren zu berechnen.

Analog zum harmonischen Fall kann jedoch eine ganz erhebliche Reduktion der Anzahl an benötigten Stützstellen erreicht werden, wenn man die Symmetrieeigenschaften des zugrundeliegenden Kristalls und die Permutationseigenschaften der Tensoren  $D(q_1 q_2 q_3)$  ausnutzt. Man erhält auf diese Weise einen irreduziblen Satz an  $(q_1 q_2)$ -Vektorpaaren, deren dazugehörigen Kopplungstensoren die gesamte, auf der betrachteten Mesh basierenden Informationen der kubischen Anharmonizität enthalten, da man auf Basis dieses Datensatzes alle übrigen Tensoren ableiten kann [65].

Mit dieser Methode erreicht man bei Verwendung einer 666-Mesh eine Reduzierung der benötigten Stützstellen von 46656 auf nur noch 260. Trotz dieser immensen Einsparung ist eine Berechnung praktisch immer noch nicht durchführbar, so dass auf eine klei-

nere Mesh zurückgegriffen werden musste. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die in Frage kommenden Alternativen. Als guter Kompromiss zwischen Rechenaufwand und erzielter Rechengenauigkeit hat sich die 444-Mesh erwiesen, für die letztlich 42 Tensoren berechnet werden mussten.

Mesh	111	222	333	444	555	666
$\mathbf{q}$	1	8	27	64	125	216
$(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2)$	1	64	729	4096	15625	46656
reduziert	1	5	14	42	105	260

Tabelle 4.1: Anzahl der Stützstellen verschiedener Meshs in der Brillouin-Zone und ihre reduzierte Zahlen auf Basis der Symmetrieeigenschaften der Diamant- und Zinkblende-Struktur

Die Durchführung der Berechnung fand mit Hilfe eines Programms von Michael Schmitt statt, der eine alte Version von `pwsf` so erweitert hat, dass sie die *ab-initio*-Kalkulationen von kubischen Kopplungstensoren auf Basis des  $(2n + 1)$ -Theorems erlaubt. Es wurden dabei Pseudopotentiale nach BARONI ET AL. mit LDA-Parametrisierung verwendet, die Abschneideenergie betrug 24 Ryd, die Anzahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte 10 [65].

Genau wie im harmonischen Fall verletzen die so berechneten Tensoren aufgrund numerischer Ungenauigkeiten die akustische Summenregel

$$\sum_{\kappa} D_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{q} & -\mathbf{q} \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} = 0 \quad (4.3)$$

der kubischen Kopplungstensoren. Sie wurde den acht in der 444-Mesh auftretenden Tensoren der Form  $D(\mathbf{0} \mathbf{q} - \mathbf{q})$  nachträglich aufgeprägt. Genauso wurde im Falle der Inversionssymmetrie bei den Materialien Si und Ge verfahren.

## 4.2 Die Ortsraum-Kraftkonstanten

Den anderen zentralen Baustein in Gleichung (4.2) stellen die anharmonischen Kraftkonstantenmatrizen  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$  dar. Gesucht ist eine Methode, um die Informationen der anharmonischen Gitterdynamik, die in den 42 Kopplungstensoren  $D_{\alpha\beta\gamma}$  enthalten sind, in kompakter Form in den Ortsraum-Kraftkonstanten zu speichern, so dass sich anschließend die Möglichkeit bietet, anharmonische Berechnungen an jedem beliebigen Punkt der Brillouin-Zone effizient durchführen zu können.

Dazu gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Die erste überträgt einfach die von den harmonischen Rechnungen bekannte Methode der direkten Fourier-Transformation auf

den anharmonischen Fall [65, 22]. Die andere Methode besteht in der von Gerd Birner entwickelten Vorgehensweise, die von ihm teilweise in Maple und Fortran umgesetzt wurde [9]. Im Rahmen dieser Arbeit fand eine vollständige Reimplementierung in Fortran statt. Die Methode beruht darauf, Gleichung (4.2) als inhomogenes, lineares Gleichungssystem aufzufassen, in dem die Kraftkonstanten des Ortsraums die zu bestimmenden Variablen und die Elemente der Kopplungstensoren die Inhomogenitäten darstellen. Hierzu werden die Symmetrien des Systems vollständig ausgenutzt, um eine effiziente und nicht-redundante Berechnung und Speicherung der anharmonischen Kraftkonstanten zu gewährleisten.

In einer sehr effizienten Interpolation liegt daher auch der Vorteil dieser Methode gegenüber der eigentlich naheliegenderen und im Falle der dynamischen Matrizen angewendeten Fourier-Interpolation. Des Weiteren ist es möglich, Ableitungen der Kopplungstensoren nach dem Wellenvektor  $\mathbf{q}$  analytisch zu untersuchen. Das ist etwa bei der Berechnung des Grüneisen-Tensors in Kapitel 5 von Bedeutung, der über den Ausdehnungskoeffizienten auch Einfluss auf die EXAFS-Kumulanten nimmt.

#### 4.2.1 Auswahl der Kraftkonstanten-Tensoren

Auf die allgemeine Vorgehensweise soll im Folgenden genauer eingegangen werden. In der Transformationsgleichung (4.2) tritt eine unendliche Doppelsumme über die beiden unabhängigen Vektoren  $\mathbf{l}'$  und  $\mathbf{l}''$  auf, die numerisch in dieser Form nicht durchführbar ist. Man ist daher auf eine physikalisch sinnvolle Bedingung angewiesen, die diese Summe im Einklang mit der zugrundeliegenden Mesh auf eine endliche Auswahl einschränkt.

In der Transformationsgleichung (4.2) summiert man über die Kraftkonstanten

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{l}' & \mathbf{l}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{smallmatrix} \right), \quad (4.4)$$

die mit den Atomtripeln  $\left( \mathbf{R} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{0} \\ \kappa \end{smallmatrix} \right), \mathbf{R} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l}' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right), \mathbf{R} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{l}'' \\ \kappa'' \end{smallmatrix} \right) \right)$ , im Folgenden kurz  $(\mathbf{0}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$  genannt, verknüpft sind. Eine Einschränkung der zu berücksichtigenden Summanden erreicht man dadurch, dass man durch die Einführung eines Abschneideradius  $R_{\text{cut}}$  den in Frage kommenden Atomtripeln  $(\mathbf{0}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$  die Bedingungen

$$|\mathbf{R}_i| \leq R_{\text{cut}} \quad \text{und} \quad |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| \leq R_{\text{cut}} \quad (4.5)$$

auferlegt. Die erste Bedingung stellt sicher, dass sich alle berücksichtigten Atome innerhalb des Abschneideradius befinden. Das allein schließt allerdings nicht aus, dass in den Atomtripeln auch Atompaare auftauchen, die sich auf gegenüberliegenden Seiten des Ursprungs befinden und damit einen gegenseitigen Abstand besitzen, der größer als der

gewählte Abschneideradius ist. Solche Atomtripel können durch Translationen um die Periodizitätslänge ineinander transformiert werden, was zu identischen Kraftkonstanten-Tensoren, also letztlich zu unphysikalischen Ergebnissen führen würde. Diese Schwierigkeit wird durch die zweite Bedingung ausgeschlossen [9].

Alle Kraftkonstanten, deren dazugehörigen Atomtripel diese Kriterien nicht erfüllen, werden als vernachlässigbar angenommen und in der Summationen nicht mehr berücksichtigt. Somit hat man im Folgenden nur noch über eine endliche Anzahl an Atomtripeln zu summieren, für die die obigen Bedingungen gelten.

Die Wahl des Abschneideradius hängt von zwei Faktoren ab: Er muss einerseits groß genug sein, um physikalisch korrekte Ergebnisse durch eine ausreichend große Anzahl an verwendeten Nachbaratomen erzielen zu können. Andererseits schränkt die Wahl einer  $N \times N \times N$ -Mesh den maximalen Abschneideradius ein, da man dadurch eine  $1/N$ -Skalierung der entsprechenden Basisvektoren bzw. eine  $N$ -Skalierung der Basisvektoren des direkten Raumes einführt. Dies bedeutet, dass im Ortsraum das Periodizitätsvolumen, welches den maximal möglichen Abschneideradius festlegt, entsprechend vergrößert wird.

Bei der hier verwendeten 444-Mesh in Verbindung mit der zugrundeliegenden Diamant- bzw. Zinkblende-Struktur bedeutet dies, dass eine Berücksichtigung von Atomen bis maximal zu achten Nachbarn sinnvoll ist. Allerdings liegen die achten Nachbarn gerade auf dem Rand des Periodizitätsvolumens, was bei der späteren Auswertung der entsprechenden Kraftkonstanten zu unphysikalischen Bedingungen führt, da die Gleichheit bestimmter Koeffizienten gefordert werden muss, die physikalisch nicht identisch sind. Daher erscheint es sinnvoll, nur Atome zu berücksichtigen, die sich wirklich innerhalb des Periodizitätsvolumens befinden, also Atome bis zu siebten Nachbarn [65, 9].

#### 4.2.2 Symmetriereduktion der Kraftkonstanten

Durch Ausnützen der Symmetrieeigenschaften der zugrundeliegenden Kristallstruktur ist es möglich, die anfallenden Datenmengen drastisch zu reduzieren. Diese Symmetriereduktion erfolgt dabei in zwei Schritten: Zuerst werden die im vorigen Abschnitt behandelten Atomtripel  $(\mathbf{0}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$  auf einen minimalen unabhängigen Satz reduziert. Danach werden die zu diesen Atomtripeln gehörenden Kraftkonstanten-Matrizen symmetrisiert, was im Allgemeinen eine Reduzierungen der Anzahl der darin auftretenden Koeffizienten zur Folge hat.

Die Anzahl der effektiv benötigten Atomtripel wird dadurch reduziert, dass jenen, die durch eine Drehung  $\mathcal{T}$  gemäß der Relation

$$(\mathbf{0}, \mathbf{R}'_i, \mathbf{R}'_j) = (\mathbf{0}, \mathcal{T} \mathbf{R}_i, \mathcal{T} \mathbf{R}_j) \quad (4.6)$$

miteinander verknüpft sind und ursprünglich voneinander unabhängige Kraftkonstantenmatrizen aufweisen, derselbe Satz an Kraftkonstanten zugewiesen werden kann. Dadurch reduziert sich effektiv die Anzahl der unabhängigen Koeffizienten. Die Drehoperation  $\mathcal{T}$  repräsentiert dabei die im Falle der Diamant- und Zinkblendestruktur 24 zulässigen Symmetrioperationen der Punktgruppe  $T_d$ . Die Diamantstruktur ist ausserdem ein Vertreter der Punktgruppe  $O_h$  und weist daher zusätzlich die Inversion als gültige Symmetrioperation auf, die die beiden Untergitter aufeinander abbildet:

$$\mathcal{T} \mathbf{R} \begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix} = \mathbf{R} \begin{pmatrix} -l \\ 2 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Dadurch kann man sich im Falle der Diamantstruktur bei der Auswertung auf die Atomtripel  $(\mathbf{R} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$  beschränken, da im Untergitter  $\kappa = 2$  dieselben Kraftkonstanten-Koeffizienten auftauchen. Bei der Zinkblende-Struktur müssen dagegen die Kraftkonstantenmatrizen der Atomtripel  $(\mathbf{R} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$  als unabhängig angesetzt werden. Ihre Struktur kann jedoch den Matrizen des Untergitters  $\kappa = 1$  entnommen werden.

Die Kraftkonstantenmatrizen  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$  der Atomtripel des so reduzierten Satzes bestehen *a priori* aus 27 unabhängigen Koeffizienten. Diese Zahl läßt sich ebenfalls durch den Einsatz der Symmetrioperationen reduzieren. Lässt sich etwa ein Atomtripel durch die Drehoperation  $\mathcal{T}$  wieder auf sich selbst abbilden,

$$(\mathbf{0}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = (\mathbf{0}, \mathcal{T} \mathbf{R}_i, \mathcal{T} \mathbf{R}_j), \quad (4.8)$$

so kann man daraus mit Hilfe der Transformationsgleichung für die dazugehörigen Kraftkonstanten

$$\Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}(\mathbf{0}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = \sum_{\beta\beta'\beta''} \mathcal{T}_{\alpha\beta} \mathcal{T}_{\alpha'\beta'} \mathcal{T}_{\alpha''\beta''} \Phi_{\beta\beta'\beta''}(\mathbf{0}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \quad (4.9)$$

folgern.

Als Entwicklungskoeffizient dritter Ordnung der Taylor-Entwicklung des Gitterpotentials sind die Kraftkonstanten-Matrizen (1.34) als Ableitung des Potentials nach den ionischen Auslenkungen definiert:

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} = \frac{\partial^3 V}{\partial u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} \partial u_\alpha \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} \partial u_\alpha \begin{pmatrix} l'' \\ \kappa'' \end{pmatrix}} \bigg|_{\{\mathbf{u}\}=0} \quad (4.10)$$

Das bedeutet, dass die Tensoren invariant gegenüber der Vertauschung von Ableitungen sind. Wenn zusätzlich auch die zu den Auslenkungen gehörenden Atompositionen vertauschbar sind, ergeben sich weitere Reduktionsgleichungen für die Tensoren, etwa:

$$\Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}(\mathbf{0}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_i) = \Phi_{\alpha\alpha''\alpha'}(\mathbf{0}, \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_i) \quad (4.11)$$



Ausserdem kann man mit Hilfe der Inversion (4.7) weitere Verknüpfungen zwischen den Kraftkonstanten aufstellen:

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' & \mathbf{l}'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} = -\Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} -\mathbf{l} & -\mathbf{l}' & -\mathbf{l}'' \\ \tilde{\kappa} & \tilde{\kappa}' & \tilde{\kappa}'' \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Dabei ist  $\tilde{\kappa} = 3 - \kappa$  im Falle der zweiatomigen Diamantstruktur.

Man wendet nun diese Transformationen einzeln oder in Kombination miteinander derart auf jedes Atomtripel des reduzierten Satzes an, dass dieses anschließend wieder auf sich selbst abgebildet wird. Achtet man zugleich darauf, die dazugehörigen Tensoren entsprechend mitzutransformieren, erhält man damit Bedingungen für die einzelnen Koeffizienten, etwa die Gleichheit zweier Kraftkonstanten bzw. der Wegfall einzelner. Dadurch kann die Anzahl der unabhängigen Koeffizienten weiter reduziert werden.

Nachbartripel									
Nachbarschale	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Anzahl Tensoren $\Phi$									
gesamt	2	26	266	842	1166	2102	4646	7118	9230
unabh. (D)	1	2	6	10	13	18	32	46	61
unabh. (ZB)	2	4	12	20	26	36	64	92	122
Anzahl Tensorelemente $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$									
gesamt	54	702	7182	22734	31482	56754	125442	192186	249210
unabh. (D)	1	5	36	95	126	219	471	711	925
unabh. (ZB)	2	10	72	190	252	438	942	1422	1850

Tabelle 4.2: Anzahl der Kraftkonstanten-Tensoren und der auftretenden Tensorelemente vor und nach der Symmetrisierung für die Diamant- (D) und Zinkblende-Struktur (ZB) unter Berücksichtigung von Atomen bis zur angegebenen Nachbarschale

Führt man die beschriebenen Symmetrisierungen konkret durch, ergibt sich eine drastische Reduzierung der Anzahl unabhängiger Konstanten. Eine Übersicht darüber ist in Tabelle 4.2 aufgelistet. Berücksichtigt man etwa Atome bis einschließlich der siebten Nachbarschale, welche in dieser Arbeit Verwendung finden werden, erhält man 7118 Nachbartripel mit den dazugehörigen Tensoren. Durch Symmetriereduktion lässt sich diese Zahl auf 46 voneinander unabhängige Tensoren verkleinern, also um mehr als zwei Größenordnungen. Auch die Anzahl der zu bestimmenden Elemente kann erheblich reduziert werden. Die ursprünglich 192186 Koeffizienten, die als Unbekannte in das lineare Gleichungssystem (4.2) eingehen und eine numerische Lösung praktisch unmöglich machen würden, können auf 711 bzw. 1422 unabhängige für die Diamant- bzw. Zinkblende-

destruktur zurückgeführt werden. Man erreicht also auch hier eine Reduktion um über zwei Größenordnungen.

### 4.2.3 Ermittlung der Kraftkonstanten

Mit Hilfe der symmetrisierten Kraftkonstanten-Tensoren kann nun das von  $(q_1 q_2)$  abhängige, lineare Gleichungssystem (4.2) aufgestellt werden. Die Elemente der Ortsraum-tensoren  $\Phi$  stellen die zu bestimmenden Unbekannten dar, die mit den Kopplungstensoren  $D$  durch die Phasenfaktoren  $K = \exp(iq_1 \cdot R(l')) \exp(iq_2 \cdot R(l''))$  verknüpft sind:  $D = K\Phi$ .

Die Kopplungstensoren stellen die Inhomogenitäten des linearen Gleichungssystems dar, die die Informationen über die kubischen Anharmonizitäten an den q-Punkte-Paaren  $(q_1 q_2)$  beinhalten. Da diese durch das lineare Gleichungssystem in analytischer Form vorliegen, ist es möglich zu ermitteln, welche Ortsraum-Kraftkonstanten mit ihnen erfasst werden können. Es lässt sich somit einerseits unmittelbar bestimmen, auf welchem minimalen Satz an q-Punkte-Paaren  $(q_1 q_2)$  die Kopplungstensoren bestimmt werden müssen, um den gesamten irreduziblen Satz an Ortsraum-Kraftkonstanten bei vorgegebenem Abschneideradius  $R_{\text{cut}}$  erreichen zu können. Andererseits muss das so erzeugte Gleichungssystem eine ausreichende Anzahl an linear unabhängigen Gleichungen bereitstellen, um das mathematische Problem lösbar werden zu lassen, also genau so viele, wie irreduzible Kraftkonstanten vorhanden sind.

Diese Vorgehensweise beinhaltet allerdings eine gewisse Willkür in der Auswahl der Kopplungstensoren. Es besteht die Gefahr, dass nur gewisse Teilbereiche der Brillouin-Zone abgedeckt werden und somit einseitige Informationen des Systems in die Ortsraumkraftkonstanten einfließen. Umgangen wird das Problem, indem man auf den irreduziblen Satz an Kopplungstensoren zurückgreift, der aus der Symmetrisierung aller Kopplungstensoren einer kompletten  $NNN$ -Mesh hervorgegangen ist und somit die gesamten zugänglichen Informationen über die kubischen Anharmonizitäten (basierend auf der eingesetzten Mesh) enthält.

Tabelle 4.3 zeigt die Anzahl der unabhängigen Gleichungen unter Verwendung der 42 Tensoren des 444-Stützstellennetzes und vergleicht sie mit der Anzahl der zu ermittelnden unabhängigen Kraftkonstanten für verschiedene Abschneideradien. In allen Fällen erweisen sich die entstehenden Gleichungssysteme als überbestimmt, da sich mehr Gleichungen ergeben als Unbekannte zu ermitteln sind. So erhält man unter Verwendung von Nachbaratomen bis zur siebten Schale 3167 Gleichungen bei 711 zu ermittelnden Konstanten.

Um auch hier eine willkürliche Gewichtung durch Auswahl einer passenden Anzahl an Gleichungen zu vermeiden und im Sinne einer vollständigen Berücksichtigung al-

ler vorhandenen physikalischen Informationen zu handeln, wird das volle Gleichungssystem unter Verwendung einer linearen Optimierung gelöst. Dazu werden gerade die Kraftkonstanten gesucht, die die Summe der quadratischen Abweichungen  $\|\mathbf{D} - \mathbf{K}\Phi\|^2$  minimieren. Umgesetzt wurde dies mit Hilfe der LAPACK-Routine `DGESV` (*linear least squares problem*).

Diese Vorgehensweise funktioniert genau dann, wenn alle benötigten Einträge der Ortsraum-Kraftkonstanten mit Hilfe der 42 Kopplungstensenoren erreicht werden können. Im Falle von Atomen bis einschließlich achten Nachbarn schlägt dies allerdings gerade fehl aufgrund der bereits angesprochenen unphysikalischen Mehrdeutigkeit auf dem Rand des Periodizitätsvolumens, die den Wegfall von fünf Kraftkonstanten zur Folge hat (siehe Tab. 4.3). Dieses Problem ist nur durch direkte Hinzunahme der Translationsinvarianz (1.100) lösbar, welche weitere Gleichungen zur Verfügung stellt, die so dann die vollständige Ermittlung aller Kraftkonstanten erlaubt. Dazu wird sie als exakt zu erfüllende Randbedingung an das Gleichungssystem gekoppelt, was mit Hilfe der LAPACK-Routine `DGGLSE` (*linear equality-constrained least squares problem*) durchgeführt wurde. Diese Ankopplung der Translationsinvarianz wird zudem auch ganz allgemein Anwendung finden, weil sich zeigen wird, dass die so ermittelten Kraftkonstanten bessere physikalische Eigenschaften aufweisen.

Lineares Gleichungssystem									
Nachbarschale	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Anzahlen Diamantstruktur									
unabh. Gl'gen	42	205	1701	2948	3014	3052	3167	3167	3167
TI-Bedingungen	1	2	9	13	16	20	34	39	46
unabh. Elemente	1	5	36	95	126	219	471	711	925
err. Elemente	1	5	36	95	126	219	471	711	920 <sup>†</sup>
Anzahlen Zinkblendestruktur									
unabh. Gl'gen	84	410	3402	5896	6028	6104	6334	6334	6334
TI-Bedingungen	2	4	18	26	32	40	68	78	92
unabh. Elemente	2	10	72	190	252	438	942	1422	1850
err. Elemente	2	10	72	190	252	438	942	1422	1840 <sup>†</sup>

Tabelle 4.3: Anzahlen der linear unabhängigen Gleichungen, der Translationsinvarianzbedingungen, der zu bestimmenden, unabhängigen bzw. der erreichbaren Koeffizienten unter Berücksichtigung von Atomen bis zur angegebenen Nachbarschale für die Diamant- bzw. Zinkblendestruktur. <sup>†</sup>Lin. Gleichungssystem nur unter Berücksichtigung weiterer Nebenbedingungen vollständig lösbar (siehe Text)

Mittlere absolute Fehler									
Nachbarschale	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Si	–	0.500	0.142	0.142	0.133	0.133	0.096	0.096	0.040
Si (TI)	–	0.515	0.169	0.146	0.139	0.133	0.095	0.095	0.041

Tabelle 4.4: Mittlere absolute Fehler in Abhängigkeit berücksichtigter Nachbarschalen der interpolierten Kopplungstensoren von Si mit und ohne Translationsinvarianz-Bedingungen (TI) im Vergleich zu den direkt auf den 42 Punkten der verwendeten Stützstellen-Mesh *ab initio* berechneten Tensoren. Angaben in [eV/Å<sup>3</sup>]

#### 4.2.4 Güte der interpolierten Kopplungstensoren

Als erster Test für das eingesetzte Interpolationsverfahren wurden die Ortsraum-Kraftkonstanten für Si mit und ohne Berücksichtigung der Translationsinvarianz ermittelt. Ihre Qualität wurde sodann mit Hilfe der Transformationsgleichung (4.2) überprüft, indem die Kopplungstensoren der 42 Stützstellen interpoliert und ihre Einträge mit denen der direkt im Formalismus der Dichtefunktional-Störungstheorie berechneten Kopplungstensoren verglichen wurden. Neben den Symmetrien, die korrekt reproduziert werden konnten, diente als Kriterium für ihre Güte der dabei begangene mittlere absolute Fehler der Tensoreinträge.

Das Ergebnis zeigt Tabelle 4.4. So nimmt der mittlere absolute Fehler unter Einbeziehung immer weiterer Nachbarschalen wie erwartet rasch ab und erreicht bei Verwendung von Atomen bis zur achten Nachbarschale Werte, die um gut eine Größenordnung kleiner sind als bei Berücksichtigung lediglich direkter nächster Nachbarn. Der Fehler, der mit der präsentierten Interpolationsmethode begangen wurde, ist damit kleiner als die numerische Ungenauigkeit, mit der die Stützstellen-Tensoren im Rahmen der Störungstheorie berechnet werden können.

Im nächsten Kapitel sollen die Ortsraum-Kraftkonstanten der untersuchten Materialien Si, Ge und GaAs sehr genauen Tests unterzogen werden, indem mit ihnen die Grüneisen-Tensoren berechnet werden, in die zusätzlich zu den Kopplungstensoren deren Ableitungen eingehen. Außerdem gestattet diese Vorgehensweise, die Güte der Kopplungstensoren im Zusammenspiel mit den in Kapitel 3 berechneten harmonischen Daten zu überprüfen.

## Kapitel 5

# Test der anharmonischen Kraftkonstanten

Im letzten Kapitel wurden mit dem dort vorgestellten Verfahren die kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten erzeugt. Anschließend wurden mit ihrer Hilfe die Kopplungstensoren der 42 Stützstellen der irreduziblen Mesh des reziproken Raums interpoliert und mit den im Rahmen der DFPT direkt berechneten Eingangsdaten verglichen. Diese Art der Überprüfung ist zwar sehr naheliegend, allerdings kann diese Vorgehensweise letzten Endes nicht mehr als ein Plausibilitätstest sein: Werden die Symmetrien der Kopplungstensoren korrekt reproduziert? Stimmen die sich ergebenden Werte der Tensorelemente mit den Eingangsdaten (im Rahmen der numerischen Rechengenauigkeit) überein? Konvergieren die Ergebnisse entsprechend der Erwartung bei Berücksichtigung einer größeren Zahl an Nachbarschalen? Alle diese Fragen konnten im letzten Kapitel positiv beantwortet werden.

Letztlich konnten so allerdings nur direkt eingegebene Daten reproduziert werden. Ein strengerer Test für die ermittelten Ortsraum-Kraftkonstanten ist daher wünschenswert. Aus drei Gründen bieten sich dafür die Grüneisen-Tensoren an: Auf der einen Seite sind sie nicht nur direkt von den Kopplungstensoren abhängig, sondern darüber hinaus sogar von deren Ableitungen nach langwelligen Wellenvektoren und stellen daher einen sehr gewichtigen Prüfstein für die ermittelten Ortsraum-Kraftkonstanten dar. Da man zudem auf eine große Zahl an experimentellen Daten und Vergleichsrechnungen zurückgreifen kann, ist eine Überprüfung der *ab initio* berechneten Größen ohne weiteres möglich. Schließlich sind die Grüneisen-Tensoren Grundlage für die Berechnung der thermischen Ausdehnung eines Kristalls, die in den Debye-Waller-Faktor, sowie in die EXAFS-Kumulanten in Form von temperaturabhängigen Atomabständen eingeht.

## 5.1 Der Grüneisen-Tensor

Ein wechselwirkendes Phononen-System wird thermodynamisch durch die Helmholtz-Energie

$$F(T, V) = U(T, V) + TS(T, V) \quad (5.1)$$

beschrieben, für die man in der Regel folgende Aufteilung in harmonische und anharmonische Teile durchführt [56]:

$$F = F_0 + F_H + F_A \quad (5.2)$$

Der Beitrag  $F_0$  ist die statische Gitterenergie, die im Rahmen der DFT berechnet werden kann,  $F_A$  fasst alle explizit anharmonischen dynamischen Beiträge zusammen. Der harmonische Teil setzt sich aus den Schwingungsenergien des Nullpunkts  $U_{\text{vib},0}(T = 0)$  und den dynamischen Beiträgen in harmonischer Näherung  $F_{\text{vib}}(T)$  zusammen:

$$F_H(T) = U_{\text{vib},0} + F_{\text{vib}}(T) \quad (5.3)$$

$$= \beta^{-1} \sum_{\lambda} \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{\lambda} + \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{\lambda})) \right) \quad (5.4)$$

Beschränkt man sich bei der thermodynamischen Beschreibung auf diesen Term, können wichtige Eigenschaften wie die thermische Ausdehnung des Kristalls nicht erklärt werden. Diese beruht in erster Linie auf den Phonon-Phonon-Wechselwirkungen, also den anharmonischen Eigenschaften des Kristalls, die sich etwa in einer Abhängigkeit der Phononenfrequenzen  $\omega_{\lambda}$  von den Verzerrungen des Kristalls bemerkbar machen.

Die einfachste Möglichkeit, anharmonische Effekte auf Grundlage der harmonischen Näherung zuzulassen, besteht daher darin, die Phononenfrequenzen als Funktion der Verzerrungen  $\eta_{\alpha\beta}$  aufzufassen:  $\omega_{\lambda} = \omega_{\lambda}(\eta_{\alpha\beta})$ . Lässt man ansonsten die Struktur der Ausdrücke invariant und vernachlässigt den explizit anharmonischen Term  $F_A$ , sodass die gesamte Anharmonizität des Systems durch die Phononenfrequenzen beschrieben wird, bezeichnet man die Vorgehensweise als *quasi-harmonische Näherung*.

Die (relative) Abhängigkeit der Frequenzen von den äußeren Verzerrungen  $\eta_{\alpha\beta}$  wird durch den Grüneisen-Tensor

$$\gamma_{\alpha\beta}(\lambda) = -\frac{1}{\omega_{\lambda}} \frac{\partial \omega_{\lambda}(\eta_{\alpha\beta})}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \quad (5.5)$$

beschrieben. Zur Auswertung dieser Größe im Sinne der quasi-harmonischen Näherung geht man vom harmonischen Fall aus und fasst die Anharmonizitäten als Störungen auf [48]. Dazu wird die dynamische Matrix, deren Eigenwerte im harmonischen Fall gerade die Quadrate der Phononenfrequenzen liefern, nach Verzerrungen entwickelt. Die dabei auftretenden Entwicklungskoeffizienten erster Ordnung stellen dann die anharmoni-

schen Kopplungstensoren dar und als Eigenwerte ergeben sich schließlich die verschobenen Frequenzen des verzerrten Kristalls:

$$\omega_{\mathbf{q}j}^2 \rightarrow \omega_{\mathbf{q}j}^2 \delta_{jj'} - 2 \omega_{\mathbf{q}j} \omega_{\mathbf{q}j'} \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}jj') \eta_{\alpha\beta} \quad (5.6)$$

Der Grüneisen-Tensor nimmt dabei folgende Form an:

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}jj') = & - \frac{1}{2 \omega_{\mathbf{q}j} \omega_{\mathbf{q}j'}} \sum_{\xi\mu\nu} \sum_{\substack{u' \\ \kappa\kappa'\kappa''}} \frac{e_{\mu}(\kappa'|\mathbf{q}j) e_{\nu}^*(\kappa''|\mathbf{q}j')}{\sqrt{m_{\kappa'} m_{\kappa''}}} e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(\kappa') - \mathbf{R}(\kappa'')]} \times \\ & \times \Phi_{\xi\mu\nu} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' & \mathbf{0} \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) \left\{ \delta_{\xi\alpha} \left[ R_{\beta} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right) - R_{\beta} \left( \begin{matrix} \mathbf{0} \\ \kappa'' \end{matrix} \right) \right] - K_{\xi\alpha\beta}(\kappa) \right\} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Unter Verwendung der Transformationsgleichung (1.99) kann die Ersetzung

$$\sum_{u'} R_{\beta}(\mathbf{l}) \Phi_{\xi\mu\nu} \left( \begin{matrix} \mathbf{l} & \mathbf{l}' & \mathbf{0} \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l}')} = i \frac{\partial}{\partial Q_{\beta}} D_{\xi\mu\nu} \left( \begin{matrix} -\mathbf{Q} & \mathbf{q} & -\mathbf{q} + \mathbf{Q} \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) \Big|_{\mathbf{Q}=\mathbf{0}} \quad (5.8)$$

vorgenommen werden, mit der sich der Grüneisen-Tensor schließlich in Abhängigkeit der Kopplungstensoren sowie deren Ableitungen vom Wellenvektor  $\mathbf{Q}$  darstellen lässt:

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}jj') = & - \frac{1}{2 \omega_{\mathbf{q}j} \omega_{\mathbf{q}j'}} \sum_{\xi\mu\nu} \sum_{\kappa\kappa'\kappa''} \frac{e_{\mu}(\kappa'|\mathbf{q}j) e_{\nu}^*(\kappa''|\mathbf{q}j')}{\sqrt{m_{\kappa'} m_{\kappa''}}} e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(\kappa') - \mathbf{R}(\kappa'')]} \times \\ & \times \left\{ \left( \delta_{\xi\alpha} [R_{\beta}(\kappa) - R_{\beta}(\kappa'')] - K_{\xi\alpha\beta}(\kappa) \right) D_{\xi\mu\nu} \left( \begin{matrix} -\mathbf{q} & \mathbf{q} & \mathbf{0} \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) \right. \\ & \left. - \delta_{\xi\alpha} i \frac{\partial}{\partial Q_{\beta}} D_{\xi\mu\nu} \left( \begin{matrix} -\mathbf{Q} & \mathbf{q} & -\mathbf{q} + \mathbf{Q} \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) \Big|_{\mathbf{Q}=\mathbf{0}} \right\} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Für die Herleitung dieser Ausdrücke ist die Translationsinvarianz für die kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten verwendet worden, die diese bei numerischen Rechnungen nicht von vorneherein aufweisen und ihnen daher explizit aufzuprägen sind.

In den Ausdruck (5.9) gehen die harmonischen Eigenvektoren  $e(\kappa|\mathbf{q}j)$  und -frequenzen  $\omega_{\mathbf{q}j}$  ein, deren Berechnung im Rahmen der Dichtefunktional-Störungstheorie in Kapitel 3 ausführlich behandelt wurde. Darüber hinaus werden die Kopplungstensoren benötigt, deren *ab-initio*-Berechnung das in Kapitel 4 vorgestellte Verfahren erlaubt. Dieses Verfahren bietet zudem Vorteile bei der Ermittlung der ebenfalls benötigten Ableitungen der Kopplungstensoren nach Wellenvektoren gemäß (5.8), die nun in analytischer Form vorliegen und durch einfaches Aufaddieren der gewonnenen kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten zugänglich sind. Hätte man ein zum harmonischen Fall äquivalentes Verfahren basierend auf der Fourier-Interpolation für die Ermittlung der Ortsraum-Kraftkonstanten gewählt, müsste man die Ableitungen der Kopplungstensoren stattdessen

numerisch durchführen. Das hätte einen erheblich höheren Aufwand und damit einhergehende numerische Ungenauigkeiten zur Folge. Auf den darüber hinaus in (5.9) auftretenden *Internal-Strain-Parameter*  $K_{\xi\alpha\beta}(\kappa)$  wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

Die letztlich erforderlichen Elemente des Grüneisen-Tensors  $\gamma_{\alpha\beta}(\lambda) \equiv \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}j)$  ergeben sich im Falle nicht-degenerierter Phononenmoden in erster Ordnung Störungstheorie einfach aus den Diagonalelementen

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}j) = \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}jj'). \quad (5.10)$$

Bei entarteten Moden erhält man die erforderlichen Tensorelemente aus der Diagonalisierung der Untermatrix

$$\Gamma_{\alpha\beta} = (\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}jj')) , \quad (5.11)$$

bei der man sich auf entsprechend degenerierte Zweige mit  $\omega_{\mathbf{q}j} = \omega_{\mathbf{q}j'}$  beschränkt.

Betrachtet man statt den Verzerrungen  $\eta_{\alpha\beta}$  reine Volumenänderungen, gelangt man zur Volumen-Grüneisen-Konstante:

$$\gamma(\lambda) = -\frac{V}{\omega_\lambda} \frac{\partial \omega_\lambda(V)}{\partial V} \quad (5.12)$$

Diese ist mit dem Grüneisen-Tensor über die Beziehung

$$\gamma(\lambda) = \frac{1}{3} (\gamma_{xx}(\lambda) + \gamma_{yy}(\lambda) + \gamma_{zz}(\lambda)) \quad (5.13)$$

verknüpft.

## 5.2 Der *Internal-Strain-Parameter*

Durch eine äußere Verzerrung  $\eta$  werden die Positionen  $\mathbf{R}$  kleiner, aber makroskopischer Bereiche eines Kristalls gemäß der Beziehung

$$\mathbf{R}' = (\mathbf{1} + \eta) \mathbf{R} \quad (5.14)$$

an die Position  $\mathbf{R}'$  verschoben [56]. Die Positionen der Kristallatome  $\mathbf{R}(\kappa)$  jedoch folgen im Allgemeinen einer anderen Gesetzmäßigkeit:

$$\mathbf{R}'(\kappa) = (\mathbf{1} + \eta) \mathbf{R}(\kappa) + \mathbf{d}(\kappa) \quad (5.15)$$

Die auftretenden Untergitterverschiebungen  $\mathbf{d}(\kappa)$  sind in linearer Näherung abhängig von den äußeren Verzerrungen, vermittelt durch den *Internal-Strain-Parameter*  $K_{\xi\alpha\beta}(\kappa)$ :

$$d_\xi(\kappa) = - \sum_{\alpha\beta} K_{\xi\alpha\beta}(\kappa) \eta_{\alpha\beta} \quad (5.16)$$



Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Diamant- und Zinkblendestruktur sind die Parameter der beiden Gitteratome durch

$$K_{\xi\alpha\beta}(\kappa = 1) = -\zeta \frac{a}{8} |\epsilon_{\xi\alpha\beta}| = -K_{\xi\alpha\beta}(\kappa = 2) \quad (5.17)$$

gegeben.  $\epsilon_{\xi\alpha\beta}$  ist dabei der Levi-Civita-Tensor und  $\zeta$  der sogenannte *Kleinman-Parameter* [36].

Letzterer lässt sich mit zahlreichen Methoden im Rahmen der Dichtefunktional-Störungstheorie ermitteln [56]. Der in dieser Arbeit verfolgte Weg basiert auf der Darstellung

$$\zeta = a^2 \frac{\Delta_{x,yz}^{(2)}}{\mu \omega_{\text{TO}}^2(\Gamma)} \quad (5.18)$$

für die untersuchten Kristallstrukturen. Neben der reduzierten Masse  $\mu$  der beiden Atome der Basiszelle gehen die Gitterkonstante  $a$  und die Phononenfrequenz  $\omega_{\text{TO}}(\Gamma)$  der transversal-optischen Mode am  $\Gamma$ -Punkt ein. Der Tensor

$$\Delta_{\alpha,\nu\tau}^{(\kappa)} = \left( \frac{\partial \sigma_{\nu\tau}}{\partial u_{\alpha}(\kappa)} \right)_{\boldsymbol{\eta}=\mathbf{0}} \quad (5.19)$$

beschreibt die Abhängigkeit der Spannung von der Verschiebung des Atoms  $\kappa$  der Basiszelle in  $\alpha$ -Richtung bei verschwindenden äußeren Verzerrungen  $\boldsymbol{\eta}$ . Diese Größe ist im Rahmen der störungstheoretischen Methoden leicht zugänglich, da die verwendeten *ab-initio*-Programme die Berechnung des Spannungstensors erlauben und die Auslenkung einzelner Atome aus ihrer Ruhelage numerisch leicht durchzuführen ist.

### 5.3 Thermische Ausdehnung

In die in dieser Arbeit untersuchten EXAFS-Kumulanten gehen interatomare Abstände  $R(T)$  ein, die sich aufgrund der thermischen Ausdehnung des Kristalls mit der Temperatur verändern werden.

Die thermische Ausdehnung kubischer Materialien wird durch den *linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten*

$$\alpha(T) = \frac{1}{3V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\sigma=0}, \quad (5.20)$$

beschrieben. Für ihn kann der folgende gitterdynamische Ausdruck hergeleitet werden [56]:

$$\alpha(T) = \frac{1}{3B_0 V_0} \frac{1}{k_{\text{B}} T^2} \sum_{\lambda} \gamma(\lambda) (\hbar \omega_{\lambda})^2 n_{\lambda} (n_{\lambda} + 1) \quad (5.21)$$

In ihm tritt der isotherme Elastizitätsmodul  $B_0$  und das Volumen  $V_0$  der Einheitszelle bei  $T = 0 \text{ K}$  auf.

Durch Integration gelangt man zu einem Ausdruck für die homogene Verzerrung  $\eta(T)$ , die die relative Veränderung der Gitterkonstante  $a(T)$  mit der Temperatur bzgl. der Gitterkonstante  $a_0$  bei  $T = 0$  beschreibt:

$$\eta(T) \equiv \frac{\Delta a(T)}{a_0} = \frac{\Delta a(0)}{a_0} + \int_0^T \alpha(T') dT' \quad (5.22)$$

Die Verzerrung besteht aus einem temperaturabhängigen Bereich, der bei hohen Temperaturen asymptotisch linear verläuft, und einem durch die Nullpunktsbewegungen der Atome verursachten konstanten Term. Sie erlaubt die Berechnung der temperaturabhängigen Gitterkonstante

$$a(T) = (1 + \eta(T)) a_0 \quad (5.23)$$

bzw. des interatomaren Abstands

$$R(T) = (1 + \eta(T)) R_0. \quad (5.24)$$

Als gitterdynamischen Ausdruck findet man [41]:

$$\eta(T) = \frac{1}{6B_0V_0} \sum_{\lambda} \gamma(\lambda) \hbar \omega_{\lambda} (2n_{\lambda} + 1) \quad (5.25)$$

Sowohl der Ausdruck (5.21) als auch (5.25) sind mit den erarbeiteten numerischen Methoden zugänglich. Neben den gitterstatistischen Größen  $B_0$  und  $V_0$  und den harmonischen Phononenfrequenzen  $\omega_{\lambda}$ , die in Kapitel 3 ermittelt wurden, gehen nur die Volumen-Grüneisen-Konstanten  $\gamma(\lambda)$  ein.

Eine gründliche Überprüfung der kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten kann nun durchgeführt werden. Sowohl für die Grüneisen-Tensoren  $\gamma_{\alpha\beta}(\lambda)$  als auch für die Volumen-Grüneisen-Konstanten  $\gamma(\lambda)$  stehen experimentelle Daten und *ab-initio*-Referenzrechnungen entlang ausgewählter Hochsymmetrierichtungen im reziproken Raum zur Verfügung. Zudem hängt der Ausdruck (5.9) neben den Kopplungstensoren auch von deren Ableitungen nach Wellenvektoren ab und stellt damit eine äußerst hohe Messlatte für die ermittelten kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten dar.

## 5.4 Ergebnisse

Um die in Kapitel 4 erzeugten anharmonischen Ortsraum-Kraftkonstanten zu testen, werden sowohl die Grüneisen-Tensoren (5.9) als auch die daraus hervorgehenden Volumen-Grüneisen-Konstanten entlang der Hochsymmetrierichtungen [100], [110] und [111] berechnet. Für letztere gibt es sowohl experimentelle Daten als auch quasi-harmonische Zustandsrechnungen für alle behandelten Materialien. Für die Tensoren liegen experimentelle Werte an den Hochsymmetriepunkten  $\Gamma$ ,  $X$  und  $L$  vor.

Jenseits der Hochsymmetrierichtungen liefern sowohl der lineare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$ , als auch die auf der homogenen Verzerrungen  $\eta(T)$  basierende temperaturabhängige Gitterkonstante  $a(T)$  Aufschluss über die Qualität der anharmonischen Ortsraum-Kraftkonstanten, da diese im Wesentlichen aus einer Summation der Grüneisen-Konstanten einer kompletten Brillouin-Zone hervorgehen. Für beide Größen existieren experimentelle Vergleichsdaten.

#### 5.4.1 Der Kleinman-Parameter

Die Nebendiagonalelemente des Grüneisen-Tensors  $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}jj')$  mit  $\alpha \neq \beta$  hängen vom *Internal-Strain*-Parameter ab. Der dazu benötigte Kleinman-Parameter (5.18) wurde für alle drei Materialien mit Hilfe des Programms `pwscf` berechnet, da es einen einfachen Zugang zum Spannungstensor  $\sigma$  im Rahmen der Dichtefunktional-Theorie erlaubt.

Dazu wurde, ausgehend von einer unverzerrten Basiszelle, das zweite Basisatom um  $\Delta u_x(\kappa = 2) = -0.05a \dots 0.05a$  in  $x$ -Richtung aus seiner Ruhelage ausgelenkt und anschließend der Spannungstensor für jede dieser Konfigurationen berechnet. Bei allen drei Materialien ergibt sich im Rahmen der Rechengenauigkeit eine perfekt lineare Abhängigkeit des Spannungstensor-Elements  $\sigma_{yz}$  von den Auslenkungen, so dass der Quotient  $\Delta\sigma_{yz}/\Delta u_x(2)$  gerade die benötigte Ableitung (5.19) ergibt. Zusammen mit den entsprechenden, im Kapitel 3 ermittelten Gitterkonstanten  $a$  und Phononenfrequenzen  $\omega_{\text{TO}}(\Gamma)$  der transversal-optischen Moden am  $\Gamma$ -Punkt ergeben sich Werte für den Kleinman-Parameter, die in Tabelle 5.1 zusammen mit experimentellen Referenzwerten [17, 13] zu finden sind. Für Si und GaAs findet man jeweils den Wert 0.53, der im Rahmen der Rechengenauigkeit die experimentellen Daten von 0.54 für Si bzw. 0.55 für GaAs bestätigt. Lediglich bei Ge weicht der *ab initio* berechnete Wert mit 0.48 deutlicher vom experimentellen Wert (0.54) ab.

Kleinman-Parameter $\zeta$			
	Si	Ge	GaAs
<i>ab initio</i>	0.53	0.48	0.53
Experiment	0.54	0.54	0.55

Tabelle 5.1: Der Kleinman-Parameter berechnet mit `pwscf` unter Verwendung der harmonischen Daten aus Kapitel 3 im Vergleich mit experimentellen Daten [17, 13]

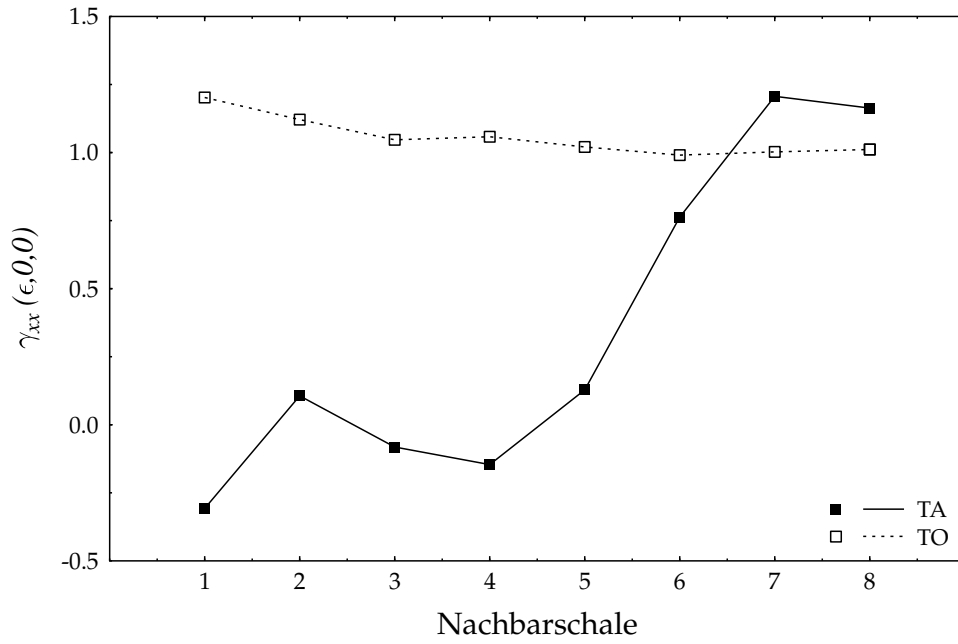


Abbildung 5.1: Konvergenz der Grüneisen-Tensorelemente bzgl. berücksichtigter Nachbarschalen am Beispiel von  $\gamma_{xx}$  für Si am  $\Gamma$ -Punkt in infinitesimaler [100]-Richtung. Quadrate markieren die TA-, Kreise die TO-Mode. Die benötigten harmonischen Daten wurden mit pwscf berechnet

## 5.4.2 Konvergenzbetrachtungen

Mit Hilfe dieser Vorarbeiten wurden die Grüneisen-Tensoren für Si, Ge und GaAs berechnet. Vor allem die akustischen Moden in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes wiesen dabei zwei bemerkenswerte Eigenschaften auf, die die Vorgehensweise für alle weiteren Rechnungen bestimmten.

Für sie ist nur dann ein konvergentes Ergebnis zu erzielen, wenn man den im vorigen Kapitel erzeugten anharmonischen Ortsraum-Kraftkonstanten von Hand die Translationsinvarianz aufprägt, die bereits bei der Herleitung des analytischen Ausdrucks (5.9) gefordert werden musste. Der Grund ist, dass nur so sichergestellt werden kann, dass sich die im Falle akustischer, langwelliger Moden durch den Faktor  $1/\omega^2(\mathbf{q}j)$  verursachten Divergenzen exakt kompensieren.

Anschließend wurden Konvergenztests der Grüneisen-Tensoren an ausgewählten Hochsymmetriepunkten unter Hinzunahme der Translationsinvarianz durchgeführt. Dabei ist besonders auffällig, dass gerade die Tensorelemente der akustischen Moden, und hier wiederum insbesondere die der transversalen und langwelligen in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes sehr stark von der Anzahl berücksichtigter Nachbarschalen bei der Erzeugung der anharmonischen Ortsraum-Kraftkonstanten abhängen. Abbildung 5.1 zeigt dies am Beispiel des Tensorelements  $\gamma_{xx}$  der transversal-akustischen Mode in infinitesimaler [100]-

Richtung. Bei sukzessiver Hinzunahme weiterer Nachbarschalen variiert der Wert stark, bis schließlich ab sieben berücksichtigten Nachbarschalen ein konvergenter Wert erreicht wird. Die Tensorwerte der transversal-optischen Moden bleiben dagegen im gesamten untersuchten Bereich weitgehend stabil. Während für die optischen Zweige also nur sehr wenige Nachbarschalen in den Rechnungen benötigt würden, erfordern die langwelligen akustischen Zweige die Berücksichtigung mindestens siebter Nachbarn.

Im letzten Kapitel wurde bereits auf den Umstand eingegangen, dass das Gleichungssystem (4.2) bei Hinzunahme aller Nachbaratome bis einschließlich zur achten Schale selbst bei Verwendung der Translationsinvarianz unterbestimmt ist. Grund hierfür ist der Umstand, dass sich die achten Nachbarn gerade auf dem Rand des Periodizitätsvolumens der den 42 Kopplungstensoren zugrundeliegenden 444-Mesh befinden. Um das Problem formal zu lösen, d.h. zu einem numerischen Ergebnis zu gelangen, müssten weitere Bedingungen an die Kraftkonstanten gestellt werden, die die Identität einzelner Kraftkonstantenpaare erzwingt. Da dies ein rein technisches Problem darstellt, das aus physikalischer Sicht nicht auftritt [65], wurde auf die Verwendung derart erzeugter anharmonischer Kraftkonstanten verzichtet. Daher wurden alle folgenden Rechnungen unter Verwendung der Nachbaratome bis einschließlich zur siebten Schale durchgeführt.

### 5.4.3 Grüneisen-Dispersionen

Abbildung 5.2 zeigt das Ergebnis der Berechnung der Diagonalelemente des Grüneisen-Tensors von Si entlang der bereits genannten Hochsymmetrierichtungen, Abbildung 5.3 das der Nebendiagonalelemente. Die durchgezogenen Linien repräsentieren das Ergebnis, das mit Hilfe der harmonischen Daten aus Rechnungen basierend auf `pwsf` ermittelt wurde, dem zum Vergleich harmonische Daten aus `abinit` stammend zur Seite gestellt wurden (gestrichelte Linien). Insbesondere soll dadurch die Güte der Eigenvektoren im Zusammenspiel mit den anharmonischen Kraftkonstanten eingeschätzt werden. Die Zweige sind im nicht-entarteten Fall jeweils durch Indizes gekennzeichnet, die die nicht-verschwindenden Komponenten der zugehörigen Eigenvektoren kennzeichnen.

Die eingezeichneten experimentellen Daten stammen aus unterschiedlichen Quellen. Die richtungsabhängigen Tensorelemente der akustischen Moden am  $\Gamma$ -Punkt können aus linearen und nicht-linearen elastischen Konstanten ermittelt werden [48], die unter Verwendung der experimentellen Werte aus [49] zu den eingezeichneten Datenpunkten führen.

Die Elemente der optischen Moden des  $\Gamma$ -Punktes erhält man aus der Frequenzverschiebung und Aufspaltung der Raman-Mode unter uniaxialem Druck, deren Beschreibung mit Hilfe der von GANESAN [27] eingeführten Parameter  $p$ ,  $q$  und  $r$  stattfinden kann. Eine in [48] auf Basis der experimentellen Daten aus [3] durchgeführte Auswer-

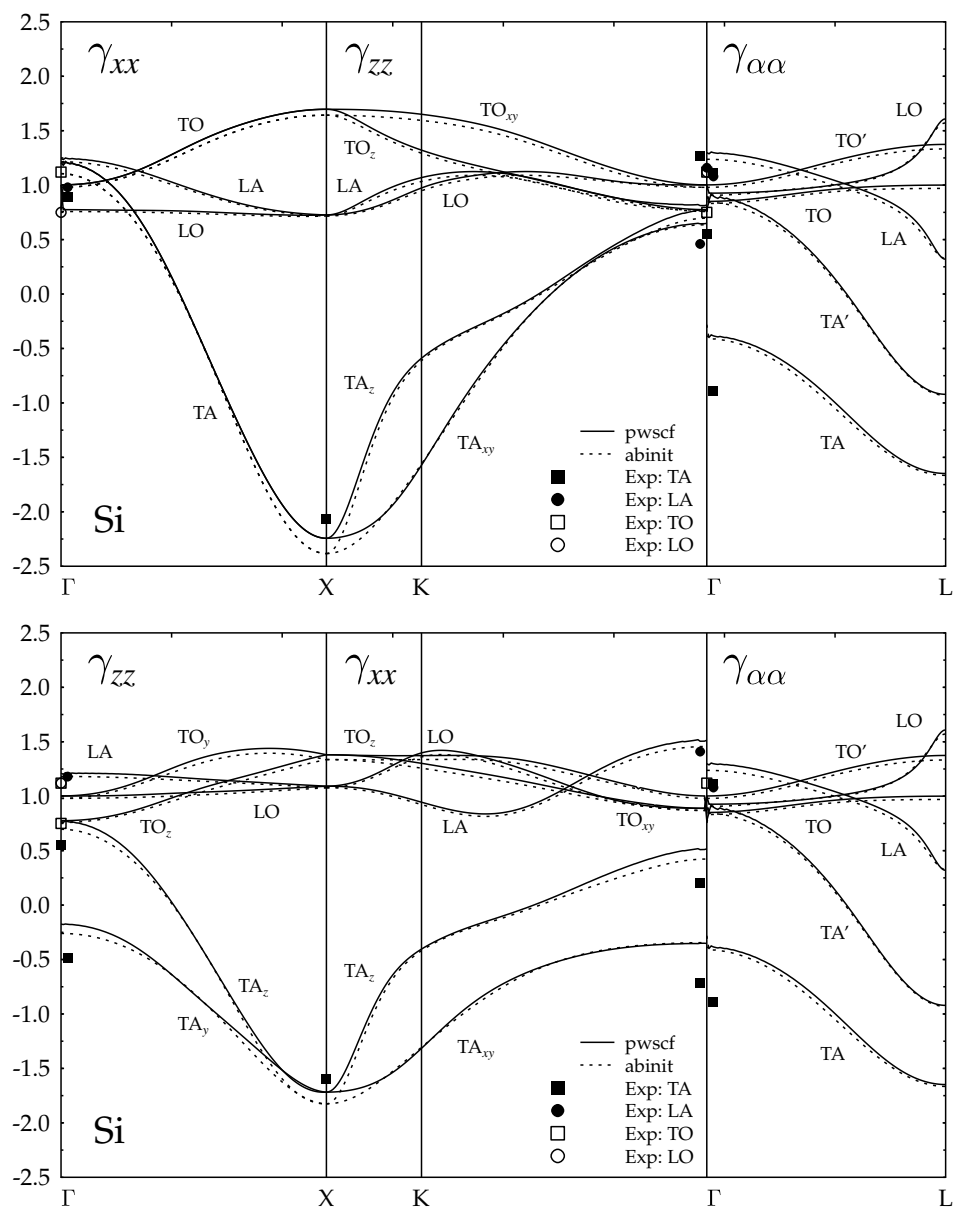


Abbildung 5.2: Diagonalelemente der Grüneisen-Tensoren von Si berechnet mit kubischen Kraftkonstanten. Harmonische Daten stammen aus Berechnungen mit pwscf (durchgezogene Linien) bzw. abinit (gestrichelte Linien). Experimentelle Daten siehe Text

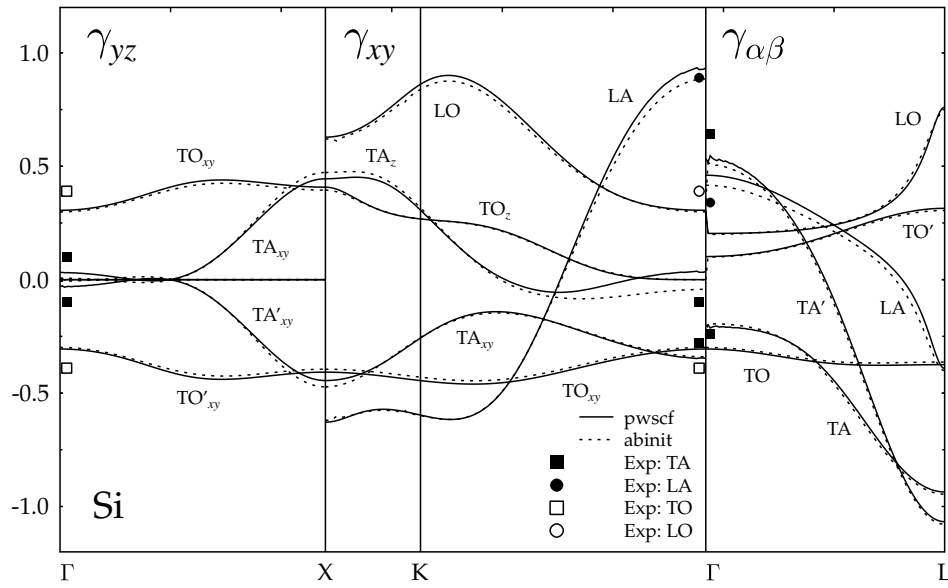


Abbildung 5.3: Nebendiagonalelemente der Grüneisen-Tensoren von Si berechnet mit kubischen Kraftkonstanten. Harmonische Daten stammen aus Berechnungen mit pwscf (durchgezogene Linien) bzw. abinit (gestrichelte Linien). Experimentelle Daten siehe Text

tung ergibt die in den Graphen eingetragenen Tensorelemente.

Die experimentellen Diagonalelemente am X-Punkt wurden von PRECHTEL ET AL. [62] mit Hilfe eines Neutronenstreuexperimentes unter uniaxialem Druck gemessen.

Insgesamt ergeben sich gute Übereinstimmungen der *ab initio* berechneten Werte mit den experimentellen Daten. Die optischen Zweige der Diagonalelemente reproduzieren die experimentellen Werte am  $\Gamma$ -Punkt sehr gut, während vor allem die transversal-akustischen Zweige hier größere Abweichungen aufweisen. Insbesondere in  $\Gamma$ -L-Richtung verläuft der untere TA-Zweig zu hoch.

Allgemein weiß man von den transversal-akustischen Zweigen, dass ihr Verhalten sehr stark von der Rasterung des Impulsraumes abhängt [56]. Die 444-Mesh, die den 42 informationstragenden Kopplungstensoren zugrundeliegt, ist also einerseits durchaus ausreichend, den grundsätzlichen Verlauf der Moden zu beschreiben, bietet aber auch durchaus noch Raum für Verbesserungen. Eine Berechnung der Kopplungstensoren auf einer feineren Rasterung scheitert allerdings am hohen numerischen Aufwand. Da sich gerade die transversal-akustischen Zweige am  $\Gamma$ -Punkt als sehr störanfällig für weitere Einflüsse, etwa der Verletzung der infinitesimalen Translationsinvarianz oder auch der akustischen Summenregel [65] erweist, ist der Verlauf und die Übereinstimmung der berechneten Zweige noch als zufriedenstellend zu bewerten.

Am  $X$ -Punkt ergeben sich ebenfalls leichte Abweichungen der TA-Mode zum experimentellen Wert. Eine Ursache hierfür könnte wieder die zu grobe Rasterung des Impulsraumes darstellen, da zur Beschreibung der Abflachung der TA-Mode am Zonenrand Kraftkonstanten mindestens bis zu fünften nächsten Nachbarn erforderlich sind [67]. Die hier verwendeten sieben Nachbarschalen könnten dennoch noch nicht ausreichend sein, um diesen Effekt vollständig zu beschreiben, und somit für die Abweichungen verantwortlich sein.

Der allgemeine Verlauf der Moden entlang der Hochsymmetrierichtungen erscheint dagegen qualitativ plausibel, die symmetriebedingten Aufspaltungen ergeben sich korrekt, sowohl bei den Berechnungen basierend auf harmonischen Daten aus `pwscf` als auch aus `abinit`. Die optischen Zweige liegen im `abinit`-Fall durchweg niedriger als bei `pwscf`, was im Wesentlichen durch die höheren `abinit`-Phononenfrequenzen verursacht wird. Lediglich bei den kritischen transversal-akustischen Zweige sowohl in  $\Gamma$ - $X$ - als auch in  $\Gamma$ - $K$ - $X$ -Richtung treten größere Abweichungen auf. So scheinen die `abinit`-Eigenvektoren am  $\Gamma$ -Punkt etwas bessere Eigenschaften zu besitzen, während sie am Zonenrand eher schlechtere Resultate erzielen. Insgesamt kann man aber davon ausgehen, dass keine Symmetrieprobleme mit den Eigenvektoren des einen wie des anderen Programms im Zusammenspiel mit den anharmonischen Kraftkonstanten auftreten.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den Nebendiagonalelementen, die die Frequenzänderungen bei Scherdeformationen beschreiben.

Die Grüneisen-Konstanten wurden mit Hilfe der Spurformel (5.13) basierend auf den Diagonalelementen berechnet. In diesem Fall liegen quasi-harmonische Vergleichsrechnungen vor, die auf der Berechnung der Änderung der Phononenfrequenzen bei homogener Volumenänderung der zugrundeliegenden Basiszelle im Rahmen der Dichtefunktional-Störungstheorie beruht [26].

Die eingetragenen experimentellen Daten entstammen wieder unterschiedlichen Quellen. Der Datenpunkt für die optische Moden am  $\Gamma$ -Punkt resultiert aus Messungen der Raman-Streuung erster Ordnung und hydrostatischem Druck [79] und Raman-Streuung erster Ordnung unter uniaxialem Druck [3].

Wie schon im Fall der Grüneisen-Tensoren wurden die richtungsabhängigen Grüneisen-Konstanten der akustischen Moden mit Hilfe elastischer Konstanten zweiter und dritter Ordnung in Kombination mit experimentellen Daten aus den bereits genannten Quellen [49, 48] ermittelt.

Die Daten der TO-Moden am  $X$ - und am  $L$ -Punkt entstammen Messungen der Raman-Streuung zweiter Ordnung unter hydrostatischem Druck [79, 63]. Am  $X$ -Punkt ist für die TA-Mode zusätzlich wieder das Ergebnis aus der inelastischen Neutronenstreuung [62] eingetragen.



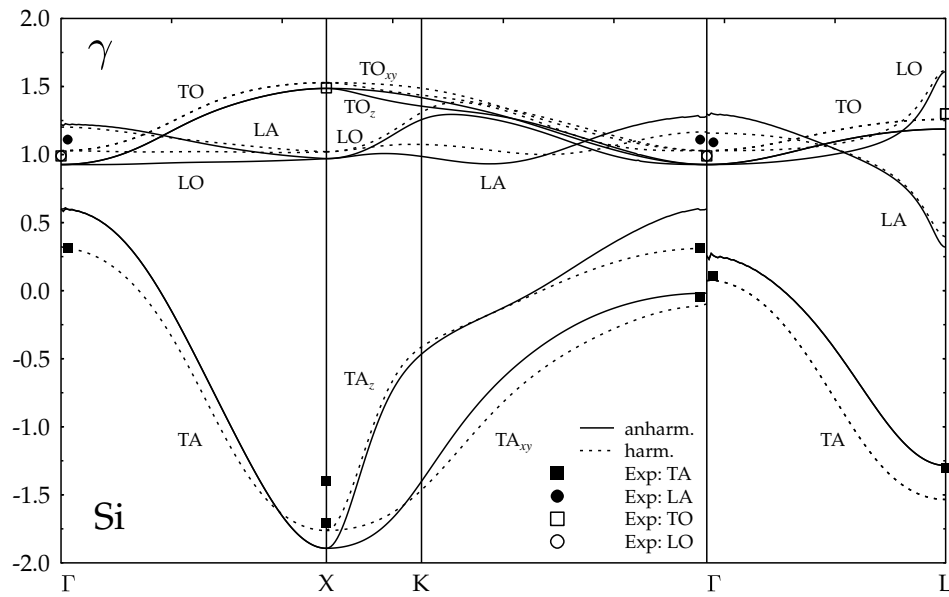


Abbildung 5.4: Volumen-Grüneisen-Konstanten von Si. Durchgezogene Linien stammen aus Rechnungen mit kubischen Kraftkonstanten, gestrichelte Linien geben das quasiharmonische Resultat nach [26] an. Experimentelle Daten siehe Text

Abbildung 5.4 zeigt die Dispersion der Volumen-Grüneisen-Konstante in den bereits betrachteten Hochsymmetrierichtungen. Die durchgezogenen Linien stellen das störungstheoretische Ergebnis dar, die gestrichelten Linien zum Vergleich das quasi-harmonische [26]. Der im Großen und Ganzen übereinstimmende Verlauf der beiden Dispersionen spricht für eine hohe Qualität der kubischen Kraftkonstanten. Insbesondere die optischen Moden bestätigen den in den quasi-harmonischen Rechnungen ermittelten Verlauf. Für die akustischen Moden gelten die schon bei den Grüneisen-Tensoren getroffenen Aussagen. Am Zonenrand ergibt sich ein zwiespältiges Bild: Während sich am  $L$ -Punkt eine hervorragende Übereinstimmung der TA-Mode mit dem experimentellen Wert ergibt, wird die Abflachung am  $X$ -Punkt wieder etwas unterschätzt. Bei Annäherung an die Zonenmitte ergeben sich für die akustischen Zweige ebenfalls wieder systematisch zu hohe Werte. Auffällig ist insbesondere das „Zittern“ dieser Moden in  $\Gamma$ -Punkt-Nähe, das auf numerische Effekten beruht und nur durch explizite Aufprägung der infinitesimalen Translationsinvarianz auf die kubischen Kraftkonstanten begrenzt werden konnte.

Die störungstheoretisch berechnete Grüneisen-Dispersion von Ge ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Ihr wurde wiederum das quasi-harmonische Resultat [57] zusammen mit experimentellen Daten gegenübergestellt. Die Datenpunkte der Raman-Mode findet man in mehreren Quellen (etwa [3]), die der akustischen Moden am  $X$ - und am  $L$ -Punkt in

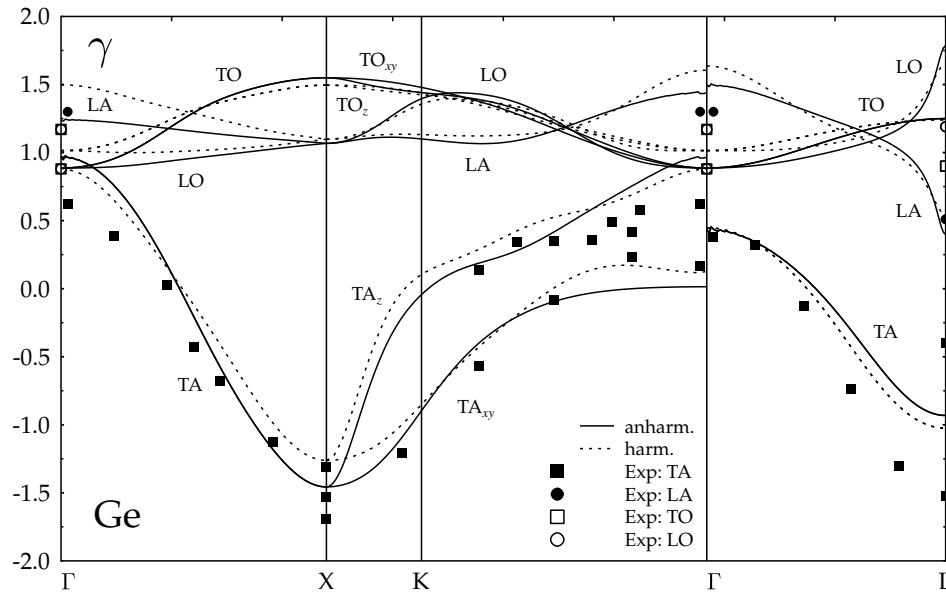


Abbildung 5.5: Wie Abb. 5.4, jedoch Volumen-Grüneisen-Konstanten von Ge. Gestrichelte Linien geben das quasiharmonische Resultat nach [57] an

[55] bzw. [58]. Die akustischen Moden am  $\Gamma$ -Punkt wurden ebenfalls mit Hilfe gemessener elastischer Konstanten zweiter und dritter Ordnung [49] ermittelt. Für Ge existieren zudem Daten aus einem Experiment mit inelastischer Neutronenstreuung entlang der Hochsymmetrierichtungen [38, 37], die ebenfalls eingetragen wurde. Die Abweichungen dieser Messung entlang der  $\Gamma$ - $L$ -Richtung resultieren aus der Tatsache, dass die Messungen im Gegensatz zu den Rechnungen über einen endlichen Druckbereich gemittelt wurden. Die unterschiedlichen experimentellen Werte am  $X$ -Punkt haben dieselbe Ursache.

Der qualitative Verlauf der Ge-Dispersion ist aufgrund derselben Symmetrie der von Si sehr ähnlich. Insbesondere gilt auch hier das bereits gesagte zu den speziellen Eigenschaften der optischen und akustischen Moden.

Die Dispersion der Grüneisen-Konstanten von GaAs wurde in Analogie zu Si und Ge mit Hilfe der kurzreichweitigen kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten, also unter Vernachlässigung der nicht-analytischen dynamischen Matrizen (siehe Abschnitt 2.6.2) berechnet. Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.6. Die experimentellen Daten für die LO-Mode am  $\Gamma$ -Punkt stammen wieder aus Messungen der Raman-Streuung erster Ordnung [15, 77], die der TO-Mode am  $\Gamma$ -Punkt und die Messwerte an den anderen Hochsymmetriepunkten aus [77]. Die Datenpunkte der langwelligen akustischen Moden wurden wieder aus experimentell ermittelten elastischen Konstanten zweiter und dritter Ordnung [50, 1] berechnet.

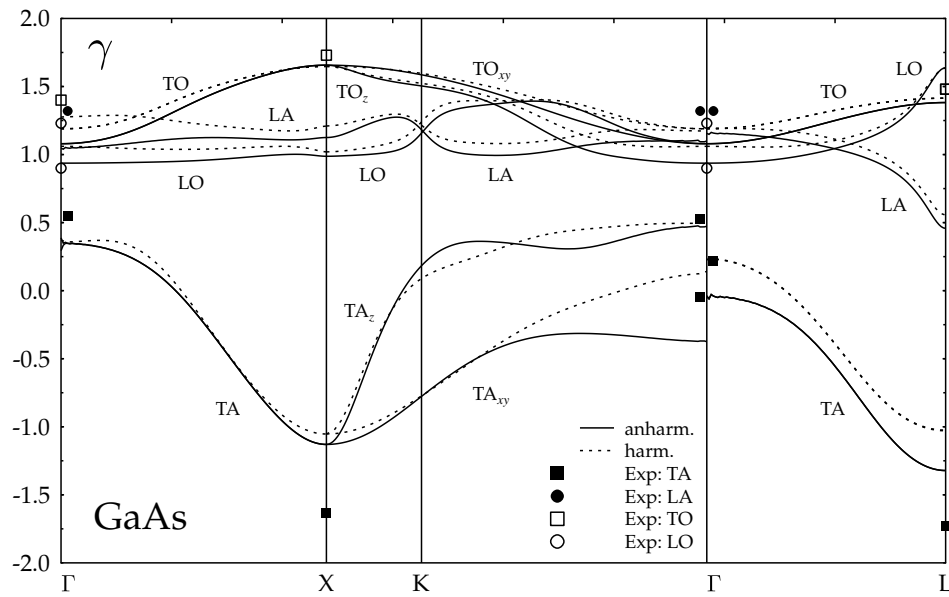


Abbildung 5.6: Wie Abb. 5.4, jedoch Volumen-Grüneisen-Konstanten von GaAs

Der Verlauf der optischen Moden weist auch im Falle von GaAs eine gute Übereinstimmung der störungstheoretisch ermittelten Werte mit dem quasi-harmonischen Resultat [26] und den experimentellen Daten auf. Insbesondere ist wie erwartet die LO-TO-Aufspaltung der entsprechenden Zweige zu erkennen, die analog zur Phononendispersion durch die makroskopischen elektrischen Felder im polaren Halbleiter GaAs verursacht wird und bereits durch die nicht nicht-analytischen dynamischen Matrizen hinreichend gut beschrieben wird. Langreichweitige anharmonische Kräfte sind also vernachlässigbar. Die akustischen Zweige liegen im Vergleich zur quasi-harmonischen Rechnung zu niedrig, besonders in  $\Gamma$ -K-X- und  $\Gamma$ -L-Richtung. Die experimentellen akustischen Werte am  $\Gamma$ -Punkt werden im Gegensatz zu Si und Ge eher unterschätzt. Die Ergebnisse am Zonenrand sind dagegen im Vergleich zu den Messdaten zu hoch.

#### 5.4.4 Der lineare Ausdehnungskoeffizient

Bisher wurden die Grüneisen-Konstanten auf ausgewählten Hochsymmetrierichtungen berechnet und mit experimentellen Daten und quasi-harmonischen Rechnungen verglichen. Die gute Übereinstimmung lässt auf eine hohe Qualität der kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten schließen. Im Hinblick auf die Berechnung thermodynamischer Korrelationsfunktionen, die eine Summation der Kopplungstensoren über eine gesamte Brillouin-Zone erfordern, ist auch ein Test der Kraftkonstanten jenseits der Hochsymmetrierichtungen wünschenswert. Dazu bietet sich die Berechnung des thermischen Ausdehnungs-

koeffizienten (5.21) an, für den es experimentelle Vergleichsdaten für alle betrachteten Materialien gibt.

Zu diesem Zweck wurden sowohl die Grüneisen-Tensoren als auch die harmonischen Daten auf einer hinreichend dichten  $16 \times 16 \times 16$ -Mesh berechnet. Der  $\Gamma$ -Punkt wurde wegen seiner schwierigen Handhabung von dieser Mesh ausgenommen, spielt aber aufgrund seines vernachlässigbaren Phasenraumvolumens keine Rolle. Die ebenfalls benötigten Gitterkonstanten und Elastizitätsmodule wurden wieder dem Kapitel 3 entnommen.

Die Ergebnisse für die temperaturabhängigen Ausdehnungskoeffizienten von Si, Ge und GaAs sind in den Abbildungen 5.7 bis 5.9 zu finden. Die durchgezogene Linien basieren dabei auf harmonischen Daten, die mit Hilfe von `pwsf` ermittelt wurden, die gestrichelten Linien auf `abinit`-Größen. Die experimentellen Daten stammen für Si aus [72, 34], für Ge aus [14, 70] und für GaAs aus [54, 71].

Es wird jeweils neben dem gesamten experimentell auswertbaren Temperaturbereich auch das Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten im Tieftemperaturbereich näher gezeigt, da dieser bei den hier untersuchten tetraedrischen Kristallen einen interessanten Verlauf aufweist. Nach einem kurzen Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt folgt ein negativer Bereich. Erst bei größeren Temperaturen wird der Ausdehnungskoeffizient wieder positiv. Dieses Verhalten kann mit Hilfe von Gleichung (5.21) und der Dispersion der Grüneisen-Konstanten erklärt werden: Bei tiefen Temperaturen sind praktisch nur die akustischen Moden in der Nähe der Zonenmitte aufgrund ihrer sehr niedrigen Energien besetzt. Hier ist die Mehrzahl der Grüneisen-Konstanten positiv. Erhöht man die Temperatur, so werden akustische Moden mit höherer Frequenz, aber negativen Grüneisen-Konstanten angeregt, die in der Summe zu einem negativen Ausdehnungskoeffizienten führen. Erst bei ausreichend hohen Temperaturen können die optischen Moden in nennenswerter Anzahl besetzt werden und mit ihren entsprechenden positiven Grüneisen-Konstanten für den weiteren positiven Verlauf von  $\alpha$  sorgen.

Grundsätzlich weisen die mit Hilfe der kubischen Kraftkonstanten berechneten Ausdehnungskoeffizienten dieses Verhalten auf. Für Si ist der Anstieg bei tiefen Temperaturen ausgeprägt und der negative Bereich stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Im Hochtemperaturbereich wird der Ausdehnungskoeffizient unter Verwendung der harmonischen Daten aus `pwsf` etwas überschätzt, während die `abinit`-Eingabedaten diesen Bereich sehr gut wiedergeben.

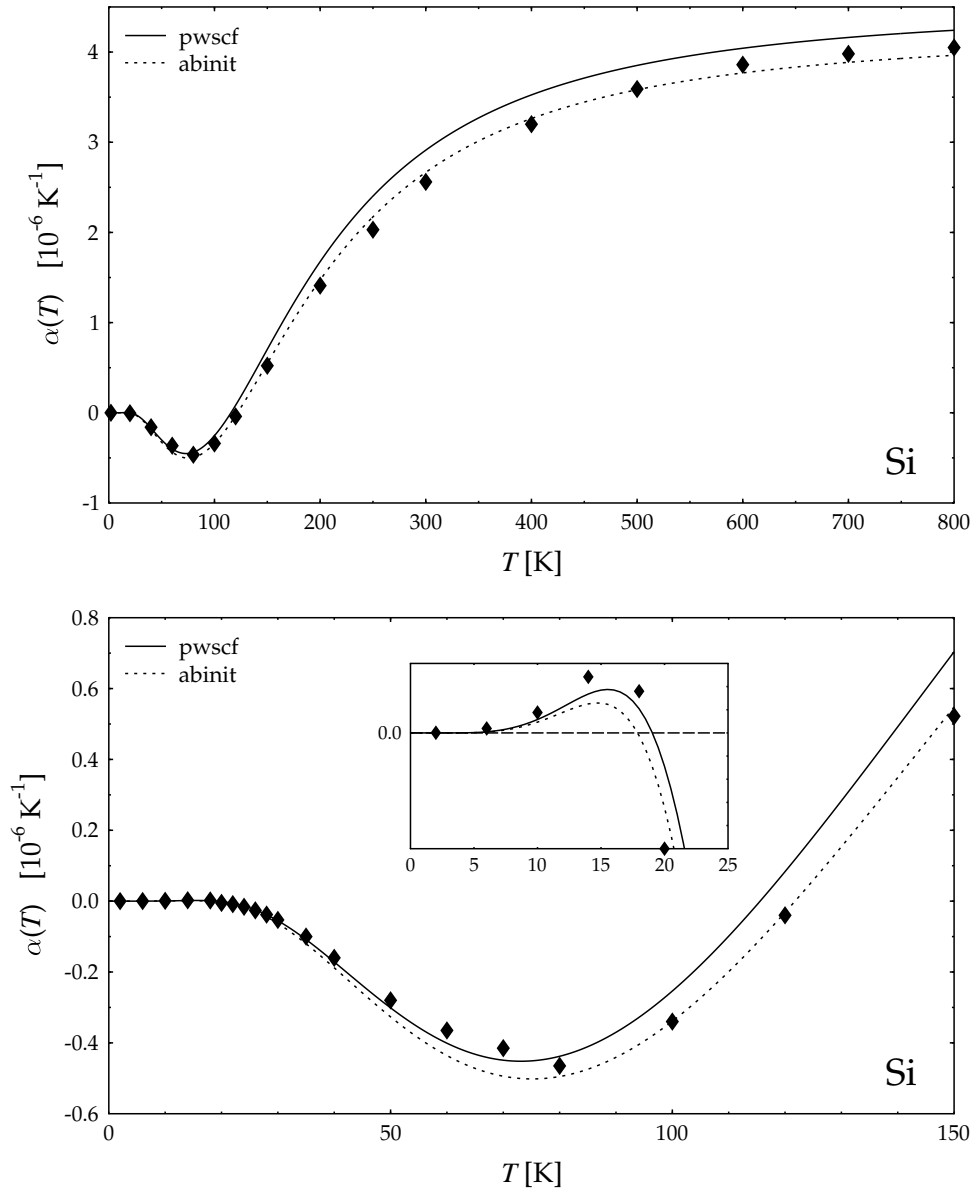


Abbildung 5.7: Linearer Ausdehnungskoeffizient von Si berechnet mit kubischen Kraftkonstanten. Die harmonischen Daten wurden mit pwscf (durchgezogene Linie) bzw. abinit (gestrichelte Linie) ermittelt. Experimentelle Werte nach [72, 34]

Bei Ge wird der leichte Anstieg bei  $T = 0$  und bei hohen Temperaturen sehr gut reproduziert. Dagegen ist der negative Bereich des Ausdehnungskoeffizienten viel zu ausgeprägt, besonders bei Verwendung der harmonischen `abinit`-Daten. Ein Grund hierfür ist aus der Dispersion der entsprechenden Grüneisen-Konstanten nicht unmittelbar ablesbar. Der Vergleich der Ergebnisse, die mit `pwscf` bzw. `abinit` erzielt wurden, deutet allerdings auf einen großen Einfluss der harmonischen Daten auf das Ergebnis hin. Von Ge weiß man aus Erfahrung, dass eine Behandlung im Rahmen der Dichtefunktional-Theorie im Vergleich zu anderen Materialien komplizierter ist. Es ist daher zu vermuten, dass die bei den harmonischen Rechnungen verwendeten Pseudopotentiale für Ge nur unzureichende Eigenschaften besitzen.

Bei GaAs wird im Gegensatz dazu neben dem Hochtemperatur- auch der negative Bereich unabhängig von den verwendeten harmonischen Daten gut wiedergegeben. Allerdings ist der Anstieg in der Nähe des absoluten Nullpunktes so gut wie gar nicht ausgeprägt. Dieses Verhalten kann durch die Dispersion der Grüneisen-Konstanten erklärt werden. In diesem Fall werden die akustischen Moden am  $\Gamma$ -Punkt eher zu niedrig wiedergegeben, insbesondere die starke Abweichung zum experimentellen Wert in  $\Gamma$ - $K$ - $X$ -Richtung, der zu einem stark negativen störungstheoretischen Wert führt, scheint den typischen Effekt bei sehr tiefen Temperaturen zu kompensieren.

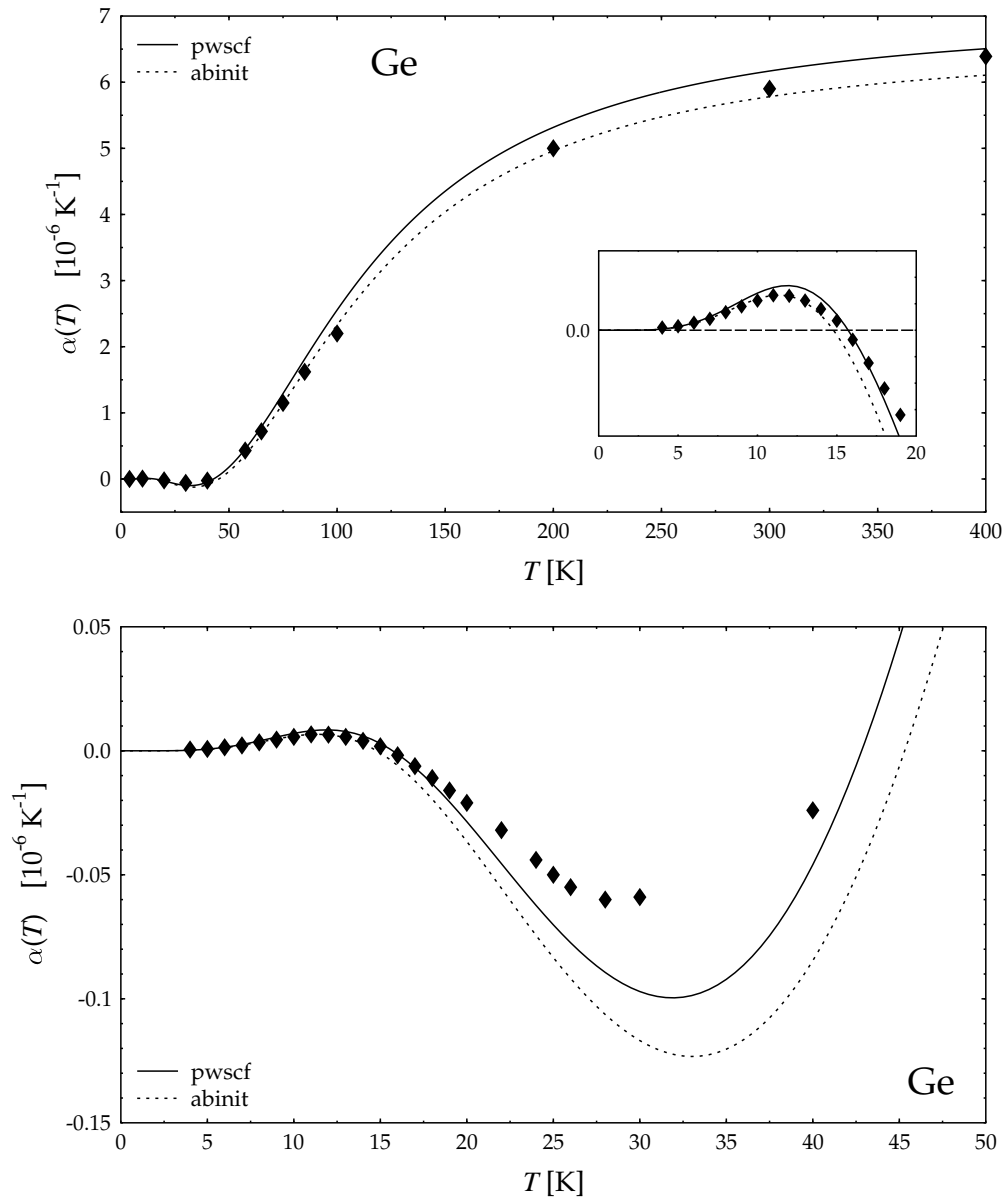


Abbildung 5.8: Wie Abb. 5.7, jedoch linearer Ausdehnungskoeffizient von Ge. Experimentelle Werte nach [14, 70]

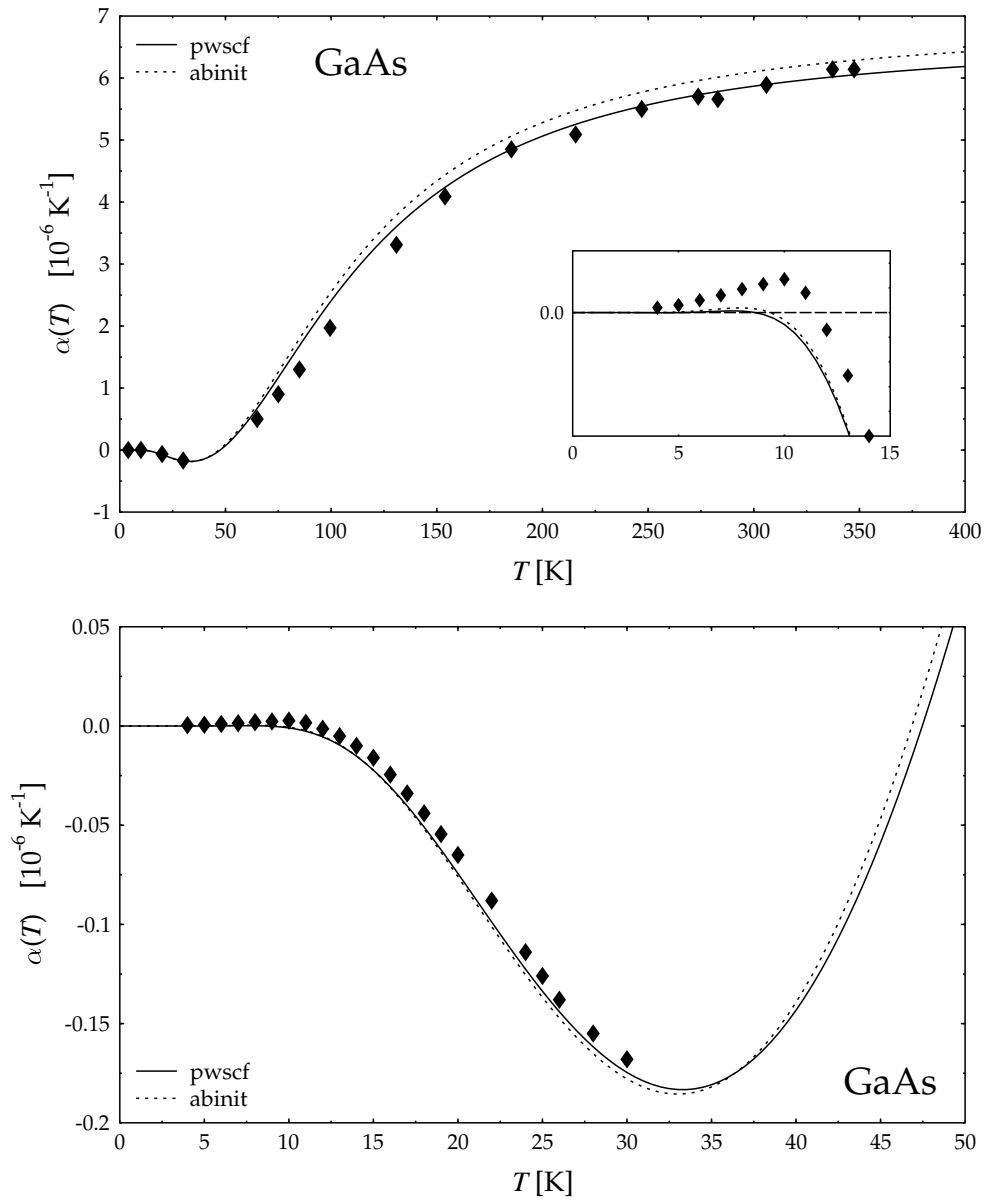


Abbildung 5.9: Wie Abb. 5.7, jedoch linearer Ausdehnungskoeffizient von GaAs. Experimentelle Werte nach [54, 71]



### 5.4.5 Die temperaturabhängige Gitterkonstante

Die Berechnung der temperaturabhängigen Gitterkonstante geschah anhand der Gleichung (5.23) unter störungstheoretischer Auswertung der homogenen Verzerrung (5.25). Die Summation der Brillouin-Zone wurde wieder auf einer  $16 \times 16 \times 16$ -Mesh unter Ausparung des  $\Gamma$ -Punktes durchgeführt, die harmonischen Daten dem Kapitel 3 entnommen.

Die Ergebnisse der Rechnungen für Si, Ge und GaAs sind in den Abbildungen 5.10 (oben), 5.11 und 5.12 zu sehen. In Abbildung 5.10 (unten) wird zusätzlich der Tieftemperaturbereich von Si näher gezeigt. Die durchgezogenen bzw. getrichelten Linien stellen die Resultate dar, die mit Hilfe harmonischer Daten aus *pwsf* bzw. *abinit* erzeugt wurden. Da die im Rahmen der Dichtefunktional-Theorie berechneten Gitterkonstanten generell zu niedrig eingeschätzt werden, wurden die berechneten Kurven entlang der  $a(T)$ -Achse zu größeren Werten hin verschoben, um eine bessere Darstellung zusammen mit den experimentellen Daten zu gewährleisten.

Für Si liegen Daten sowohl für den Hoch- als auch den Tieftemperaturbereich vor. Die eingetragenen Messwerte ab ca. 300 K stammen aus [30] und wurden anhand eines Röntgenstreuexperimentes an zwei verschiedenen Kristallen ermittelt. Ein weiteres Röntgenstreuexperiment wurde in [80] durchgeführt, aber aufgrund ähnlicher Ergebnisse nicht eingetragen. Die Daten im Bereich zwischen 40 und 180 K sind einem Röntgenbeugungsexperiment entnommen [66].

Für Ge liegt eine Messung im Hochtemperaturbereich vor [68].

Im Falle von GaAs gibt es übereinstimmende und sich ergänzende Messungen aus Röntgenbeugungsexperimenten im Bereich zwischen 270 und 340 K [75] und zwischen 200 und 370 K [61], ein weiteres weist sowohl zu den vorher genannten Messdaten, als auch zu den Rechnungen abweichende Resultate auf [69]. Besonders im Tieftemperaturbereich ergeben sich erhebliche Differenzen zum störungstheoretisch ermittelten Verlauf. Da allerdings der in [69] ebenfalls gemessene Verlauf des linearen Ausdehnungskoeffizienten nicht mit den hier ermittelten *ab-initio*-Werten und den entsprechenden, bereits zitierten Messwerten [54, 71] übereinstimmt, wird auf eine genauere Gegenüberstellung verzichtet. Lediglich eine Auswahl der Messwerte im Hochtemperaturbereich wurde zum Vergleich eingetragen.

Sowohl die experimentellen Daten als auch die berechneten Verläufe wurden im Hochtemperaturbereich dem Beispiel [30] folgend an ein Polynom zweiten Grades angepasst. Da allerdings die *ab initio* berechneten Gitterkonstanten vergleichsweise große Abweichungen zum Experiment aufweisen, wurde für die Fit-Funktion die leicht vari-

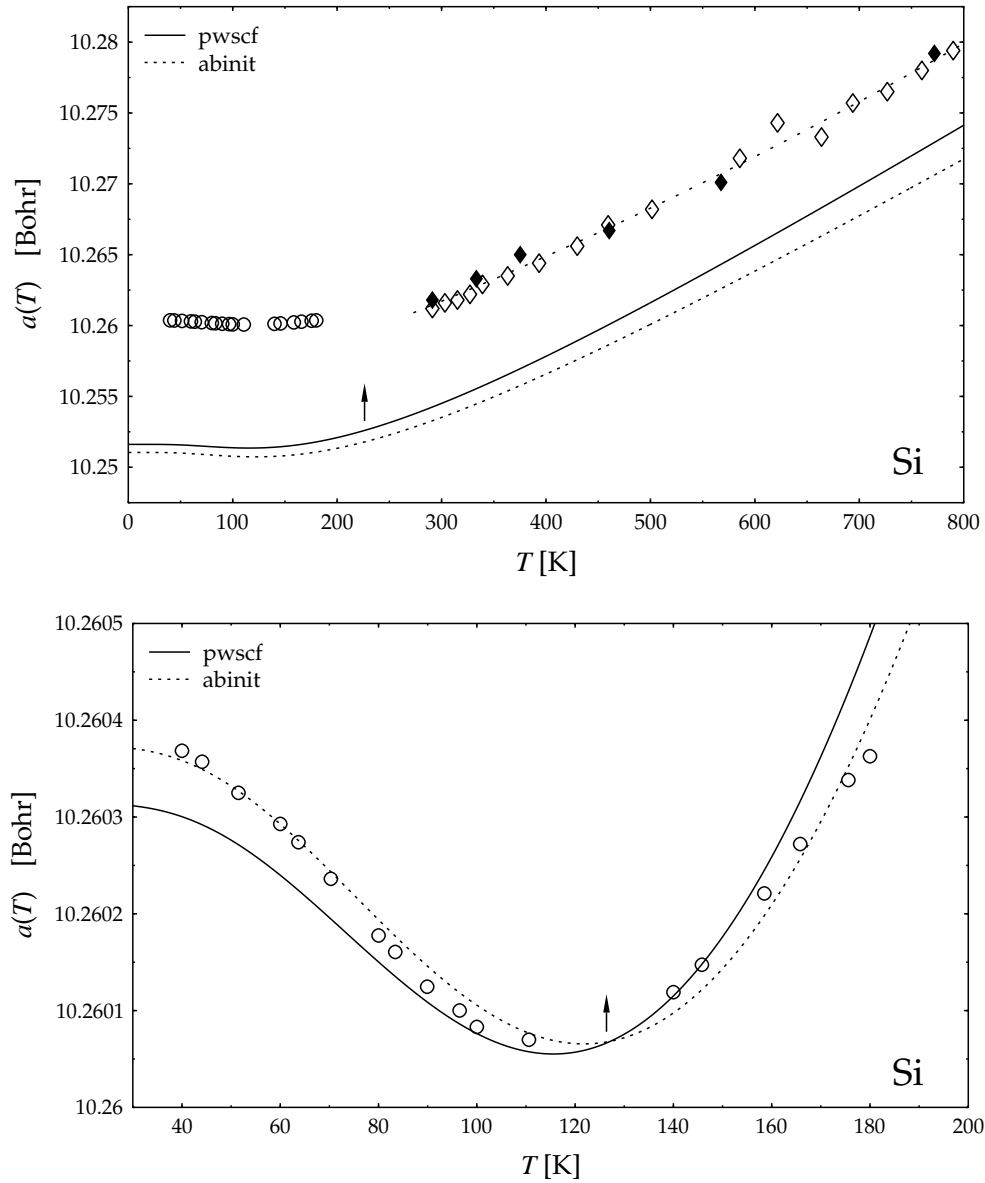


Abbildung 5.10: Oben: Temperaturabhängige Gitterkonstante von Si berechnet mit kubischen Kraftkonstanten. Die harmonischen Daten wurden mit pwsf (durchgezogene Linie) bzw. abinit (gestrichelte Linie) ermittelt. Diamanten geben experimentelle Daten nach [30], Kreise nach [66] an. Unten: Verlauf im Tieftemperaturbereich. Theoretische Verläufe zur Darstellungsverbesserung nach oben verschoben ( $\uparrow$ )

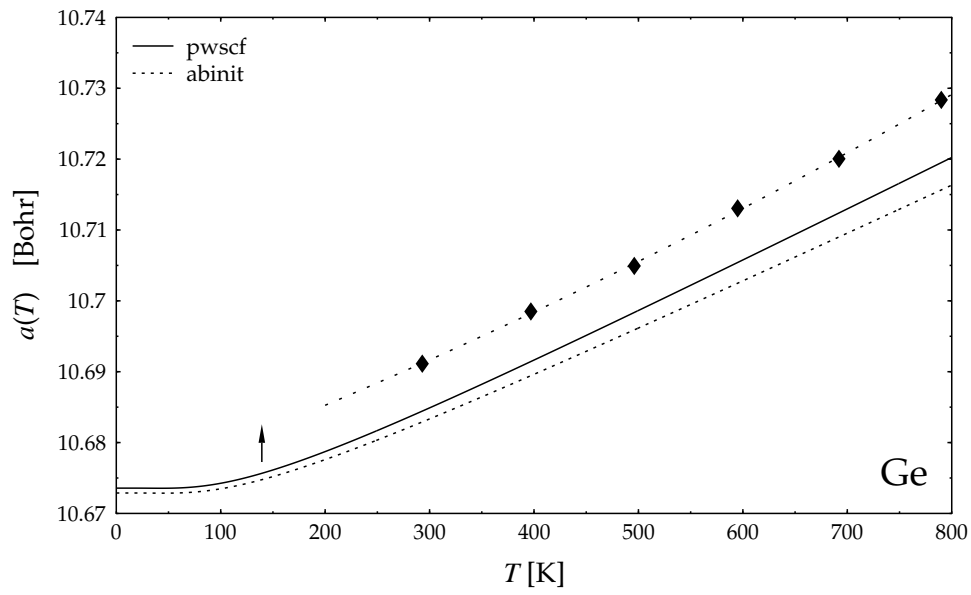


Abbildung 5.11: Wie Abb. 5.10, jedoch temperaturabhängige Gitterkonstante von Ge. Symbole geben experimentelle Daten nach [68] an

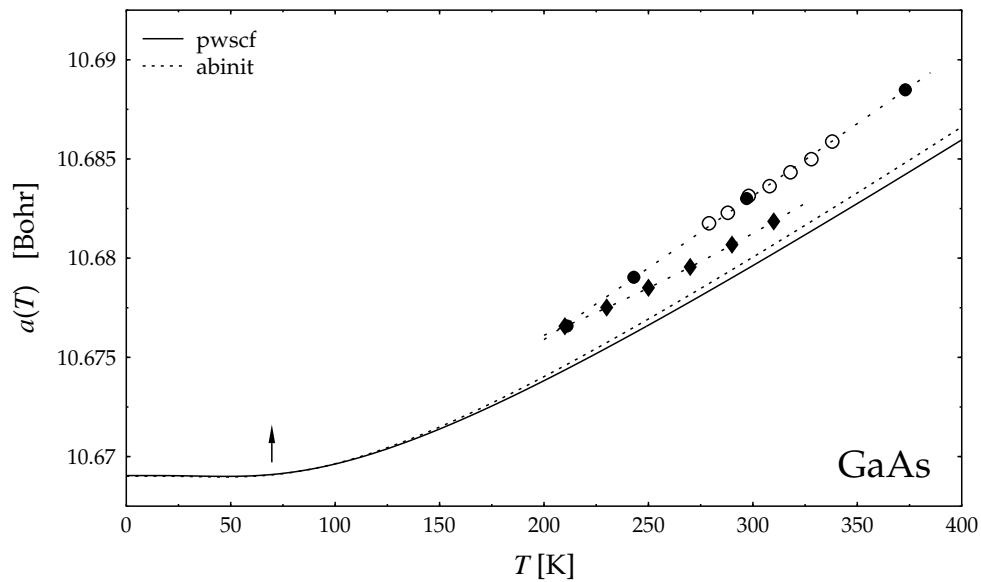


Abbildung 5.12: Wie Abb. 5.10, jedoch temperaturabhängige Gitterkonstante von GaAs. Kreise geben experimentelle Daten nach [75, 61], Diamanten den Hochtemperaturbereich nach [69] an

Fitparameter für $a(T)$ im Hochtemperaturbereich				
		$A$ [Bohr]	$B$ [ $10^{-6}$ K $^{-1}$ ]	$C$ [ $10^{-9}$ K $^{-2}$ ]
Si	pwscf	10.2284	3.2824	1.0897
	abinit	10.2175	3.0261	1.0658
	Exp. [30]	10.2609	2.9088	1.1491
	Exp. [80]	10.2620	3.3369	0.2841
Ge	pwscf	10.6330	6.3761	0.5356
	abinit	10.5715	5.9815	0.5162
	Exp. [68]	10.6899	6.0704	1.6900
GaAs	pwscf	10.5017	5.7135	1.7613
	abinit	10.4724	5.9424	1.7879
	Exp. [75, 61]	10.6812	6.7933	0.3489
	Exp. [69]	10.6797	5.1250	6.9198

Tabelle 5.2: Parameter bei Fit der berechneten Werte bzw. der experimentellen Daten an die Gleichung (5.26) im jeweils durch die Messdaten vorgegebenen Hochtemperaturbereich

ierte Form

$$a(T) = A \cdot (1 + B \cdot (T - 273.15 \text{ K}) + C \cdot (T - 273.15 \text{ K})^2) \quad (5.26)$$

gewählt, um die Parameter  $B$  und  $C$  für die Steigung und Krümmung besser miteinander vergleichen zu können. Das Ergebnis zeigt Tabelle 5.2.

Die ermittelten Fit-Parameter ergeben eine im Allgemeinen gute Übereinstimmung der störungstheoretisch berechneten Werte mit den gegebenen experimentellen Daten. Die jeweiligen Abweichungen des Parameters  $A$  vom Experiment spiegeln die bereits angesprochene DFT-Eigenheit wieder.

Die linearen Koeffizienten  $B$  liegen im Falle von Si zwischen den beiden aus den experimentellen Werten aus [30, 80] abgeleiteten Werten. Die Krümmung reproduziert gut das Experiment [30]. Bei Ge liegt der lineare Koeffizient des Experiments [68] zwischen den beiden störungstheoretisch, mit verschiedenen harmonischen Eingangsdaten ermittelten Werten. Die *ab-initio*-Koeffizienten zweiter Ordnung werden allerdings in beiden Fällen zu niedrig abgeschätzt. Sowohl die linearen GaAs-Koeffizienten, als auch die zweiter Ordnung liegen zwischen den Ergebnissen aus [75, 61] und [69].

Interessant ist auch der Verlauf des Tieftemperaturbereichs von Si, der einen Vergleich mit experimentellen Daten erlaubt. Der im Bereich von 20 bis 120 K negative Ausdehnungskoeffizient verursacht eine paradox erscheinende Reduzierung der Gitterkonstante mit steigender Temperatur. Die Lage, Breite und Tiefe dieser Absenkung wird durch die

auf den kubischen Kraftkonstanten basierenden Rechnungen sehr gut wiedergegeben.

Es lässt sich also feststellen, dass die sehr gute Übereinstimmung sowohl der Grüneisen-Tensoren und -Konstanten entlang den Hochsymmetrierichtungen im reziproken Raum, als auch der linearen Ausdehnungskoeffizienten und der temperaturabhängigen Gitterkonstanten basierend auf Daten der gesamten Brillouin-Zone die sehr gute Qualität der in Kapitel 4 parameterfrei erzeugten kubischen Ortsraum-kraftkonstanten belegen konnte.



## Kapitel 6

# Der Debye-Waller-Faktor

Der Debye-Waller-Faktor beschreibt die temperaturbedingte Abnahme der Intensität kohärent elastisch gestreuter Strahlen in einem Kristallgitter. Zu seiner Berechnung geht man vom differentiellen Streuquerschnitt aus, der sich bei einem Impulstransfer  $\hbar\mathbf{Q}$  und einem Energietransfer  $\hbar\omega$  in der ersten Born-Näherung wie folgt ausdrücken lässt [7]:

$$\left| \frac{\mathbf{k}'}{\mathbf{k}_0} \right| \sum_{\substack{\mathbf{l} \\ \kappa, \kappa'}} W_{\kappa}(\mathbf{Q}) W_{\kappa'}(\mathbf{Q}) \exp \left[ -i\mathbf{Q} \cdot \left\{ \mathbf{R}(\mathbf{l}_{\kappa}) - \mathbf{R}(\mathbf{l}'_{\kappa'}) \right\} \right] B_{\mathbf{l}_{\kappa}, \mathbf{l}'_{\kappa'}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (6.1)$$

Darin tauchen mit  $\mathbf{k}_0$  und  $\mathbf{k}'$  die Wellenvektoren der einfallenden bzw. gestreuten Strahlen mit  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}'$  auf.  $W_{\kappa}(\mathbf{Q})$  und  $W_{\kappa'}(\mathbf{Q})$  stellen die Atomformfaktoren für die eingesezte Strahlung dar. Der Faktor

$$B_{\mathbf{l}_{\kappa}, \mathbf{l}'_{\kappa'}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{l}_{\kappa}, t)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{l}'_{\kappa'}, 0)} \rangle \quad (6.2)$$

kann als Spektralfunktion der Zeit-Korrelation  $\langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{l}_{\kappa}, t)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{l}'_{\kappa'}, 0)} \rangle$  identifiziert werden. Einen möglichen Zugang zu dieser Größe stellt somit gemäß Abschnitt 1.3.3 die Matsubara-Green-Funktion

$$\mathcal{G}(AB, \tau) = \langle T_{\tau} [A(\mathbf{l}_{\kappa}, \tau) B(\mathbf{l}'_{\kappa'}, 0)] \rangle \quad (6.3)$$

mit  $A(\mathbf{l}_{\kappa}, \tau) = \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{l}_{\kappa}, \tau)]$  und  $B(\mathbf{l}'_{\kappa'}, 0) = \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{l}'_{\kappa'}, 0)]$  dar.

Benutzt man für ihre Berechnung die in Kapitel 1.3.2 vorgestellte Alternative zur Kumulanten-Entwicklung, erhält man:

$$\ln \mathcal{G}(AB, \tau) = \left\langle T_{\tau} \exp \left[ -i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{l}_{\kappa}, \tau) + i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{l}'_{\kappa'}, 0) - \int_0^{\beta} d\tau' H_1(\tau') \right] \right\rangle_{0, \text{conn}(\mathbf{u}\mathbf{u}')} \quad (6.4)$$

Es wird also eine Momenten-Entwicklung durchgeführt, bei der nur Terme berücksichtigt werden, die entweder mit  $\mathbf{u}(\mathbf{l}_{\kappa})$  oder  $\mathbf{u}(\mathbf{l}'_{\kappa'})$  oder beiden verbunden sind.

Letztere beschreiben inelastische Streuprozesse und sollen im Folgenden nicht berücksichtigt werden. Man beschränkt sich also auf die Matsubara-Green-Funktion

$$\mathcal{G}'(AB, \tau) = \langle A(\mathbf{l}\kappa, \tau) B(\mathbf{l}'\kappa', 0) \rangle_{\text{conn}(\mathbf{u}), \text{conn}(\mathbf{u}')} = \langle A(\mathbf{l}\kappa) \rangle_{\text{conn}(\mathbf{u})} \cdot \langle B(\mathbf{l}'\kappa') \rangle_{\text{conn}(\mathbf{u}')} , \quad (6.5)$$

die in Terme faktorisiert, die nur mit jeweils einer Seite verbunden sind und daher keine Korrelationen zwischen verschiedenen Atomen bzw. verschiedenen Werten von  $\tau$  beinhalten. Da die entsprechenden Diagramme nicht miteinander verbunden sind, entsprechen sie unabhängigen Mittelungen, die unabhängig von  $\tau$  sind.

Die auftretenden thermodynamischen Mittelwerte liefern die sogenannten *Debye-Waller-Faktoren*  $\exp\{-M(\kappa)\}$  und  $\exp\{-M(\kappa')\}$  mit dem darin auftretenden *Debye-Waller-Exponenten*

$$M(\kappa) = - \langle T_\tau \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa)] S(\beta) \rangle_{0, \text{conn}(\mathbf{u})} . \quad (6.6)$$

Im Experiment wird die durch den Debye-Waller-Faktor verursachte, temperaturabhängige Dämpfung der Streuintensität  $I$  gemessen. Diese ist proportional zu

$$I \sim |\exp[-M(\kappa)]|^2 = \exp[-2 \text{Re } M(\kappa)] . \quad (6.7)$$

Die Dämpfung resultiert somit lediglich aus dem Realteil des Debye-Waller-Exponenten.

## 6.1 Auswertung des Debye-Waller-Exponenten

Zur Auswertung des Debye-Waller-Exponenten (6.6) wird zuerst eine leicht variierte Notation eingeführt. Die atomaren Auslenkungen (1.95) werden durch

$$\mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa) = \sum_{\lambda} \mathbf{h}(\mathbf{l}\kappa|\lambda) A_{\lambda} \quad (6.8)$$

dargestellt, wobei der Faktor

$$\mathbf{h}(\mathbf{l}\kappa|\lambda) = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_{\kappa}}} \frac{\mathbf{e}(\kappa|\lambda)}{\sqrt{\omega_{\lambda}}} \mathbf{e}^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l})} \quad (6.9)$$

herausgezogen wurde. Das im Debye-Waller-Exponenten auftretende Vektorprodukt  $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}$  kann somit durch die Phononen-Feldoperatoren  $A_{\lambda}$  ausgedrückt werden:

$$u_{\parallel}(\mathbf{l}\kappa) \equiv \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa) = \sum_{\lambda} f(\mathbf{l}\kappa|\lambda) A_{\lambda} \quad (6.10)$$

Hier wurde der Faktor

$$f(\mathbf{l}\kappa|\lambda) = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{h}(\mathbf{l}\kappa|\lambda) = \sum_{\alpha} Q_{\alpha} h_{\alpha}(\mathbf{l}\kappa|\lambda) \quad (6.11)$$



eingeführt. Die Notation  $u_{\parallel}$  wurde bereits im Hinblick auf die Entwicklung der EXAFS-Kumulanten gewählt, in der sowohl parallele, als auch senkrechte Auslenkungsanteile auftreten werden.

Im Folgenden soll die  $(l\kappa)$ -Abhängigkeit der verwendeten Größen zur Vereinfachung der Notation nicht mehr explizit mitgeführt werden.

### 6.1.1 Entwicklung des Debye-Waller-Exponenten

Der Debye-Waller-Exponent wird einerseits durch Entwickeln der  $S$ -Matrix gemäß (1.119) ausgewertet. Bis zur zweiten Ordnung Störungstheorie erhält man für einen Operator  $A$ :

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_0 + \langle A \rangle_1 + \langle A \rangle_2 \quad (6.12)$$

$$= \langle A \rangle_0 - \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau [AV_3(\tau_1) + AV_4(\tau_1)] \rangle_0 \quad (6.13)$$

$$+ \frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle T_\tau [AV_3(\tau_1)V_3(\tau_2)] \rangle_0 \quad (6.14)$$

Die Notation  $\langle \dots \rangle_n$  bezeichnet hier den Erwartungswert in  $n$ -ter Ordnung Störungstheorie.

Der anharmonische Hamiltonian  $\tilde{H}_1$  wurde derart nach atomaren Auslenkungen entwickelt, dass man Terme bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  des *Van Hove*-Ordnungsparameters  $\lambda$  erhält [47]:

$$\tilde{H}_1 = \tilde{V}_3 + \tilde{V}_4 \quad (6.15)$$

$$= \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} V(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) \tilde{A}_{\lambda_1} \tilde{A}_{\lambda_2} \tilde{A}_{\lambda_3} + \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} V(\lambda_1 \dots \lambda_4) \tilde{A}_{\lambda_1} \dots \tilde{A}_{\lambda_4} \quad (6.16)$$

Die Kopplungskoeffizienten  $V(\lambda_1 \dots)$  sind durch (1.98) definiert. Damit ergeben sich neben dem harmonischen Beitrag nullter Ordnung Terme mit dem Kopplungskoeffizienten  $V_3$  der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda)$  sowie Terme mit  $V_4$  und  $V_3^2$ , die beide von der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  sind. Alle weiteren möglichen Terme, insbesondere Produkte der Form  $V_3 V_4$  werden als vernachlässigbar angenommen und nicht ausgewertet.

Entwickelt man zudem die Exponentialfunktion in (6.6) nach den atomaren Auslenkungen, lässt sich der Debye-Waller-Exponent in die Form

$$M(\kappa) = - \left\langle T_\tau \left( 1 + iu_{\parallel} - \frac{1}{2}u_{\parallel}^2 - i\frac{1}{6}u_{\parallel}^3 + \frac{1}{24}u_{\parallel}^4 + \dots \right) \right. \\ \left. \times \left( 1 - \int_0^\beta d\tau \tilde{H}_1(\tau) + \frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \tilde{H}_1(\tau_1) \tilde{H}_1(\tau_2) + \dots \right) \right\rangle_{0, \text{conn}(u)} \quad (6.17)$$

bringen. Berücksichtigt man, dass jede Phononenauslenkung mit einem und jeder Kopplungskoeffizient  $n$ -ter Ordnung mit  $n$  Feldoperatoren  $\tilde{A}_\lambda$  zu den Produkten beitragen

und harmonische thermische Mittelwerte über eine ungerade Anzahl an Feldoperatoren verschwinden, ergeben sich schließlich folgende Beiträge:

$$M(\kappa) = +\frac{1}{2}\langle u_{\parallel}^2 \rangle_0 - i\langle u_{\parallel} \rangle_1 + i\frac{1}{6}\langle u_{\parallel}^3 \rangle_1 \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned} & +\frac{1}{2}\langle u_{\parallel}^2 \rangle_1 + \frac{1}{2}\langle u_{\parallel}^2 \rangle_2 - \frac{1}{24}\langle u_{\parallel}^4 \rangle_1 - \frac{1}{24}\langle u_{\parallel}^4 \rangle_2 \\ & = +\frac{1}{2}\langle u_{\parallel}^2 \rangle_0 + i \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau u_{\parallel} \tilde{V}_3(\tau_1) \rangle_0 - i\frac{1}{6} \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau u_{\parallel}^3 \tilde{V}_3(\tau_1) \rangle_0 \\ & \quad - \frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau u_{\parallel}^2 \tilde{V}_4(\tau_1) \rangle_0 + \frac{1}{4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle T_\tau u_{\parallel}^2 \tilde{V}_3(\tau_1) \tilde{V}_3(\tau_2) \rangle_0 \\ & \quad + \frac{1}{24} \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau u_{\parallel}^4 \tilde{V}_4(\tau_1) \rangle_0 - \frac{1}{48} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle T_\tau u_{\parallel}^4 \tilde{V}_3(\tau_1) \tilde{V}_3(\tau_2) \rangle_0 \end{aligned} \quad (6.19)$$

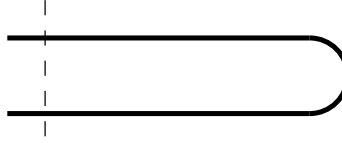
Die einzelnen Terme sollen nun ausgewertet werden.

### 6.1.2 Der harmonische Beitrag

Der harmonische Beitrag wird durch die Korrelationsfunktion

$$\langle u_{\parallel}^2 \rangle_0 = \sum_{\lambda_1 \lambda_2} f(\lambda_1) f(\lambda_2) \langle \tilde{A}_{\lambda_1} \tilde{A}_{\lambda_2} \rangle_0 \quad (6.20)$$

erzeugt und entspricht einem Feynmangraphen mit zwei externen Phononenanschlüssen ohne Vertex:



Der hierbei auftretende thermische Mittelwert über die beiden Phononen-Feldoperatoren führt zur Impulserhaltung  $\lambda_2 = -\lambda_1$  und kann dann als harmonischer Phononenpropagator (1.132) identifiziert werden. Zusammen mit der Eigenschaft (1.75) der Eigenvektoren gilt für den Entwicklungsfaktor  $f(-\lambda_1) = f^*(\lambda_1)$ . Somit folgt:

$$\langle u_{\parallel}^2 \rangle_0 = \sum_{\lambda_1 \lambda_2} f(\lambda_1) f(\lambda_2) \delta_{\lambda_1, -\lambda_2} \mathcal{G}_0(\lambda_1, 0) = \sum_{\lambda_1} f(\lambda_1) f^*(\lambda_1) (2n_{\lambda_1} + 1) \quad (6.21)$$

Erneut wird bereits im Hinblick auf die Berechnungen der EXAFS-Kumulanten, in der statt der  $\mathbf{Q}$ -Vektoren die Verbindungsvektoren  $\mathbf{R}$  zweier Nachbartome auftreten werden, diese spezielle Notation gewählt. Dazu werden die  $\mathbf{Q}$ -Vektoren aus den Vorfaktoren herausgezogen, um eine von  $\mathbf{Q}$  unabhängige Korrelationsfunktion  $\langle u_\alpha u_\beta \rangle_0$  definieren zu können:

$$\langle u_{\parallel}^2 \rangle_0 = \sum_{\lambda_1} \sum_{\alpha} Q_\alpha h_\alpha(\lambda_1) \sum_{\beta} Q_\beta h_\beta^*(\lambda_1) (2n_{\lambda_1} + 1) \quad (6.22)$$

$$= \sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta \langle u_\alpha u_\beta \rangle_0 \quad (6.23)$$

mit

$$\langle u_\alpha u_\beta \rangle_0 = \sum_{\lambda_1} h_\alpha(\lambda_1) h_\beta^*(\lambda_1) (2n_{\lambda_1} + 1) \quad (6.24)$$

Die Temperaturabhängigkeit dieser Korrelationsfunktion wird durch den Faktor  $2n_{\lambda_1} + 1$  bestimmt. Mit Hilfe der Bose-Einstein-Besetzungszahl (1.91) kann man im Hochtemperaturfall  $T \rightarrow \infty$  für diesen Beitrag

$$2n_{\lambda_1} + 1 \rightarrow \frac{2k_B T}{\hbar \omega_{\lambda_1}}, \quad (6.25)$$

approximieren, so dass hier die Korrelationsfunktion

$$\langle u_\alpha u_\beta \rangle_0 = \sum_{\lambda_1} h_\alpha(\lambda_1) h_\beta^*(\lambda_1) \frac{2k_B T}{\hbar \omega_{\lambda_1}} \quad (T \rightarrow \infty) \quad (6.26)$$

linear mit der Temperatur ansteigt. Im Tieftemperaturfall  $T \rightarrow 0$  dagegen strebt der Temperaturfaktor

$$2n_{\lambda_1} + 1 \rightarrow 1 \quad (6.27)$$

und damit auch die Korrelationsfunktion

$$\langle u_\alpha u_\beta \rangle_0 = \sum_{\lambda_1} h_\alpha(\lambda_1) h_\beta^*(\lambda_1) \quad (T \rightarrow 0) \quad (6.28)$$

gegen einen endlichen, konstanten Wert.

Der Definition (6.24) ist leicht zu entnehmen, dass die Korrelation  $\langle u_\alpha u_\beta \rangle_0$  symmetrisch in  $(\alpha, \beta)$  ist. Zudem nimmt sie in der untersuchten Diamant- und Zinkblendestruktur Diagonalgestalt mit nur einer unabhängigen Komponente an:

$$\langle u_\alpha u_\beta \rangle_0 = \langle u_\alpha^2 \rangle_0 \delta_{\alpha\beta} \quad (6.29)$$

Damit lässt sich die Darstellung des harmonischen Beitrags zum Debye-Waller-Exponenten vereinfachen:

$$\langle u_\parallel^2 \rangle_0 = |\mathbf{Q}|^2 \langle u_\alpha^2 \rangle_0 \quad (6.30)$$

Er faktorisiert also in den Betrag des Impulsübertragsvektors einerseits und die *mittleren quadratischen Auslenkung* (MSD)

$$\langle u_\alpha^2 \rangle_0 = \langle (\hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle_0 \quad (6.31)$$

andererseits. Die noch auftretende Abhängigkeit von der Richtung  $\hat{\mathbf{Q}}$  ist in kubischen Materialien bedeutungslos, so dass der harmonische Debye-Waller-Faktor im Wesentlichen von der (entsprechend skalierten)  $\mathbf{Q}$ -unabhängigen MSD bestimmt wird. Für die anharmonischen Beiträge ist eine solche Darstellung dagegen nicht möglich.

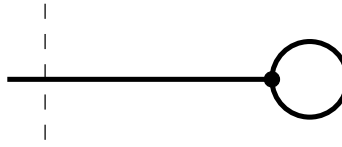
### 6.1.3 Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\lambda)$

Der erste Term, der in erster Ordnung des *Van Hove*-Ordnungsparameters zum Debye-Waller-Exponenten beiträgt, ist linear in  $u_{\parallel}$  und besitzt einen Vertex dritter Ordnung:

$$\langle u_{\parallel} \rangle_1 = - \int_0^{\beta} d\tau_1 \langle T_{\tau} u_{\parallel} \tilde{V}_3(\tau_1) \rangle_0 \quad (6.32)$$

$$= - \sum_{\lambda_1} f(\lambda_1) \sum_{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} V(\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4) \times \int_0^{\beta} d\tau_1 \langle T_{\tau} [\tilde{A}_{\lambda_1}(0) \tilde{A}_{\lambda_2}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_3}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_4}(\tau_1)] \rangle_0 \quad (6.33)$$

Der dazugehörige Feynmangraph nimmt folgende Gestalt an:



Es tritt eine ( $q = 0$ )-Linie auf, so dass aufgrund der Kristallsymmetrie davon auszugehen ist, dass dieser Graphen keinen Beitrag zum Debye-Waller-Exponenten liefern wird (siehe Abschnitt 1.3.1).

Die Korrelationsfunktion kann mit Hilfe des Wickschen Theorems und unter Berücksichtigung der Symmetrie von  $V$  bzgl. der Vertauschung seiner Parameter in drei äquivalente Terme zerlegt werden:

$$\langle u_{\parallel} \rangle_1 = -3 \sum_{\lambda_1 \lambda_2} f(\lambda_1) V(-\lambda_1 \lambda_2 - \lambda_2) \mathcal{G}_0(\lambda_2, 0) \int_0^{\beta} d\tau_1 \mathcal{G}_0(\lambda_1, -\tau_1) \quad (6.34)$$

Nach Ausführen der Integration erhält man

$$\langle u_{\parallel} \rangle_1 = -3 \sum_{\alpha} Q_{\alpha} \langle u_{\alpha} \rangle_1 \quad (6.35)$$

mit

$$\langle u_{\alpha} \rangle_1 = 2 \sum_{\lambda_1 \lambda_2} h_{\alpha}(\lambda_1) V(-\lambda_1 \lambda_2 - \lambda_2) \frac{2n_{\lambda_2} + 1}{\hbar\omega_{\lambda_1}}. \quad (6.36)$$

Durch den Temperaturfaktor  $2n_{\lambda_2} + 1$  ist das Temperaturverhalten analog zu dem von  $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_0$ .

Der zweite Term der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda)$  besitzt ebenfalls einen Vertex dritter Ordnung, jedoch drei externe Phononenlinien:

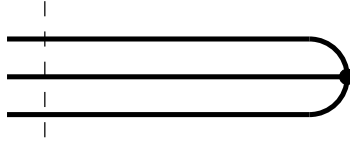
$$\langle u_{\parallel}^3 \rangle_1 = - \int_0^{\beta} d\tau_1 \langle T_{\tau} u_{\parallel}^3 \tilde{V}_3(\tau_1) \rangle_0 \quad (6.37)$$

$$= - \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} f(\lambda_1) f(\lambda_2) f(\lambda_3) \sum_{\lambda_4 \lambda_5 \lambda_6} V(\lambda_4 \lambda_5 \lambda_6) \times \int_0^{\beta} d\tau_1 \langle T_{\tau} [\tilde{A}_{\lambda_1}(0) \tilde{A}_{\lambda_2}(0) \tilde{A}_{\lambda_3}(0) \tilde{A}_{\lambda_4}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_5}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_6}(\tau_1)] \rangle_0 \quad (6.38)$$

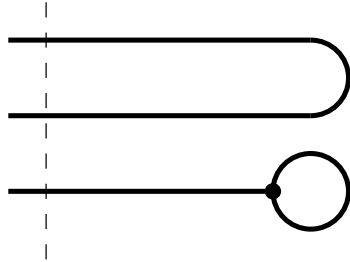
Die Auswertung der Korrelationsfunktion über die sechs Phononen-Feldoperatoren ergibt eine Summe von 15 Produkten aus drei Phononen-Propagatoren, die in zwei Klassen zerfällt:

$$\begin{aligned}
 \langle u_{\parallel}^3 \rangle_1 = & -6 \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} f(\lambda_1) f(\lambda_2) f(\lambda_3) V(-\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3) \\
 & \times \int_0^\beta d\tau_1 \mathcal{G}_0(\lambda_1, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_3, -\tau_1) \\
 & - 9 \sum_{\lambda_1} f(\lambda_1) f(-\lambda_1) \mathcal{G}_0(\lambda_1, 0) \\
 & \times \sum_{\lambda_2 \lambda_3} f(\lambda_2) V(-\lambda_2 \lambda_3 - \lambda_3) \mathcal{G}_0(\lambda_3, 0) \int_0^\beta d\tau_1 \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_1)
 \end{aligned} \tag{6.39}$$

Die erste Klasse wird durch sechs Summanden gebildet, die durch den Feynmangraphen



repräsentiert werden können. Die zweite Klasse besteht aus neun äquivalenten Beiträgen, die in den harmonischen Anteil (6.21) und den Term (6.34) faktorisieren. Sie entsprechen dem nicht-zusammenhängenden Feynmangraphen



und werden daher in der Entwicklung des Debye-Waller-Exponenten gemäß Abschnitt 1.3.2 nicht berücksichtigt.

Nach Ausführen der Integration über die drei Phononen-Propagatoren ergibt sich für die Korrelationsfunktion

$$\langle u_{\parallel}^3 \rangle_1 = -6 \sum_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha} Q_{\beta} Q_{\gamma} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} \rangle_1 \tag{6.40}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \langle u_\alpha u_\beta u_\gamma \rangle_1 = & 2 \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} h_\alpha(\lambda_1) h_\beta(\lambda_2) h_\gamma(\lambda_3) V^*(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) \\
 & \times \left\{ \frac{(n_{\lambda_1} + 1)(n_{\lambda_2} + 1)(n_{\lambda_3} + 1) - n_{\lambda_1} n_{\lambda_2} n_{\lambda_3}}{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2} + \omega_{\lambda_3})} \right. \\
 & + \frac{(n_{\lambda_1} + 1)(n_{\lambda_2} + 1) n_{\lambda_3} - n_{\lambda_1} n_{\lambda_2} (n_{\lambda_3} + 1)}{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2} - \omega_{\lambda_3})} \\
 & + \frac{(n_{\lambda_1} + 1)(n_{\lambda_3} + 1) n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1} n_{\lambda_3} (n_{\lambda_2} + 1)}{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_3} - \omega_{\lambda_2})} \\
 & \left. + \frac{(n_{\lambda_2} + 1)(n_{\lambda_3} + 1) n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2} n_{\lambda_3} (n_{\lambda_1} + 1)}{\hbar(\omega_{\lambda_2} + \omega_{\lambda_3} - \omega_{\lambda_1})} \right\}. \quad (6.41)
 \end{aligned}$$

Die Auswertung des Temperaturfaktors ergibt für die Korrelationsfunktion  $\langle u_\alpha u_\beta u_\gamma \rangle_1$  im Hochtemperaturbereich eine quadratische  $T$ -Abhängigkeit:

$$\langle u_\alpha u_\beta u_\gamma \rangle_1 = 2 \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} h_\alpha(\lambda_1) h_\beta(\lambda_2) h_\gamma(\lambda_3) V^*(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) \frac{(2k_B T)^2}{\hbar \omega_{\lambda_1} \hbar \omega_{\lambda_2} \hbar \omega_{\lambda_3}} \quad (6.42)$$

Im Tieftemperaturfall wird sie dagegen unabhängig von  $T$ :

$$\langle u_\alpha u_\beta u_\gamma \rangle_1 = 2 \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} h_\alpha(\lambda_1) h_\beta(\lambda_2) h_\gamma(\lambda_3) V^*(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) \frac{1}{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2} + \omega_{\lambda_3})} \quad (6.43)$$

#### 6.1.4 Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\lambda^2)$

In zweiter Ordnung des *Van Hove*-Ordnungsparameters geht zuerst der Beitrag mit zwei externen Phononenlinien und einem Vertex vierter Ordnung

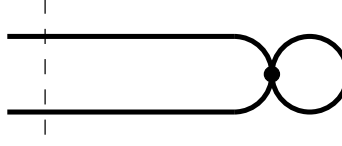
$$\langle u_{\parallel}^2 \rangle_1 = - \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau u_{\parallel}^2 \tilde{V}_4(\tau_1) \rangle_0 \quad (6.44)$$

$$\begin{aligned}
 &= - \sum_{\lambda_1 \lambda_2} f(\lambda_1) f(\lambda_2) \sum_{\lambda_3 \dots \lambda_6} V(\lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 \lambda_6) \\
 &\quad \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau [\tilde{A}_{\lambda_1}(0) \tilde{A}_{\lambda_2}(0) \tilde{A}_{\lambda_3}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_4}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_5}(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda_6}(\tau_1)] \rangle_0
 \end{aligned} \quad (6.45)$$

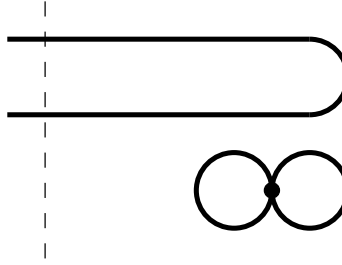
ein, der ähnlich dem Beitrag  $\langle u_{\parallel}^3 \rangle_1$  nach Auswertung der Korrelationsfunktion im Integranden in zwei Anteile zerfällt:

$$\begin{aligned}
 \langle u_{\parallel}^2 \rangle_1 = & -12 \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} f(\lambda_1) f(\lambda_2) V(-\lambda_1 - \lambda_2 \lambda_3 - \lambda_3) \\
 & \times \mathcal{G}_0(\lambda_3, 0) \int_0^\beta d\tau_1 \mathcal{G}_0(\lambda_1, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_1) \\
 & - 3 \sum_{\lambda_1} f(\lambda_1) f(-\lambda_1) \mathcal{G}_0(\lambda_1, 0) \\
 & \times \sum_{\lambda_2 \lambda_3} V(\lambda_2 - \lambda_2 \lambda_3 - \lambda_3) \mathcal{G}_0(\lambda_2, 0) \mathcal{G}_0(\lambda_3, 0)
 \end{aligned} \quad (6.46)$$

Die erste Klasse besteht aus zwölf äquivalenten Summanden, die durch den Feynman-graphen



dargestellt werden können. Die drei Beiträge zur zweiten Klasse faktorisieren in den harmonischen Anteil  $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_0$  und einen Beitrag zur Vakuumamplitude:



Sie tragen damit nicht zum Debye-Waller-Exponenten bei (siehe Abschnitt 1.3.1).

Wertet man das relevante Integral aus, ergibt sich für die Korrelationsfunktion schließlich:

$$\langle u_{\parallel}^2 \rangle_1 = -12 \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha} Q_{\beta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_1 \quad (6.47)$$

mit

$$\begin{aligned} \langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_1 = & 2 \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) V(-\lambda_1 - \lambda_2 \lambda_3 - \lambda_3) \\ & \times (2n_{\lambda_3} + 1) \frac{1}{\hbar^2(\omega_{\lambda_1}^2 - \omega_{\lambda_2}^2)} \left( \hbar\omega_{\lambda_1} (2n_{\lambda_2} + 1) - \hbar\omega_{\lambda_2} (2n_{\lambda_1} + 1) \right) \end{aligned} \quad (6.48)$$

Für die Temperaturabhängigkeit erhält man im Falle  $T \rightarrow \infty$

$$\langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_1 = 2 \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) V(-\lambda_1 - \lambda_2 \lambda_3 - \lambda_3) \frac{(2k_B T)^2}{\hbar\omega_{\lambda_1} \hbar\omega_{\lambda_2} \hbar\omega_{\lambda_3}}, \quad (6.49)$$

die Korrelationsfunktion weist hier also wieder eine quadratische  $T$ -Abhängigkeit auf.

Im Falle  $T \rightarrow 0$  strebt sie wieder gegen einen endlichen, konstanten Wert:

$$\langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_1 = 2 \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) V(-\lambda_1 - \lambda_2 \lambda_3 - \lambda_3) \frac{1}{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2})} \quad (6.50)$$

Der nächste Beitrag zum Debye-Waller-Exponenten besitzt sowohl zwei Vertices dritter Ordnung, als auch zwei externe Phononenlinien und ist durch

$$\langle u_{\parallel}^2 \rangle_2 = \frac{1}{2} \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \langle T_{\tau} u_{\parallel}^2 \tilde{V}_3(\tau_1) \tilde{V}_3(\tau_2) \rangle_0 \quad (6.51)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} f(\lambda_1) f(\lambda_2) \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \langle T_{\tau} [\tilde{A}_{\lambda_1}(0) \tilde{A}_{\lambda_2}(0) \tilde{V}_3(\tau_1) \tilde{V}_3(\tau_2)] \rangle_0 \quad (6.52)$$

gegeben. Die Auswertung der Korrelationsfunktion über die acht Feldoperatoren mit Hilfe des Wickschen Theorems liefert eine Summe von 105 Produkten aus vier Phononen-Propagatoren, die in mehrere Klassen eingeteilt werden können. Nur zwei davon entsprechen zusammenhängenden Feynmangraphen, so dass sich die Korrelationsfunktion schließlich wie folgt darstellen lässt:

$$\langle u_{\parallel}^2 \rangle_2 = 36 \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha} Q_{\beta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_2 \quad (6.53)$$

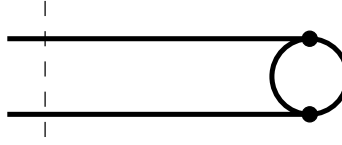
mit

$$\langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_2 = \langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_2' + \langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_2'' \quad (6.54)$$

Beide beitragenden Klassen bestehen aus 36 Summanden. Die erste wird durch die Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned} \langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_2' &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) V(-\lambda_1 - \lambda_3 - \lambda_4) V(-\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4) \\ &\times \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \mathcal{G}_0(\lambda_1, -\tau_2) \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_3, \tau_1 - \tau_2) \mathcal{G}_0(\lambda_4, \tau_1 - \tau_2) \end{aligned} \quad (6.55)$$

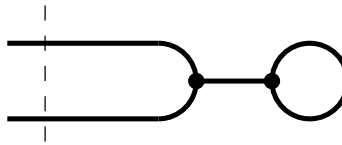
gebildet und kann durch den Feynmangraphen



dargestellt werden. Die Korrelationsfunktion der zweiten Klasse ist durch

$$\begin{aligned} \langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_2'' &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) V(-\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3) V(\lambda_3 \lambda_4 - \lambda_4) \\ &\times \mathcal{G}_0(\lambda_4, 0) \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \mathcal{G}_0(\lambda_1, -\tau_2) \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_2) \mathcal{G}_0(\lambda_3, \tau_1 - \tau_2) \end{aligned} \quad (6.56)$$

gegeben und besitzt folgenden Feynmangraphen:



Auch hier tritt wieder eine Linie mit  $q = 0$  auf. Aufgrund der Symmetrie des zugrundeliegenden Kristalls ist von diesem Graphen also ebenfalls kein Beitrag zum Debye-Waller-Exponenten zu erwarten.



Die Auswertung der Integrale in (6.55) und (6.56) liefert längere Ausdrücke, die nicht explizit angegeben werden sollen, wohl aber ihr Verhalten im Hoch- bzw. Tieftemperaturregime. Im Hochtemperaturfall weisen beide Korrelationsfunktionen dieselbe quadratische Temperaturabhängigkeit auf:

$$\begin{aligned} \langle u_\alpha u_\beta \rangle'_2 &= 2 \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} h_\alpha(\lambda_1) h_\beta(\lambda_2) V(-\lambda_1 - \lambda_3 - \lambda_4) V(-\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4) \\ &\times \frac{(2k_B T)^2}{\hbar \omega_{\lambda_1} \hbar \omega_{\lambda_2} \hbar \omega_{\lambda_3} \hbar \omega_{\lambda_4}} \end{aligned} \quad (6.57)$$

$$\begin{aligned} \langle u_\alpha u_\beta \rangle''_2 &= 2 \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} h_\alpha(\lambda_1) h_\beta(\lambda_2) V(-\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3) V(-\lambda_3 \lambda_4 - \lambda_4) \\ &\times \frac{(2k_B T)^2}{\hbar \omega_{\lambda_1} \hbar \omega_{\lambda_2} \hbar \omega_{\lambda_3} \hbar \omega_{\lambda_4}} \end{aligned} \quad (6.58)$$

Im Tieftemperaturbereich streben beide unterschiedlichen konstanten Werten entgegen:

$$\begin{aligned} \langle u_\alpha u_\beta \rangle'_2 &= 2 \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} h_\alpha(\lambda_1) h_\beta(\lambda_2) V(-\lambda_1 - \lambda_3 - \lambda_4) V(-\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4) \\ &\times \frac{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2} + \omega_{\lambda_3} + \omega_{\lambda_4})}{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2}) \hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_3} + \omega_{\lambda_4}) \hbar(\omega_{\lambda_2} + \omega_{\lambda_3} + \omega_{\lambda_4})} \end{aligned} \quad (6.59)$$

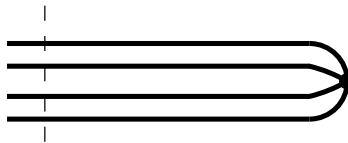
$$\begin{aligned} \langle u_\alpha u_\beta \rangle''_2 &= 2 \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} h_\alpha(\lambda_1) h_\beta(\lambda_2) V(-\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3) V(-\lambda_3 \lambda_4 - \lambda_4) \\ &\times \frac{1}{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2}) \hbar \omega_{\lambda_3}} \end{aligned} \quad (6.60)$$

Die übrigen Beiträge der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  bestehen aus vier externen Phononenlinien. Der erste besitzt einen Vertex vierter Ordnung:

$$\langle u_{\parallel}^4 \rangle_1 = - \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau u_{\parallel}^4 \tilde{V}_4(\tau_1) \rangle_0 \quad (6.61)$$

$$\begin{aligned} &= - \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} f(\lambda_1) f(\lambda_2) f(\lambda_3) f(\lambda_4) \\ &\times \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau [\tilde{A}_{\lambda_1}(0) \tilde{A}_{\lambda_2}(0) \tilde{A}_{\lambda_3}(0) \tilde{A}_{\lambda_4}(0) \tilde{V}_4(\tau_1)] \rangle_0 \end{aligned} \quad (6.62)$$

Die Auswertung der Korrelationsfunktion im Integranden ergibt mehrere unterschiedliche Klassen. Die erste wird durch 24 äquivalente Terme gebildet und kann durch den Feynmangraphen



dargestellt werden. Alle anderen Klassen faktorisieren entweder mit Beiträgen zur Vakuumamplitude oder in nicht-zusammenhängenden Feynmangraphen niedrigerer Ordnung mit externen Anschlüssen. Diese dürfen in der hier durchgeführten Entwicklung wieder nicht berücksichtigt werden.

Die Korrelationsfunktion des einzigen berücksichtigten Beitrags lautet somit:

$$\langle u_{\parallel}^4 \rangle_1 = -24 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} Q_{\alpha} Q_{\beta} Q_{\gamma} Q_{\delta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} u_{\delta} \rangle_1 \quad (6.63)$$

mit

$$\begin{aligned} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} u_{\delta} \rangle_1 &= \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) h_{\gamma}(\lambda_3) h_{\delta}(\lambda_4) V(-\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4) \\ &\times \int_0^{\beta} d\tau_1 \mathcal{G}_0(\lambda_1, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_3, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_4, -\tau_1) \end{aligned} \quad (6.64)$$

Der sich nach Durchführen der Integration ergebende Ausdruck für den Temperaturfaktor soll aufgrund seiner Länge wieder nicht angegeben werden. Sein Verlauf bei hohen Temperaturen folgt einer  $T^3$ -Abhängigkeit:

$$\begin{aligned} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} u_{\delta} \rangle_1 &= 2 \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) h_{\gamma}(\lambda_3) h_{\delta}(\lambda_4) V(-\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4) \\ &\times \frac{(2k_B T)^3}{\hbar \omega_{\lambda_1} \hbar \omega_{\lambda_2} \hbar \omega_{\lambda_3} \hbar \omega_{\lambda_4}} \end{aligned} \quad (6.65)$$

Im Tieftemperaturfall strebt er gegen den konstanten Wert:

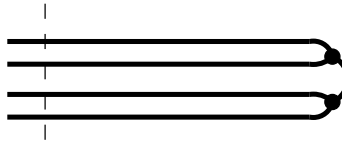
$$\begin{aligned} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} u_{\delta} \rangle_1 &= 2 \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) h_{\gamma}(\lambda_3) h_{\delta}(\lambda_4) V(-\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4) \\ &\times \frac{1}{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2} + \omega_{\lambda_3} + \omega_{\lambda_4})} \end{aligned} \quad (6.66)$$

Der zweite Beitrag mit vier externen Anschlüssen besitzt zwei Vertices dritter Ordnung:

$$\langle u_{\parallel}^4 \rangle_2 = \frac{1}{2} \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \langle T_{\tau} u_{\parallel}^4 \tilde{V}_3(\tau_1) \tilde{V}_3(\tau_2) \rangle_0 \quad (6.67)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} f(\lambda_1) f(\lambda_2) f(\lambda_3) f(\lambda_4) \\ &\times \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \langle T_{\tau} [\tilde{A}_{\lambda_1}(0) \tilde{A}_{\lambda_2}(0) \tilde{A}_{\lambda_3}(0) \tilde{A}_{\lambda_4}(0) \tilde{V}_3(\tau_1) \tilde{V}_3(\tau_2)] \rangle_0 \end{aligned} \quad (6.68)$$

Auch hier wird wieder nur der durch einen zusammenhängenden Feynmangraphen repräsentierte Term berücksichtigt, dessen Feynmandiagramm die Form



annimmt. Der dazugehörige Term besteht aus 216 äquivalenten Beiträgen, so dass sich für seine dazugehörige Korrelationsfunktion

$$\langle u_{\parallel}^4 \rangle_2 = 216 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} Q_{\alpha} Q_{\beta} Q_{\gamma} Q_{\delta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} u_{\delta} \rangle_2 \quad (6.69)$$

mit

$$\begin{aligned} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} u_{\delta} \rangle_2 = & \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_5} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) h_{\gamma}(\lambda_3) h_{\delta}(\lambda_4) V(-\lambda_1 - \lambda_2 \lambda_5) V(-\lambda_3 - \lambda_4 - \lambda_5) \\ & \times \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \mathcal{G}_0(\lambda_1, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_3, -\tau_2) \mathcal{G}_0(\lambda_4, -\tau_2) \mathcal{G}_0(\lambda_5, \tau_1 - \tau_2) \end{aligned} \quad (6.70)$$

ergibt. Das Verhalten des wiederum längeren Temperaturfaktors im Hoch- bzw. Tieftemperaturregime ist wie folgt gegeben: Für  $T \rightarrow \infty$  erhält man ebenfalls eine kubische  $T$ -Abhängigkeit

$$\begin{aligned} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} u_{\delta} \rangle_2 = & 2 \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_5} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) h_{\gamma}(\lambda_3) h_{\delta}(\lambda_4) V(-\lambda_1 - \lambda_2 \lambda_5) V(-\lambda_3 - \lambda_4 - \lambda_5) \\ & \times \frac{(2k_{\text{B}}T)^3}{\hbar\omega_{\lambda_1} \hbar\omega_{\lambda_2} \hbar\omega_{\lambda_3} \hbar\omega_{\lambda_4} \hbar\omega_{\lambda_5}}, \end{aligned} \quad (6.71)$$

während für  $T \rightarrow 0$  ein konstanter Wert angestrebt wird:

$$\begin{aligned} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} u_{\delta} \rangle_2 = & 2 \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_5} h_{\alpha}(\lambda_1) h_{\beta}(\lambda_2) h_{\gamma}(\lambda_3) h_{\delta}(\lambda_4) V(-\lambda_1 - \lambda_2 \lambda_5) V(-\lambda_3 - \lambda_4 - \lambda_5) \\ & \times \frac{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2} + \omega_{\lambda_3} + \omega_{\lambda_4} + \omega_{\lambda_5})}{\hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2} + \omega_{\lambda_3} + \omega_{\lambda_4}) \hbar(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2} + \omega_{\lambda_5}) \hbar(\omega_{\lambda_3} + \omega_{\lambda_4} + \omega_{\lambda_5})} \end{aligned} \quad (6.72)$$

### 6.1.5 Beiträge zum Debye-Waller-Exponenten

Damit können die beitragenden Terme zum Debye-Waller-Exponenten angegeben werden. Fasst man die Faktoren, die sich durch äquivalente Feynmandiagramme jedes einzelnen Beitrags ergeben, mit den Vorfaktoren der Entwicklung der Exponentialfunktion in (6.17) zusammen, ergibt sich:

Die harmonische Korrelation  $\frac{1}{2} \langle u_{\parallel}^2 \rangle_0$  erzeugt den Beitrag

$$M_0(\kappa) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha} Q_{\beta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_0 \quad (6.73)$$

mit der darin auftretenden Mehrfach-Korrelationsfunktion (6.24).

Die Korrelation  $-i\langle u_{\parallel} \rangle_1$  wird durch die Anharmonizität  $V_3$  bestimmt und erzeugt den Beitrag

$$M(\kappa) = i \cdot 3 \sum_{\alpha} Q_{\alpha} \langle u_{\alpha} \rangle_1 \quad (6.74)$$

mit der darin auftretenden Korrelationsfunktion (6.36).

Die Korrelation  $i\frac{1}{6}\langle u_{\parallel}^3 \rangle_1$  wird ebenfalls durch  $V_3$  bestimmt und erzeugt den Beitrag

$$M(\kappa) = -i \cdot \sum_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha} Q_{\beta} Q_{\gamma} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} \rangle_1 \quad (6.75)$$

mit der darin auftretenden Mehrfach-Korrelationsfunktion (6.41).

Die Korrelation  $\frac{1}{2}\langle u_{\parallel}^2 \rangle_1$  wird durch  $V_4$  bestimmt und erzeugt den Beitrag

$$M(\kappa) = -6 \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha} Q_{\beta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_1 \quad (6.76)$$

mit der darin auftretenden Mehrfach-Korrelationsfunktion (6.48).

Die Korrelation  $\frac{1}{2}\langle u_{\parallel}^2 \rangle_2$  wird durch  $V_3^2$  bestimmt und erzeugt den Beitrag

$$M(\kappa) = 18 \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha} Q_{\beta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} \rangle_2 \quad (6.77)$$

mit der darin auftretenden Mehrfach-Korrelationsfunktion (6.54).

Die Korrelation  $-\frac{1}{24}\langle u_{\parallel}^4 \rangle_1$  wird wiederum durch  $V_4$  bestimmt und erzeugt den Beitrag

$$M(\kappa) = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} Q_{\alpha} Q_{\beta} Q_{\gamma} Q_{\delta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} u_{\delta} \rangle_1 \quad (6.78)$$

mit der darin auftretenden Mehrfach-Korrelationsfunktion (6.64).

Die Korrelation  $-\frac{1}{24}\langle u_{\parallel}^4 \rangle_2$  schließlich wird durch  $V_3^2$  bestimmt und erzeugt den Beitrag

$$M(\kappa) = -9 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} Q_{\alpha} Q_{\beta} Q_{\gamma} Q_{\delta} \langle u_{\alpha} u_{\beta} u_{\gamma} u_{\delta} \rangle_2 \quad (6.79)$$

mit der darin auftretenden Mehrfach-Korrelationsfunktion (6.70).

## 6.2 Numerische Auswertung der Korrelationsfunktionen

Zur Berechnung der im vorigen Abschnitt hergeleiteten Korrelationsfunktionen werden neben den harmonischen Eigenfrequenzen- und vektoren, die in Kapitel 3 behandelt wurden, die Kopplungskoeffizienten  $V(\lambda_1 \dots)$  benötigt. Diese beruhen nach (1.98) auf den anharmonischen Kopplungstensoren, die durch das in Kapitel 4 vorgestellte Verfahren an jedem beliebigen Ort des reziproken Raums zugänglich sind und im vorigen Kapitel einem eingehenden Test unterzogen wurden.

Die einzelnen Beträge, die in den Debye-Waller-Exponenten eingehen, bestehen aus Korrelationsfunktionen über Potenzen des Produktes  $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}$ . Der Vektor  $\mathbf{Q}$  ist Element des reziproken Raums, der durch die Basisvektoren (1.9) aufgespannt wird, und damit abhängig von der Gitterkonstante  $a$ . Diese ist in der anharmonischen Theorie eine temperaturabhängige Größe gemäß (5.23) und wurde ebenfalls im vorigen Kapitel berechnet. Wählt man im Experiment bzw. in den Rechnungen einen fest vorgegebenen Vektor  $(Q_x, Q_y, Q_z)$  des reziproken Raums in der Einheit  $[2\pi/a(T)]$  als Impulsübertragsvektor, so wird dieser seinerseits temperaturabhängig, was in den Rechnungen ebenfalls berücksichtigt werden muss.

Im Folgenden wird auf die Vorgehensweise bei der Berechnung der einzelnen Beiträge zum Debye-Waller-Exponenten eingegangen. Berücksichtigung können dabei nur jene Terme finden, die mit Hilfe der kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten bestimmbar sind. Neben dem harmonischen Beitrag können also nur solche berechnet werden, die in Störungstheorie erster Ordnung durch  $V_3$  und in Störungstheorie zweiter Ordnung durch  $V_3^2$  gegeben sind. Terme, in die  $V_4$  eingeht, sind mangels quartischer Kraftkonstanten bereits nicht mehr ermittelbar.

### 6.2.1 Der harmonische Beitrag

In den harmonischen Beitrag gehen lediglich die harmonischen Eigenwerte und -vektoren, nicht jedoch die kubischen Kraftkonstanten ein. Die Korrelationsfunktion (6.24) erfordert eine Summation über die komplette erste Brillouin-Zone und damit auch die Kenntnis der dazugehörigen harmonischen Daten. Zu diesem Zweck wurden diese wie schon bei der Berechnung der Grüneisen-Konstanten auf einer  $16 \times 16 \times 16$ -Mesh berechnet und entsprechend aufsummiert.

### 6.2.2 Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\lambda)$

Der erste Term der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda)$  ist durch (6.36) gegeben und wird durch  $V_3$  bestimmt. Durch die dynamische Matrix (1.101) geht gemäß (1.98) eine Bornsche Deltafunktion in den Kopplungskoeffizienten  $V(-\lambda_1 \lambda_2 - \lambda_2)$  ein und liefert die Bedingung  $-\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_2 = \mathbf{0}$  für die auftretenden  $\mathbf{q}$ -Vektoren, also  $\mathbf{q}_1 = \mathbf{0}$ . Dadurch reduziert sich die auftretende Doppel- zu einer Einfach-Summation:

$$\langle u_\alpha \rangle_1 = 2 \sum_{j_1=4}^{3s} \frac{h_\alpha(\mathbf{0}j_1)}{\hbar\omega(\mathbf{0}j_1)} \sum_{\mathbf{q}_2j_2} V(\mathbf{0}j_1 \mathbf{q}_2j_2 - \mathbf{q}_2j_2) (2n(\mathbf{q}_2j_2) + 1) \quad (6.80)$$

Dass die Kopplung der akustischen Moden am  $\Gamma$ -Punkt verschwindet, wird numerisch grundsätzlich bestätigt. Dennoch sind vor allem bei Berechnungen zur Zinkblende-Struk-

tur Divergenzen durch die verschwindenden Eigenfrequenzen der langwelligen akustischen Moden in Kombination mit numerisch unumgänglichen Ungenauigkeiten bei den kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten trotz aufgeprägter Translationsinvarianz möglich. Durch die Beschränkung der obigen Summation auf die optischen Zweige wird dieses Problem umgangen.

Wie bereits bei der Analyse des zugehörigen Feynmandiagramms vorhergesagt, verschwindet die Korrelation  $\langle u_\alpha \rangle_1$  numerisch. Grund hierfür sind die Symmetrieeigenschaften der Eigenfrequenzen- und vektoren einerseits, sowie die der Kopplungstensor der zugrundeliegenden Diamant- und Zinkblende-Struktur andererseits. Daher werden diese Beiträge im Folgenden nicht mehr berücksichtigt.

Der zweite Term der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda)$  ist durch (6.41) gegeben und beinhaltet ebenfalls eine durch  $V_3$  bestimmte Anharmonizität. Der Kopplungskoeffizient  $V(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)$  liefert wieder eine Bedingungen für die  $\mathbf{q}$ -Vektoren ( $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = \mathbf{0}$ ) und reduziert somit die Dreifach- auf eine Doppelsummation:

$$\begin{aligned} \langle u_\alpha u_\beta u_\gamma \rangle_1 = & \sum_{\substack{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3 \\ j_1 j_2 j_3}} h_\alpha(-\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3 j_1) h_\beta(\mathbf{q}_2 j_2) h_\gamma(\mathbf{q}_3 j_3) V^*(-\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3 j_1 \mathbf{q}_2 j_2 \mathbf{q}_3 j_3) \\ & \times n_T(-\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3 j_1, \mathbf{q}_2 j_2, \mathbf{q}_3 j_3) \end{aligned} \quad (6.81)$$

Der Temperaturfaktor  $n_T$ , sowie seine Hoch- bzw. Tieftemperaturnäherungen wurden im vorigen Abschnitt angegeben. Die durchzuführende Summation über zwei unabhängige  $\mathbf{q}$ -Vektoren erhöht den Berechnungsaufwand im Vergleich zum harmonischen Beitrag erheblich, sodass die Rasterung der Brillouin-Zone auf eine  $(8 \times 8 \times 8)^2$ -Mesh reduziert werden musste.

### 6.2.3 Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\lambda^2)$

Die Terme der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  werden durch  $V_3^2$  bestimmt. Im Term (6.55) liefern die beiden Kopplungskoeffizienten die Bedingungen  $-\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4 = \mathbf{0}$  und  $-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_3 - \mathbf{q}_4 = \mathbf{0}$  und reduzieren die auftretende Vierfach-Summe in eine über zwei unabhängige  $\mathbf{q}$ -Vektoren. Zusammen mit der Vertauschbarkeit der Argumente von  $V(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)$  und der Eigenschaft  $V(-\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3) = V^*(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)$  ergibt sich schließlich:

$$\begin{aligned} \langle u_\alpha u_\beta \rangle'_2 = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \\ j_1 j_2 j_3 j_4}} h_\alpha(\mathbf{q}_1 j_1) h_\beta(-\mathbf{q}_1 j_2) V(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 j_4 \mathbf{q}_1 j_2 \mathbf{q}_2 j_3) V^*(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 j_4 \mathbf{q}_1 j_1 \mathbf{q}_2 j_3) \\ & \times n'_T(\mathbf{q}_1 j_1, -\mathbf{q}_1 j_2, \mathbf{q}_2 j_3, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 j_4) \end{aligned} \quad (6.82)$$

Der Besetzungsfaktor  $n'_T$  wurde für den Hoch- bzw. Tieftemperaturfall im vorigen Abschnitt angegeben.

Der dazu verwandte Term (6.56) liefert die beiden Bedingungen  $\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4 - \mathbf{q}_4 = \mathbf{0}$  und  $-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3 = \mathbf{0}$ , die auf die Korrelation

$$\begin{aligned} \langle u_\alpha u_\beta \rangle_2'' &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \\ j_1 j_2 j_3 j_4}} h_\alpha(\mathbf{q}_1 j_2) h_\beta(-\mathbf{q}_1 j_2) V(\mathbf{0} j_3 \mathbf{q}_2 j_4 - \mathbf{q}_2 j_4) V(\mathbf{0} j_3 \mathbf{q}_1 j_2 - \mathbf{q}_1 j_1) \\ &\quad \times n_T''(\mathbf{q}_1 j_1, -\mathbf{q}_1 j_2, \mathbf{0} j_3, \mathbf{q}_2 j_4) \end{aligned} \quad (6.83)$$

führen. Durch die am  $\Gamma$ -Punkt verschwindende Kopplung der akustischen Zweige kann die Summation über den Zweigindex  $j_3$  wieder auf die optischen Moden beschränkt werden. Der Temperaturfaktor  $n_T''$  wurde ebenfalls im vorigen Kapitel für das Hoch- und Tieftemperaturregime angegeben. Dieser Beitrag verschwindet numerisch aufgrund der Kristallsymmetrie der Diamant- und Zinkblende-Struktur, wie schon bei der Analyse des entsprechenden Feynmangraphen vorhergesagt wurde.

Der letzte berücksichtigte Term ist durch (6.70) gegeben. Die beiden auftretenden Kopplungskoeffizienten liefern  $-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_5 = \mathbf{0}$  und  $-\mathbf{q}_3 - \mathbf{q}_4 - \mathbf{q}_5 = \mathbf{0}$ , wodurch die Fünffach- in eine Dreifachsumme über  $\mathbf{q}$ -Vektoren der ersten Brillouin-Zone vereinfacht wird:

$$\begin{aligned} \langle u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta \rangle_2 &= \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3 \\ j_1 j_2 j_3 j_4 j_5}} h_\alpha(\mathbf{q}_1 j_1) h_\beta(\mathbf{q}_2 j_2) h_\gamma(\mathbf{q}_3 j_3) h_\delta(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3 j_4) \\ &\quad \times V^*(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 j_5 \mathbf{q}_1 j_1 \mathbf{q}_2 j_2) V^*(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3 j_4 \mathbf{q}_3 j_3 \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 j_5) \\ &\quad \times n_T(\mathbf{q}_1 j_1, \mathbf{q}_2 j_2, \mathbf{q}_3 j_3, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3 j_4, \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 j_5) \end{aligned} \quad (6.84)$$

Dies reduziert den Rechenaufwand zwar erheblich, dennoch war eine weitere Verkleinerung der verwendeten Mesh auf  $(6 \times 6 \times 6)^3$  aufgrund begrenzter Systemressourcen erforderlich.

Alle auftretenden Größen sind periodisch mit dem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  und können bei  $\mathbf{q}$ -Vektoren, die außerhalb der ersten Brillouin-Zone liegen, durch die Verschiebung  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} + \mathbf{G}$  wieder dorthin zurückgefaltet werden. Dadurch ist es möglich, sich bei den numerischen Rechnungen auf Größen, die auf einer Mesh der ersten Brillouinzone berechnet wurden, zu beschränken. Die ebenfalls benötigten Größen, die von  $\mathbf{q}$ -Vektoren außerhalb der Brillouin-Zone abhängen, können dann leicht zu den bereits ermittelten in Beziehung gesetzt werden. Diese Vereinfachung ist Grundvoraussetzung für die Durchführbarkeit der Rechnungen, da der numerische Aufwand ansonsten leicht jeden vernünftigen Rahmen sprengen würde.

Hier zeigte sich, dass die mit dem Programm `abinit` erzeugten Eigenvektoren bei den Berechnungen der Kopplungskoeffizienten bessere Eigenschaften aufwiesen. Das durch sie erzeugte „numerische Rauschen“ bei Termen, die analytisch eigentlich ver-

schwinden müssen, lag um mehrere Größenordnungen unter dem, das durch die `pwsf`-Eigenvektoren generiert wurde. Daher wurden die im Weiteren präsentierten Ergebnisse mit `abinit` erzeugt.

Durch den Einsatz äquidistanter Netze im reziproken Raum stößt man auf Probleme, wenn die Nenner in den Besetzungszahlen, die bisweilen aus Eigenfrequenzdifferenzen bestehen, verschwinden und so schließlich zu Singularitäten führen. Diese Schwierigkeiten werden durch die Verwendung von analytischen Grenzformeln der Form

$$\frac{n_{\lambda_i} - n_{\lambda_j}}{\omega_{\lambda_i} - \omega_{\lambda_j}} = -\beta \hbar n_{\lambda_i} (n_{\lambda_i} + 1) \quad \text{für} \quad \omega_{\lambda_j} \rightarrow \omega_{\lambda_i} \quad (6.85)$$

umgangen.

## 6.2.4 Ergebnisse

Im Folgenden werden die numerischen Ergebnisse zu den einzelnen Beiträgen des Debye-Waller-Exponenten  $M(\kappa)$  für die Materialien Si, Ge und GaAs präsentiert. Zudem werden die entsprechenden Realteile der DWE, die für die temperaturbedingte Abnahme der Streuintensitäten verantwortlich sind, mit experimentellen Daten verglichen.

### Si

In Abbildung 6.1 (a) ist der harmonische Beitrag zum Debye-Waller-Faktor (6.73) für Si dargestellt. Als Impulsübertragsvektor wurde  $\mathbf{Q} = (7, 7, 7)$  in der temperaturabhängigen Einheit  $[2\pi/a(T)]$  gewählt. Auf eine  $\mathbf{Q}$ -unabhängige Beschreibung auf Basis der mittleren quadratischen Auslenkungen (6.31) wurde verzichtet, da sich die anharmonischen Beiträge nicht in gleicher Weise behandeln lassen.

Für hohe Temperaturen nähert sich der durch den quantenmechanischen Temperaturfaktor bestimmte Verlauf asymptotisch dem Limes (6.26) an, für tiefe erreicht er entsprechend den Wert des Tieftemperatur-Limes (6.28). Im betrachteten Temperaturbereich von 0 bis 650 K übt der quantenmechanische Nullpunkteffekt einen nicht vernachlässigbaren Einfluss aus und erreicht mit einem Wert von 0.24 etwa 19 % vom hier betrachteten Maximalwert von 1.25 bei 650 K. Diese und alle anderen hier angegebenen Werte der Beiträge des Debye-Waller-Exponenten von Si und den anderen betrachteten Materialien sind am Ende des Kapitels in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Durch den symmetriebedingten Wegfall von (6.74) liefert (6.75) den einzigen Beitrag der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda)$  zum Debye-Waller-Exponenten. Er ist rein imaginär und negativ. In Abbildung 6.1 (b) ist dieser Imaginärteil neben dem entsprechenden Hoch- bzw. Tieftemperaturverhalten wiedergegeben. Im Bereich bis 650 K hat sich das quantenmechanische



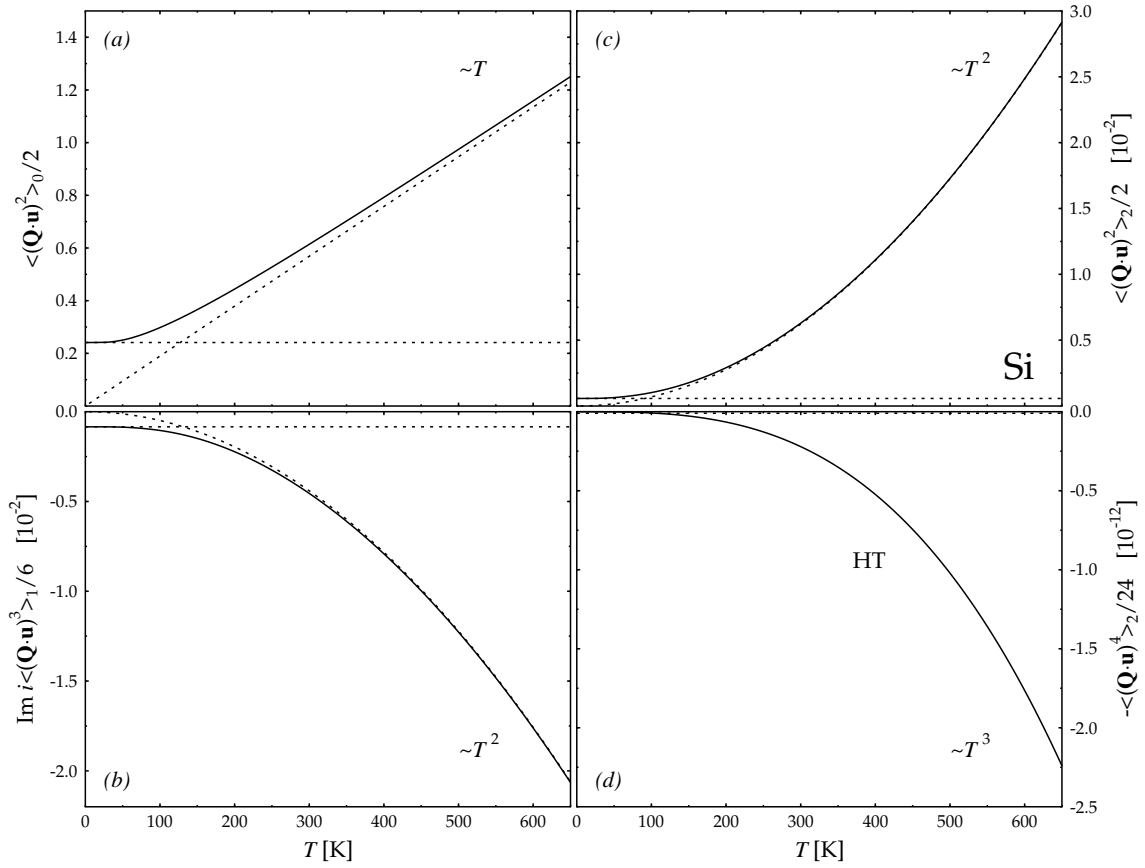


Abbildung 6.1: Beiträge zum Debye-Waller-Exponenten von Si bei einem Impulsübertragsvektor von  $\mathbf{Q} = (7, 7, 7)$  in der Einheit  $[2\pi/a(T)]$ : Harmonisch (a), durch  $\langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle_1$  erzeugter Imaginärteil (b), sowie durch  $\langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_2$  (c) und  $\langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_2$  (d) erzeugt. Die durchgezogenen Linien zeigen das quantenmechanische Ergebnis zusammen mit dem jeweiligen Hoch- bzw. Tieftemperatur-Limes (gepunktete Linien)

Ergebnis dem erwarteten  $T^2$ -Verhalten bereits sehr gut angenähert und erreicht schließlich einen Wert von  $-2.06 \cdot 10^{-2}$ , der etwa zwei Größenordnungen unter dem des harmonischen Beitrags liegt. Der Tieftemperatur-Limes ist weniger ausgeprägt als im harmonischen Fall und liefert mit  $-8.42 \cdot 10^{-4}$  nur noch etwa 4 % des betrachteten Maximalwertes.

Den ersten Beitrag der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  stellt (6.77) dar und wird durch die Korrelationsfunktionen (6.55) und (6.56) bestimmt. Letzterer verschwindet wieder symmetriebedingt. Den quantenmechanischen Verlauf zusammen mit seinen Hoch- und Tieftemperaturverhalten zeigt Abbildung 6.1 (c). Er weist bei höheren Temperaturen schnell die erwartete  $T^2$ -Abhängigkeit auf und nimmt bei  $T = 650$  K den Wert  $2.91 \cdot 10^{-2}$  an. Dieser Wert besitzt damit in etwa dieselben Größenordnung wie der Imaginärteil der vorherigen Korrelationsfunktion. Jedoch ist der Einfluss der Tieftemperaturregimes nicht mehr

so stark ausgeprägt und erreicht mit  $5.76 \cdot 10^{-4}$  nur noch etwa 2 % des Maximalwertes.

Der Beitrag (6.76), der durch  $V_4$  bestimmt ist und daher mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht berechnet werden kann, sollte Werte vergleichbarer Größenordnung liefern.

Den letzten numerisch auswertbaren Term stellt (6.79) dar. Sein Hochtemperaturverhalten wurde in Abbildung 6.1 (d) zusammen mit dem Tieftemperatur-Limes aufgetragen. Auf die Berechnung des exakten quantenmechanischen Verlaufs wurde aufgrund des erheblichen Aufwandes verzichtet. Gerechtfertigt ist diese Vorgehensweise durch den verschwindend geringen Wert des Tieftemperatur-Limes von  $-9.88 \cdot 10^{-15}$ , der nur noch 0.4 % des Hochtemperaturwerts von  $-2.24 \cdot 10^{-12}$  beträgt. Dadurch fällt der exakte Verlauf auch im Tieftemperaturbereich praktisch mit der Hochtemperaturnäherung, die eine  $T^3$ -Abhängigkeit aufweist, zusammen.

Die zugehörigen Werte sind negativ, so dass sie die durch  $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_2$  erzeugte Anharmonizität wieder etwas abschwächen, liegen jedoch im Vergleich um zehn Größenordnungen darunter. Es ist also davon auszugehen, dass das anharmonische Verhalten durch die hier betrachteten Terme praktisch erschöpfend beschrieben wird und alle weiteren durch die Entwicklung erzeugten Beiträge dagegen vernachlässigt werden können. Lediglich der durch die Anharmonizität  $V_4$  bestimmte Beitrag (6.78) dürfte einen vergleichbaren Einfluss wie  $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_2$  auf das Ergebnis ausüben. Es ist jedoch nicht klar, ob er den anharmonischen Effekt weiter verstärkt oder wieder dämpft.

In Abbildung 6.2 ist der Realteil des Debye-Waller-Exponenten, der in Streuexperimenten die temperaturabhängige Dämpfung verursacht, aufgetragen. Das Ergebnis, das durch eine rein harmonische Rechnung unter Vernachlässigung der Gitterausdehnung erzielt wurde, wird sowohl dem harmonischen Beitrag unter Berücksichtigung der Gitterausdehnung, als auch dem durch die Anharmonizität  $V_3^2$  korrigierten Ergebnis gegenübergestellt. Die Anharmonizität  $V_3$  spielt dagegen keine Rolle, da sie lediglich im Imaginärteil des Debye-Waller-Exponenten auftritt.

Hält man den Vektor  $\mathbf{Q}$  im Impulsraum fest, so bewirkt die Gitterausdehnung eine effektive Reduzierung des Impulsübertrags. Dementsprechend verursacht dieser Effekt eine zunehmende Verkleinerung des Debye-Waller-Exponenten im Vergleich zum rein harmonisch berechneten Ergebnis, bei dem die Gitterkonstante prinzipiell unabhängig von der Temperatur ist. Der Einfluss ist jedoch äußerst minimal: Während man am Nullpunkt keine Unterschiede erkennen kann, beläuft sich die Differenz bei  $T = 650$  K auf lediglich 0.6 % zwischen dem harmonischen Beitrag und dem, der unter Berücksichtigung der Gitterausdehnung ermittelt wurde, die Werte von 1.258 bzw. 1.251 annehmen.

Die anharmonischen Beiträge werden durch die Korrelationsfunktion  $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_2$  dominiert und vergrößern daher den Debye-Waller-Exponenten im Vergleich zum harmonischen

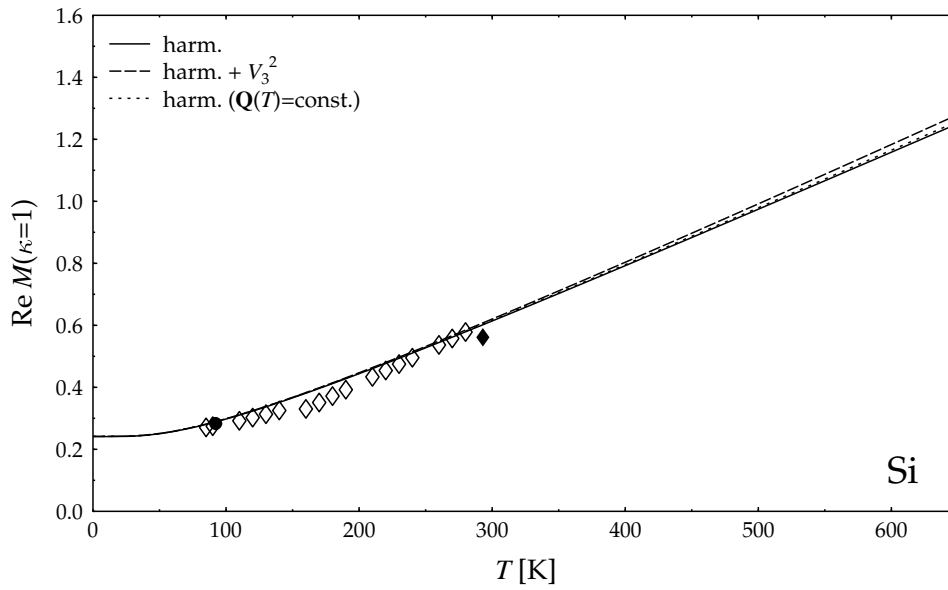


Abbildung 6.2: Der Realteil des Debye-Waller-Exponenten von Si. Berechnet mit Hilfe des harmonischen Beitrags (durchgezogene Linie) und mit Berücksichtigung der Anharmonizität  $V_3^2$  (gestrichelte Linie), sowie rein harmonisch durch Vernachlässigung der Gitterausdehnung (gepunktete Linie). Experimentelle Daten nach [2, 11, 59]

Ergebnis. Sie bilden damit einen der Gitterausdehnung entgegenwirkenden Effekt und überkompensieren diesen, so dass der anharmonische Debye-Waller-Exponent mit einem Wert von 1.280 bei  $T = 650$  K um 1.7 % über dem rein harmonischen Beitrag liegt. Der mit Hilfe der harmonischen, die Gitterausdehnung berücksichtigenden Korrelationsfunktion erzielte Wert wird um 2.3 % übertroffen. Da der anharmonische Effekt also sehr gering ausfällt, wird der Verlauf im Hochtemperatur-Regime hauptsächlich durch die harmonische Korrelationsfunktion bestimmt und ist daher nach wie vor praktisch linear.

Die eingetragenen experimentellen Daten wurden aus Angaben zu den mittleren quadratischen Auslenkungen errechnet und beziehen sich daher auf den harmonischen Beitrag zum Debye-Waller-Exponenten. Durch die insbesondere bei tiefen Temperaturen nur sehr gering ausgeprägten Anharmonizitäten im Vergleich zur Streuung der verfügbaren experimentellen Daten stellt dies jedoch keine Einschränkung dar. Der Wert bei 92 K entstammt einem Röntgenbeugungsversuch [2], der bei Zimmertemperatur basiert auf dem von [11] empfohlenen Wert. Die Messreihe von 85 bis 290 K wurde im Rahmen eines Neutronenstreuexperimentes ermittelt [59]. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den hier berechneten theoretischen Werten.

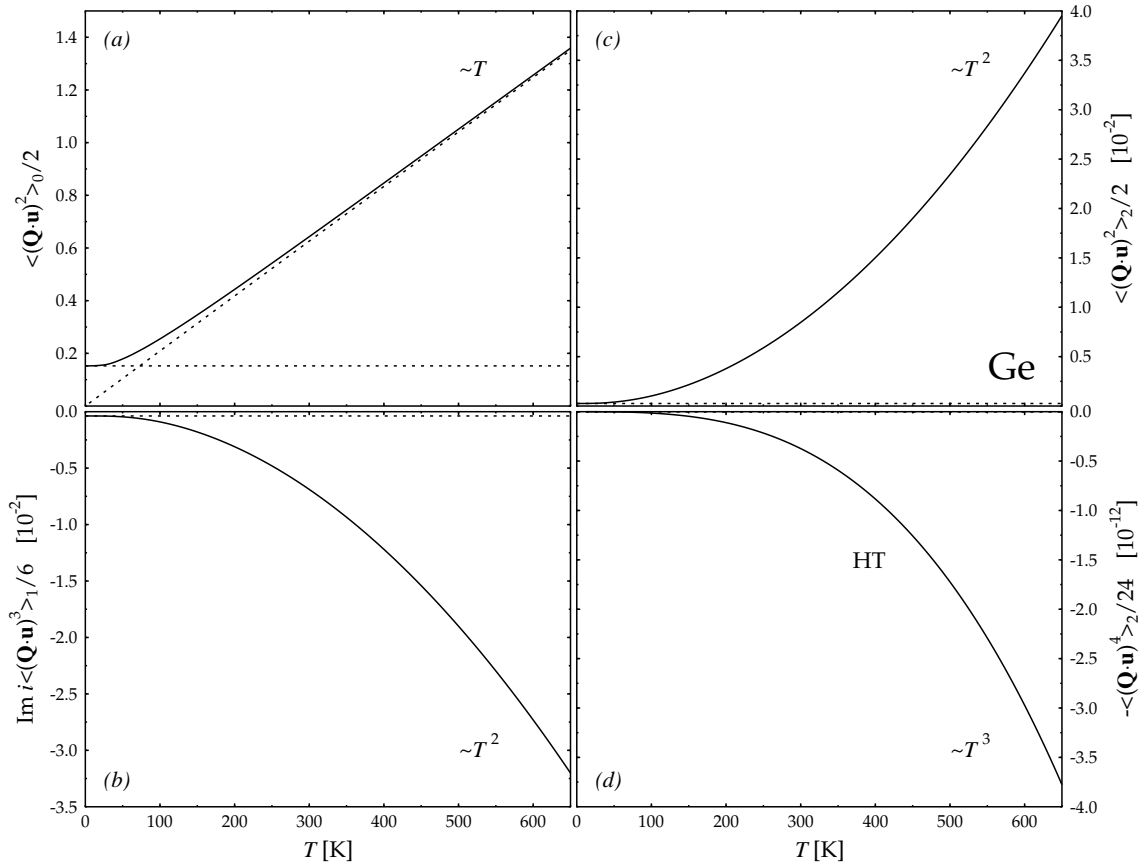


Abbildung 6.3: Wie Abb. 6.1, jedoch Beiträge zum Debye-Waller-Exponenten von Ge

## Ge

Für Ge wurden entsprechende Rechnungen durchgeführt. Es gelten im Wesentlichen die gleichen qualitativen Schlussfolgerungen wie für Si. Die harmonische Korrelationsfunktion weist gemäß Abbildung 6.3 (a) ebenfalls einen linearen Verlauf auf und besitzt einen Nullpunkteffekt von 0.15. Damit ist dieser mit einer Größe von nur 11 % des Maximalwert von 1.36 bei 650 K weniger ausgeprägt als bei Si. Der Maximalwert liegt bei Ge allerdings höher, so dass insgesamt eine stärkere Debye-Waller-Dämpfung des Streusignals zu erwarten ist.

Der durch  $\langle u_{\parallel}^3 \rangle_1$  erzeugte Beitrag weist ebenfalls eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur auf, wie der Abbildung 6.3 (b) zu entnehmen ist, und ist wie bei Si negativ. Der Nullpunkteffekt beträgt mit  $-3.78 \cdot 10^{-4}$  etwa 1.2 % des Maximalwerts von  $3.20 \cdot 10^{-2}$ . Im Vergleich zu Si liegt dieser Maximalwert um etwa 50 % höher, die Anharmonizität ist bei Ge also stärker ausgeprägt.

Bestätigung findet diese Beobachtung bei dem durch die Korrelationsfunktion  $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_2$

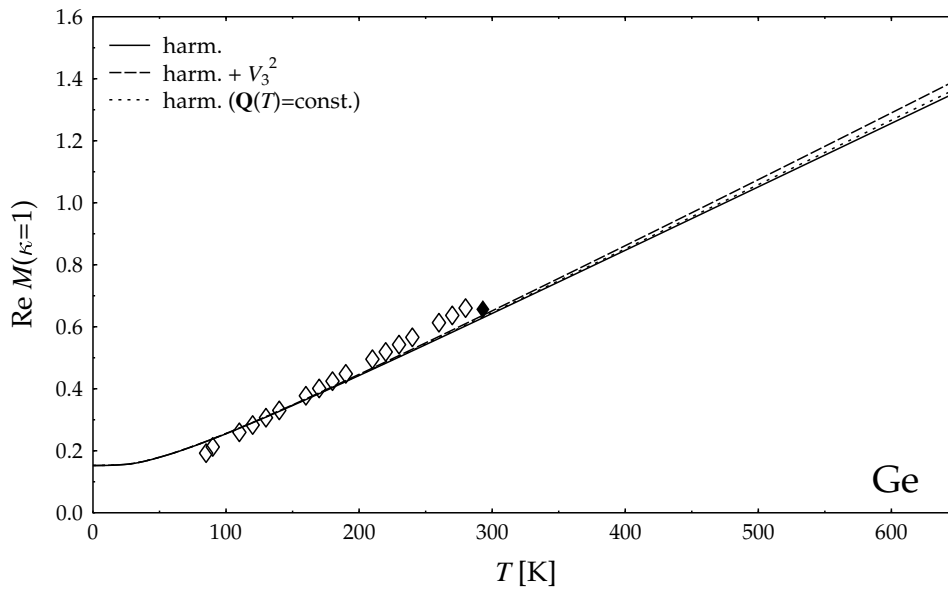


Abbildung 6.4: Wie Abb. 6.2, jedoch Realteil des Debye-Waller-Exponenten von Ge. Experimentelle Daten nach [11, 59]

erzeugten Beitrag (s. Abb 6.3 (c)). Der Maximalwert bei 650 K liegt bei Ge mit  $3.95 \cdot 10^{-2}$  wiederum um etwa 36 % über dem von Si. Der Nullpunktseffekt ist mit  $2.57 \cdot 10^{-4}$  aber ebenfalls wieder weniger ausgeprägt und erreicht nur etwa 0.6 % des Maximalwertes.

Bei der  $\langle u_{\parallel}^4 \rangle_2$ -Korrelation bietet sich das gleiche Bild (s. Abb. 6.3 (d)): Der Restwert am Temperaturnullpunkt ist mit  $-3.04 \cdot 10^{-15}$  im Vergleich zum Maximalwert von  $-3.77 \cdot 10^{-12}$  verschwindend gering. Daher wurde auch in diesem Fall auf die Berechnung des quantenmechanisch exakten Temperaturfaktors verzichtet und zur Reduzierung des numerischen Aufwands lediglich der Hochtemperaturfall verwendet.

Der Debye-Waller-Exponent in Abbildung 6.4 weist auch bei Ge einen im Wesentlichen linearen Verlauf auf, auch wenn der anharmonische Einfluss größer als bei Si ist: Das anharmonische Resultat (1.398) übertrifft hier das harmonische (1.359) um 2.9 %.

Die aufgetragenen experimentellen Daten wurden wieder aus Angaben zur mittleren quadratischen Auslenkung ermittelt. Die Messreihe im Bereich von 85 bis 290 K entstammt einem Neutronenstreuexperiment [59] und deutet auf einen steileren Verlauf des Debye-Waller-Exponenten im Vergleich zum theoretischen Ergebnis hin. Durch den von [11] empfohlenen Messpunkt bei Zimmertemperatur wird dieser Umstand jedoch wieder etwas relativiert. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist daher als zufriedenstellend zu beurteilen.

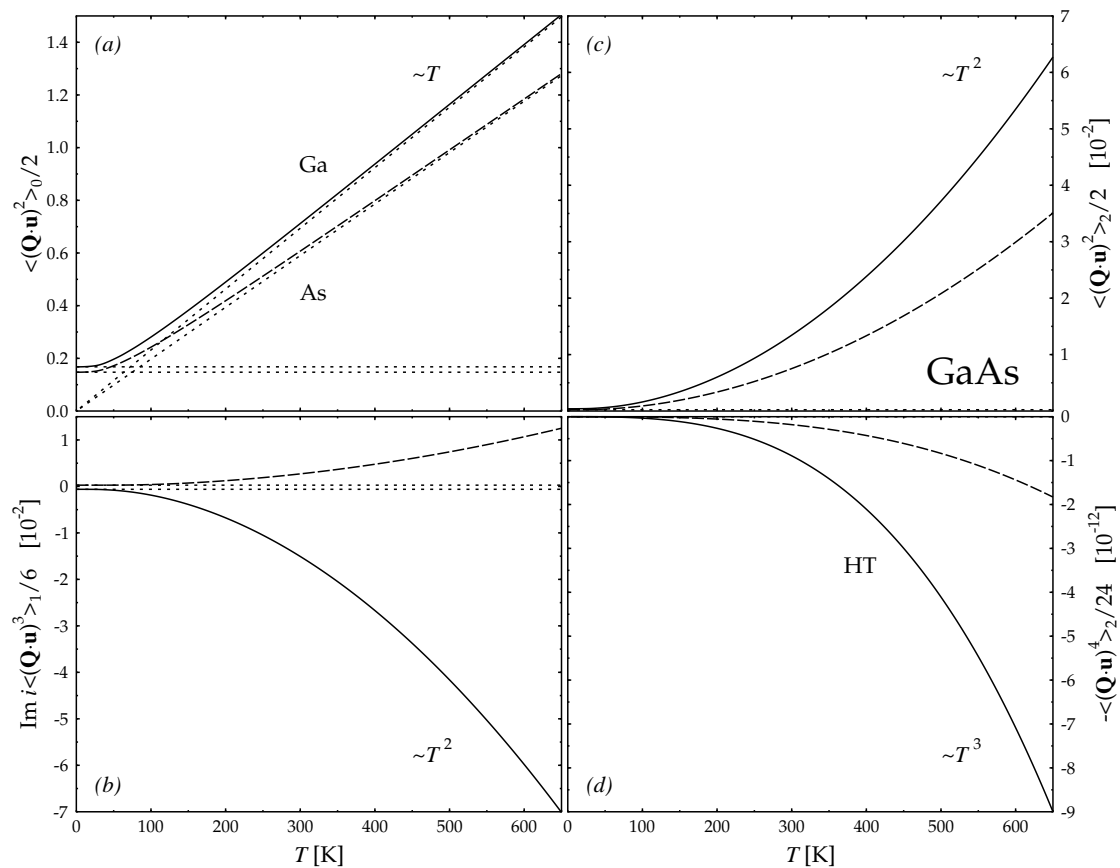


Abbildung 6.5: Wie Abb. 6.1, jedoch Beiträge zum Debye-Waller-Exponenten von GaAs. Verläufe für Ga (durchgezogene Linien) und As (gestrichelte Linien), sowie die Hoch- bzw. Tieftemperaturfälle (gepunktete Linien)

## GaAs

Bei GaAs sind die beiden Untergitter nicht mehr äquivalent, so dass die entsprechenden Atomsorten gesondert betrachtet werden müssen. Im Wesentlichen ergeben sich jedoch auch hier die gleichen qualitativen Aussagen, wie sie bereits bei Si und Ge getroffen werden konnten.

Die in Abbildung 6.5 (a) dargestellten harmonischen Korrelationsfunktionen weisen sowohl für Ga als auch für As einen linearen Verlauf im Hochtemperaturbereich auf, wobei erstere eine größere Steigung besitzt. Bei 650 K erreicht die Korrelationsfunktion für Ga folglich einen Wert von 1.50, die für As lediglich 1.28. Damit wird die Dämpfung der Streuintensität bei Ga größer sein als die von Ge, während die Dämpfung bei As zwischen der von Ge und Si liegen sein sollte. Die Werte am Temperaturnullpunkt betragen 0.17 bzw. 0.15 und erreichen damit etwa 11 % bzw. 12 % der jeweiligen Maximalwerte.

Die durch  $V_3$  bestimmten anharmonischen Korrelationsfunktionen werden in Abbil-

dung 6.5 (b) dargestellt. Beide weisen eine quadratische Temperaturabhängigkeit auf, besitzen jedoch unterschiedliche Vorzeichen. Für das erste Untergitter sind die Werte in Übereinstimmung mit den Berechnungen bei Si und Ge, die ebenfalls mit  $\kappa = 1$  durchgeführt wurden, negativ. Im Falle der Atomsorte As, die dagegen auf dem Untergitter  $\kappa = 2$  sitzt, wird die Korrelationsfunktion positiv. Bei 650 K besitzt sie einen Wert von  $1.25 \cdot 10^{-2}$  und ist damit vom Betrag her um 40 % niedriger als der entsprechende Wert von Si. Ga dagegen weist einen im Vergleich zu Ge fast doppelt so großen Maximalwert von  $-7.01 \cdot 10^{-2}$  auf. Der Nullpunktseffekt besitzt im Falle von Ga einen Wert von  $-6.21 \cdot 10^{-4}$ , bei As  $2.70 \cdot 10^{-4}$ , was 0.8 % bzw. 2.1 % der zugehörigen Maximalwerte entspricht.

Die durch  $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_2$  erzeugten Beiträge in Abbildung 6.5 (c) sind dagegen wieder beide positiv und besitzen ein  $T^2$ -Abhängigkeit im Hochtemperatur-Regime. Die Werte bei  $T = 650$  K betragen  $6.27 \cdot 10^{-2}$  und  $3.51 \cdot 10^{-2}$  für Ga bzw. As, die bei  $T = 0$  K erreichen mit  $3.97 \cdot 10^{-4}$  und  $2.26 \cdot 10^{-4}$  nur etwa 0.6 % der jeweiligen Maximalwerte. Der Nullpunktseffekt bei GaAs ist damit in etwa so ausgeprägt wie bei Ge. Der Maximalwert von Ga übertrifft dagegen den von Ge wieder um mehr als die Hälfte, während sich die Anharmonizität von As zwischen der von Si und Ge einreicht.

Die in Abbildung 6.5 (d) aufgetragenen  $\langle u_{\parallel}^4 \rangle_2$ -Beiträge sind in Übereinstimmung mit Si und Ge negativ. Die Maximalwerte betragen für Ga bzw. As  $-9.00 \cdot 10^{-12}$  und  $-1.83 \cdot 10^{-12}$ , während der Nullpunktseffekt ebenfalls verschwinden gering ist: Mit  $-6.27 \cdot 10^{-15}$  und  $-2.01 \cdot 10^{-15}$  erreichen sie gerade einmal etwa 0.1 % der Maximalwerte. Auf eine exakte Berechnung des Temperaturfaktors wurde daher auch hier verzichtet, so dass ausschließlich der Hochtemperaturfall Verwendung fand.

Die Realteile der Debye-Waller-Exponenten sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Durch den im Vergleich geringen Einfluss der Anharmonizitäten weisen sie ebenfalls einen im Wesentlichen linearen Verlauf und erreichen bei 650 K im harmonischen Fall 1.505 (Ga) bzw. 1.281 (As). Die um die Anharmonizität  $V_3^2$  korrigierten Werte liegen mit 1.568 und 1.316 um 4.2 % bzw. 2.7 % darüber. Damit bestätigt sich die bereits geäußerte Vermutung: Die Debye-Waller-Dämpfung von Ga übertrifft die der übrigen Materialien, während sich die von As über der von Si und unter der von Ge einreicht. Gleiches gilt für den Einfluss der Anharmonizitäten.

Die eingetragenen experimentellen Datenpunkte bei Zimmertemperatur wurden aus Angaben zu den mittleren quadratischen Auslenkungen aus einem Röntgenstreuexperiment [73] errechnet. Der Wert für Ga stimmt hervorragend mit dem theoretischen Ergebnis überein, der für As deutet dagegen auf einen etwas flacheren Verlauf hin. Insbesondere bestätigt das experimentelle Ergebnis jedoch, dass die DWE-Werte für Ga über denen von As liegen.

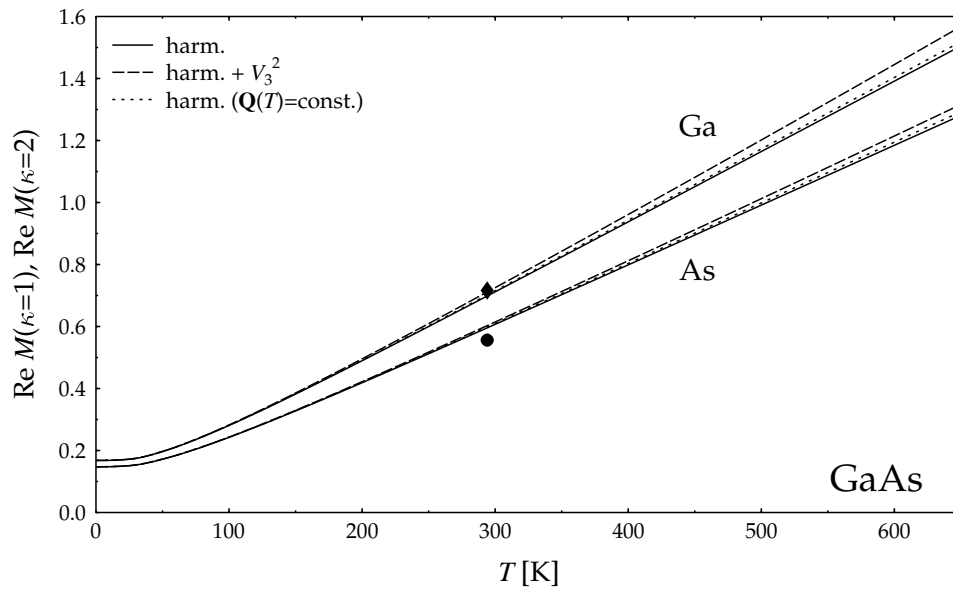


Abbildung 6.6: Wie Abb. 6.2, jedoch Realteile der Debye-Waller-Exponenten von GaAs. Experimentelle Daten nach [73]

Beiträge zum DWE für Hoch- bzw. Tieftemperaturbereich					
Beitrag	$T$	Si	Ge	Ga	As
$\frac{1}{2}\langle u_{\parallel}^2 \rangle_0$	0 K	0.24	0.15	0.17	0.15
	650 K	1.25	1.36	1.50	1.28
$\text{Im } i\frac{1}{6}\langle u_{\parallel}^3 \rangle_1$	0 K	$-8.42 \cdot 10^{-4}$	$-3.78 \cdot 10^{-4}$	$-6.21 \cdot 10^{-4}$	$2.70 \cdot 10^{-4}$
	650 K	$-2.06 \cdot 10^{-2}$	$-3.20 \cdot 10^{-2}$	$-7.01 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$
$\frac{1}{2}\langle u_{\parallel}^2 \rangle_2$	0 K	$5.76 \cdot 10^{-4}$	$2.57 \cdot 10^{-4}$	$3.97 \cdot 10^{-4}$	$2.26 \cdot 10^{-4}$
	650 K	$2.91 \cdot 10^{-2}$	$3.95 \cdot 10^{-2}$	$6.27 \cdot 10^{-2}$	$3.51 \cdot 10^{-2}$
$-\frac{1}{24}\langle u_{\parallel}^4 \rangle_2$	0 K	$-9.88 \cdot 10^{-15}$	$-3.04 \cdot 10^{-15}$	$-6.27 \cdot 10^{-15}$	$-2.01 \cdot 10^{-15}$
	650 K	$-2.24 \cdot 10^{-12}$	$-3.77 \cdot 10^{-12}$	$-9.00 \cdot 10^{-12}$	$-1.83 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 6.1: Die für den Debye-Waller-Exponenten relevanten Beiträge für Si, Ge und GaAs im Hoch- bzw. Tieftemperaturbereich



## Kapitel 7

# Die EXAFS-Kumulanten

In einem EXAFS-Experiment (*extended X-ray absorption fine structure*) wird die Feinstruktur des Röntgen-Absorptionskoeffizienten eines Materials etwas oberhalb einer Röntgen-Absorptionskante in einem Bereich von typischerweise etwa 1000 eV gemessen. Die Feinstruktur existiert auch unmittelbar in der Nähe der Kante und wird im Rahmen von XANES-Experimenten (*X-ray absorption near-edge structure*) untersucht. Deren theoretische Beschreibung gestaltet sich jedoch aufwändiger, da einige Näherungen, die im Rahmen der EXAFS-Theorie angestellt werden können, ihre Gültigkeit verlieren [40]. Auf die XANES soll daher nicht näher eingegangen werden.

Die kontinuierliche Weiterentwicklung der Synchrotron-Strahlungsquellen erlaubt inzwischen die Durchführung von EXAFS-Experimenten mit sehr hoher Präzision. Die Aufnahme und Auswertung des oszillatorischen Anteils des Absorptionsspektrums liefert dabei Informationen über die lokale atomare Anordnung in der unmittelbaren Umgebung der betrachteten absorbierenden Atome. Ein Beispiel für solch eine Messung zeigt Abbildung 7.1 an Hand eines Absorptionsspektrums an der *K*-Kante von Se [20]. Die Beschreibung der Experimente mittels der hier behandelten temperaturabhängigen Kumulanten erlaubt Aussagen über die harmonischen und anharmonischen, statischen und dynamischen Eigenschaften eines Kristalls.

Die Physik der EXAFS basiert auf der kurzreichweitigen Anordnung der Atome eines Festkörpers und stellt damit eine Erweiterung, aber keinen Ersatz für herkömmliche Techniken zur Strukturanalyse wie Beugungs- oder Streuexperimente dar, die auf der langreichweitigen Ordnung eines Festkörpers aufbauen. Zu den Vorteilen der EXAFS zählt, dass man die lokale Struktur der atomaren Umgebung gezielt ausgewählter Atome mit hoher Genauigkeit bestimmen kann.

Im Folgenden soll kurz die Theorie der EXAFS beschrieben werden, die in der Definition der zugehörigen Kumulanten mündet. Für diese sollen sodann explizite Ausdrücke in Abhängigkeit der atomaren Verteilungsfunktionen angegeben und mit *ab-initio*-Me-

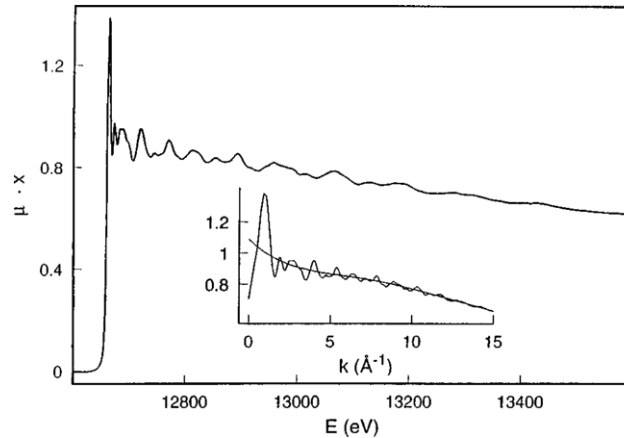


Abbildung 7.1: Beispiel für ein Röntgenabsorptionsspektrum an der  $K$ -Kante von Se im Rahmen eines EXFAS-Experiments [20]

thoden berechnet werden. Für die harmonischen Kumulanten kommt man dabei mit herkömmlicher Dichtefunktional-Störungstheorie aus, während für die anharmonischen Kumulanten wieder die störungstheoretisch ermittelten Kopplungskoeffizienten benötigt werden.

## 7.1 Die EXAFS-Gleichung

Die Feinstruktur des Absorptionskoeffizienten eines Materials etwas oberhalb einer Röntgenabsorptionskante bezeichnet man als EXAFS und tritt nur bei Atomen in kondensierter Materie, nicht aber bei isolierten Atomen auf. Voraussetzung hierfür ist ein Röntgenphoton mit einer Energie, die gerade ausreicht, um ein Elektron aus einer inneren Schale eines Atoms auszulösen. Dabei soll im Folgenden vorausgesetzt werden, dass die gesamte Energie des Photons an genau ein Elektron abgegeben wird und weitere elektronische Anregungen unterbleiben. Der Endzustand dieses Prozesses ist daher als Photoelektron-Loch-Anregung gegeben. Das ausgelöste Photoelektron besitzt eine kinetische Energie, die der Energie  $h\nu$  des Röntgenquants abzüglich der Bindungsenergie  $E_0$  des ursprünglichen, elektronischen Kernzustandes entspricht:

$$\frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0 \quad (7.1)$$

Ist diese kinetische Energie viel größer als die Wechselwirkungsenergie mit der Umgebung ( $\sim 3$  eV), so kann diese Wechselwirkung als Störung eines ansonsten isolierten Atoms aufgefasst werden. Diese Voraussetzung gilt im EXAFS-Regime im Gegensatz zum XANES-Regime, für welches die kinetische Energie vergleichbar mit der Wechselwirkungsenergie wird.

Der Endzustand des Photoelektrons wird in erster Näherung durch jeweils einen Streuprozess an jedem einzelnen Atom in der Nachbarschaft des Zentralatoms modifiziert (*single scattering approximation*), während der ursprüngliche Kernzustand dadurch unbeeinflusst bleibt. Das Photoelektron kann quantenmechanisch als Kugelwelle  $\exp(ikr)/r$  mit der Wellenzahl  $k = 2\pi/\lambda$  und der DE BROGLIE-Wellenlänge  $\lambda = h/p$  aufgefasst werden, welche vom absorbierenden Zentralatom ausgehend auf die umliegenden Nachbaratome an den Orten  $\mathbf{r}_i$  trifft. Dort wird sie mit den Rückstreuamplituden  $T_i(2k)$  reflektiert und wandert wiederum als Kugelwelle  $\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|$  zurück zum Zentralatom. Man erhält somit für die gestreute Welle

$$T_i(2k) \frac{\exp(ikr_i)}{r_i} \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}. \quad (7.2)$$

Die Absorption von Röntgenstrahlen wird quantenmechanisch durch Matrixelemente zwischen Anfangs- und Endzustand bestimmt, welche in diesem Fall die am Zentralatom lokalisierten Kernzustände bzw. die des freien Photoelektrons darstellen. Diese Matrixelemente besitzen nur dort einen endlichen Beitrag, wo die Kernzustände nicht verschwinden, also in der Nähe des absorbierenden Zentralatoms. Die erzeugte Feinstruktur wird daher durch Interferenz der auslaufenden und rückgestreuten Wellen am Ort des Zentralatoms bei  $r = 0$  erzeugt:

$$T_i(2k) \frac{\exp(i2kr_i)}{r_i^2} \quad (7.3)$$

Die dadurch entstehende oszillierende Feinstruktur im Absorptionsspektrum kann im Rahmen der EXAFS-Messungen direkt aufgenommen werden.

In dieser vereinfachten Darstellung wurde das Potential, in dem sich das Photoelektron nach der Absorption bewegt, noch nicht berücksichtigt. Diesem variablen Potential wird durch einen Phasenfaktor  $\exp(\phi_i(k))$  Rechnung getragen.

Darüber hinaus besitzt der angeregte Zustand nur eine endliche Lebensdauer, da das Photoelektron durch Wechselwirkung mit umliegenden Elektronen und Atomen aus seinem Zustand gestreut wird. Zudem wird das durch das Auslösen des Elektrons aus der inneren Schale entstandene Loch bereits nach  $\sim 10^{-15}$  s mit einem weiteren Elektron aus einer äußeren Atomschale aufgefüllt. Beide Vorgänge zerstören letztlich die Kohärenz zwischen ausgehender und rückgestreuter Welle, welche für die Interferenz, auf der die EXAFS beruht, Voraussetzung ist. Dieser Vielkörper-Effekt wird phänomenologisch durch eine mittlere freie Weglänge  $\lambda$  beschrieben, die als Faktor  $\exp(-2r_i/\lambda)$  in die EXAFS-Formel eingeht.

Man erhält schließlich als Ergebnis die *Standard-EXAFS-Formel*:

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) = \sum_i \frac{F_i(k)}{kr_i^2} \text{Im} \left[ \exp(i(2kr_i + \phi_i(k))) \exp\left(-\frac{2r_i}{\lambda}\right) \right] \quad (7.4)$$

Hier wurde die Rückstreuamplitude  $F_i(k)$  eingeführt und die *single scattering approximation* berücksichtigt, nach der die Rückstreueignisse an allen Nachbaratomen additiv zum Gesamteffekt beitragen.

Die Phase hängt also von der Wellenzahl  $k$  des Photoelektrons ab, so dass der oszillatorische Anteil  $\chi(k)$  des Absorptionsspektrums  $\mu(k)$ , der im Rahmen eines EXAFS-Experiments ausgewertet wird, einen direkten Nachweis für den Wellencharakter des Elektrons darstellt.

Durch die Rückstreuamplitude enthält das EXAFS-Signal Informationen über die die Rückstreuung verursachenden Nachbaratome. Darüber hinaus geht in den Phasenfaktor der Abstand der einzelnen Nachbaratome  $r_i$  vom absorbierenden Atom ein. EXAFS lässt daher Aussagen über die Zusammensetzung der Umgebung des Zentralatoms zu.

## 7.2 Einfluss der Gitterdynamik

In der bisherigen Standard-EXAFS-Formel wurde ein wichtiger Einfluss unberücksichtigt gelassen. Jedes System besitzt ein gewisses Maß an Unordnung, das im Wesentlichen auf zwei Ursachen beruht. Einerseits ist das Kristallgitter nicht perfekt und weist einen von der idealen Gitterstruktur abweichenden Aufbau auf. Andererseits führen die Atome des Gitters thermische Schwingungen um ihre Gleichgewichtslagen aus und liefern so einen temperaturabhängigen Beitrag zur Unordnung des Systems. Dieser Beitrag soll in den Formalismus aufgenommen werden.

Dazu wird in der EXAFS-Standardformel (7.4) die Summation über alle Nachbaratome  $i$  in eine über alle Nachbarschalen  $j$  umgewandelt. Diese Schalen sollen jeweils aus  $N_j$  Atomen bestehen, die sich durch einen gemeinsamen mittleren Abstand  $R_j$  vom Zentralatom auszeichnen. Da diese Atome weitgehend unabhängig voneinander ungeordnete thermische Schwingungen um ihre jeweilige Ruhelage ausführen, weisen sie unterschiedliche momentane Abstände zum Zentralatom auf und können durch eine Abstandsverteilung  $\rho_j(r, T)$  beschrieben werden. Die einzelnen Atome liefern daher Beiträge zur Interferenz am Ursprung, die nicht mehr in Phase zueinander sind.

Diese Inkohärenz ist die Ursache für eine Dämpfung des EXAFS-Signals und wird durch den sogenannten *EXAFS-Debye-Waller-Faktor* beschrieben, der als thermische Mittelung über den Phasenfaktor der EXAFS-Formel definiert ist. Mathematisch betrachtet stellt dieser gerade die Fouriertransformierte der Verteilung  $\rho_j(r, T)$  der Zufallsvariable  $r_j$  gemäß

$$\langle e^{2ikr_j} \rangle = \int_0^\infty dr \rho_j(r, T) e^{2ikr} \quad (7.5)$$

und damit ihre charakteristische Funktion dar. Der Erwartungswert kann daher durch

seine Momente  $\langle r_j^n \rangle$  dargestellt werden:

$$\langle e^{2ikr_j} \rangle = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2ik)^n}{n!} \langle r_j^n \rangle \quad (7.6)$$

Alternativ dazu kann seine Auswertung durch die in Abschnitt 1.3.2 vorgestellte Kumulanten-Entwicklung erfolgen:

$$\langle e^{2ikr_j} \rangle = \exp \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2ik)^n}{n!} C_{jn} \right) \quad (7.7)$$

$$= \exp \left( 2ikC_{j1} - 2C_{j2}k^2 - \frac{4i}{3}C_{j3}k^3 + \frac{2}{3}C_{j4}k^4 - \dots \right) \quad (7.8)$$

Die Kumulanten  $C_{jn}$  des Systems sind gemäß (1.140) bis (1.143) mit den Momenten der atomaren Abstandsvariable  $r_j$  durch

$$C_{j1} = \langle r_j \rangle \equiv R_j \quad (7.9)$$

$$C_{j2} = \langle r_j^2 \rangle - \langle r_j \rangle^2 \equiv \sigma_j^2 \quad (7.10)$$

$$C_{j3} = \langle r_j^3 \rangle - 3 \langle r_j^2 \rangle \langle r_j \rangle + 2 \langle r_j \rangle^3 \quad (7.11)$$

$$C_{j4} = \langle r_j^4 \rangle - 4 \langle r_j^3 \rangle \langle r_j \rangle - 3 \langle r_j^2 \rangle^2 + 12 \langle r_j^2 \rangle \langle r_j \rangle^2 - 6 \langle r_j \rangle^4 \quad (7.12)$$

verknüpft. Der Vorteil der Kumulanten-Entwicklung liegt also in einer schnelleren Konvergenz im Vergleich zur Momenten-Entwicklung. So kann der erste Kumulant als Mittelwert der Abstandsverteilung  $\rho_j(r, T)$ , also als mittlerer Abstand der betrachteten Schale vom Zentralatom gedeutet werden, während der zweite Kumulant die Varianz der Verteilung angibt. Im harmonischen Fall nimmt diese Gauß-Form an, so dass alle übrigen Kumulanten  $C_n$  mit  $n > 2$  bereits verschwinden. Im Falle anharmonischer Gitterschwingungen enthalten diese dann Informationen über die Abweichung der Abstandsverteilung von der Gauß-Form.

### 7.3 Das EXAFS-Experiment

Der im Experiment gemessene oszillatorische Anteil  $\chi(k)$  des Absorptionskoeffizienten  $\mu(k)$  basiert nicht auf der *realen* Verteilung  $\rho_j(r, T)$  der Atome einer Schale, da nur der Mittelwert über die EXAFS-Standardformel (7.4) zugänglich ist, in die die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  eingeht:

$$\langle \chi(k) \rangle = \sum_j \frac{N_j F_j(k)}{k} \text{Im} \left[ \left\langle \frac{1}{r_j^2} e^{-2r_j/\lambda} e^{2ikr_j} \right\rangle e^{i\phi_j(k)} \right] \quad (7.13)$$

Der darin auftretende thermische Mittelwert wird über

$$\left\langle \frac{1}{r_j^2} e^{-2r_j/\lambda} e^{2ikr_j} \right\rangle = \int_0^\infty dr P_j(r, \lambda, T) e^{2ikr} = \exp \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2ik)^n}{n!} \tilde{C}_{jn} \right) \quad (7.14)$$

durch die *effektive Verteilung*  $P_j(r, \lambda, T)$  bestimmt, die mit der realen gerade durch  $\lambda$  in der Form

$$P_j(r, \lambda, T) = \frac{\rho_j(r, T)}{r^2} \exp\left(-\frac{2r}{\lambda}\right) \quad (7.15)$$

verknüpft ist, und kann wieder mit Hilfe von Kumulanten parametrisiert werden.

Die Kumulanten  $\tilde{C}_{jn}$  der effektiven Verteilung sind dabei grundsätzlich von denen der realen Verteilung  $C_{jn}$  zu unterscheiden. Man nimmt jedoch für gewöhnlich an, dass die Unterschiede für  $n \geq 2$  vernachlässigbar sind, während sich für die ersten Kumulanten die Beziehung

$$\tilde{C}_{j1} = C_{j1} - \frac{2C_{j2}}{C_{j1}} \left(1 + \frac{C_{j1}}{\lambda}\right) \quad (7.16)$$

ergibt.

Zur Auswertung des Experiments wird der thermische Mittelwert nach Abweichungen  $x_j = r_j - R_j$  der atomaren Position  $r_j$  vom Mittelwert  $R_j$  entwickelt [24]. Man erhält schließlich für die EXAFS-Formel (7.13):

$$\langle \chi(k) \rangle = \sum_j A_j(k) \sin \Psi_j(k) \quad (7.17)$$

mit der Amplitude

$$A_j(k) = \frac{N_j F_j(k)}{k \tilde{C}_{j1}^2} \exp\left(-\frac{2\tilde{C}_{j1}}{\lambda}\right) \exp\left(-2\tilde{C}_{j2}k^2 + \frac{2}{3}\tilde{C}_{j4}k^4\right) \quad (7.18)$$

und der Phase

$$\Psi_j(k) = 2\tilde{C}_{j1}k - \frac{4}{3}\tilde{C}_{j3}k^3 + \phi_j(k). \quad (7.19)$$

In den im Experiment gemessenen oszillatorischen Anteil  $\chi(k)$  des Absorptionskoeffizienten gehen die Beiträge aller Nachbarschalen ein. Die Auswertung geschieht in der Regel mit Hilfe der sogenannten *ratio method*, bei der die Beiträge der Schalen einzeln analysiert werden [20]. Hierzu nimmt man eine Fourier-Transformation von  $\chi(k)$  in den Ortsraum vor, isoliert den Anteil der interessierenden Schale  $j$  und transformiert diesen dann zurück. Durch Messung der Amplitude und Phase bei verschiedenen Temperaturen erhält man dann durch Vergleich mit Referenzmessungen  $A_{j,r}(k)$  und  $\Psi_{j,r}(k)$ :

$$\ln \frac{A_j(k)}{A_{j,r}(k)} = -2\Delta\tilde{C}_{j2}k^2 + \frac{2}{3}\Delta\tilde{C}_{j4}k^4 \quad (7.20)$$

$$\Psi_j(k) - \Psi_{j,r}(k) = 2\Delta\tilde{C}_{j1}k - \frac{4}{3}\Delta\tilde{C}_{j3}k^3 \quad (7.21)$$

In diesen Ausdrücken fallen die Schalenbesetzungszahl  $N_j$ , die Streuamplitude  $F_j(k)$  und die Phasenverschiebung  $\phi_j(k)$  heraus. Die relativen Kumulanten  $\Delta\tilde{C}_{jn} = \tilde{C}_{jn}(T) - \tilde{C}_{jn}(T_r)$  sind als Differenz zwischen dem Mess- und dem Referenzwert bei der Referenztemperatur  $T_r$  gegeben. Im Ausdruck für die Amplitude wurde zudem der erste relative Kumulant gegenüber der freien Weglänge  $\lambda$  vernachlässigt.

Passt man die Messdaten an entsprechende Polynome an, erhält man zusammen mit den Referenzwerten die gewünschten Koeffizienten  $\tilde{C}_1$  bis  $\tilde{C}_4$ . Um die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Werten vergleichen zu können, muss im Falle von  $\tilde{C}_1$  durch Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  zudem auf den Kumulanten  $C_1$  der realen Verteilung umgerechnet werden.

## 7.4 Darstellung der Kumulanten durch Korrelationen der Auslenkungen

Die Kumulanten der Verteilungsfunktion der atomaren Abstände lassen sich gemäß den Gleichungen (7.9) bis (7.12) als Korrelationsfunktionen der Abstandsvariable  $r$  des rückstreuenden Atoms vom Zentralatom darstellen [9]. Sie hängen damit von den Auslenkungen der Atome aus ihren Ruhelagen ab und können mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Methoden berechnet werden. Die Schale  $j$  soll von nun an fest vorgegeben sein und der zugehörige Index nur noch wenn nötig angegeben werden.

Sowohl das Zentralatom als auch das rückstreuende Atom führen Schwingungen um ihre jeweiligen Ruhepositionen aus. Bezeichnet man mit  $\mathbf{R}$  den Vektor, der die beiden Gitterplätze miteinander verbindet, und mit  $\mathbf{u}_0$  bzw.  $\mathbf{u}_j$  die momentane Auslenkung der jeweiligen Atome aus ihrer Ruhelage, so kann für den momentanen Abstand  $r$  der beiden Atome

$$r = |\mathbf{R} + \Delta\mathbf{u}| = R\sqrt{1 + g_{\mathbf{R}}(\Delta\mathbf{u})} \quad (7.22)$$

notiert werden. Hier wurde die Auslenkungsdifferenz  $\Delta\mathbf{u} = \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_0$ , sowie die gitterdynamische Funktion

$$g_{\mathbf{R}}(\Delta\mathbf{u}) = 2\hat{\mathbf{R}} \cdot \frac{\Delta\mathbf{u}}{R} + \frac{\Delta\mathbf{u}^2}{R^2}. \quad (7.23)$$

eingeführt, in die der Einheitsvektor  $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$  eingeht. Es wird angenommen, dass die Auslenkungen sehr viel kleiner sind als die auftretenden interatomaren Abstände, so dass  $g_{\mathbf{R}}(\Delta\mathbf{u}) \ll 1$  gilt und der Abstand  $r$  nach den  $g_{\mathbf{R}}(\Delta\mathbf{u})$  entwickelt werden kann. Zusammen mit der Zerlegung von  $\Delta\mathbf{u}$  in parallele und senkrechte Anteile zu  $\mathbf{R}$ ,

$$\Delta u_{\parallel} = \hat{\mathbf{R}} \cdot \Delta\mathbf{u}, \quad (7.24)$$

$$\Delta u_{\perp}^2 = \Delta\mathbf{u}^2 - \Delta u_{\parallel}^2, \quad (7.25)$$

erhält man:

$$r = R + \Delta u_{\parallel} + \frac{\Delta u_{\perp}^2}{2R} - \frac{\Delta u_{\perp} \Delta u_{\parallel}^2}{2R^2} + \dots \quad (7.26)$$

Mit dieser Entwicklung können nun die Kumulanten in Abhängigkeit von Mehrfach-Korrelationsfunktionen der Form  $\langle \dots \Delta u_{\parallel}^n \dots \Delta u_{\perp}^m \dots \rangle$  angegeben werden. Bis zur Ord-

nung  $1/R^2$  ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 C_1 = & R + \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \\
 & + \frac{1}{R} \left[ \frac{1}{2} \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right] \\
 & + \frac{1}{R^2} \left[ -\frac{1}{2} \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{7.27}$$

$$\begin{aligned}
 C_2 = & \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle - \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^2 \\
 & + \frac{1}{R} \left[ \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle - \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right] \\
 & + \frac{1}{R^2} \left[ \frac{1}{4} \langle \Delta u_{\perp}^4 \rangle - \frac{1}{4} \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle^2 + \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle - \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{7.28}$$

$$\begin{aligned}
 C_3 = & \langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle - 3 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle + 2 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^3 \\
 & + \frac{1}{R} \left[ \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle - \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle + 3 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^2 \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right. \\
 & \quad \left. - 3 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right] \\
 & + \frac{1}{R^2} \left[ \frac{3}{4} \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^4 \rangle - \frac{3}{4} \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\perp}^4 \rangle + \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right. \\
 & \quad - \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel}^3 \Delta u_{\perp}^2 \rangle + \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle^2 - \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle \\
 & \quad \left. + 3 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle - 3 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^2 \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{7.29}$$

$$\begin{aligned}
 C_4 = & \langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle - 4 \langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle \langle \Delta u_{\parallel} \rangle - 3 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle^2 + 12 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^2 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle - 6 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^4 \\
 & + \frac{1}{R} \left[ 2 \langle \Delta u_{\parallel}^3 \Delta u_{\perp}^2 \rangle - 2 \langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle - 6 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right. \\
 & \quad - 6 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle + 12 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^2 \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle \\
 & \quad \left. + 12 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle - 12 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^3 \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right] \\
 & + \frac{1}{R^2} \left[ 2 \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle \langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle - 2 \langle \Delta u_{\parallel}^4 \Delta u_{\perp}^2 \rangle + \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^4 \rangle \right. \\
 & \quad - \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle \langle \Delta u_{\perp}^4 \rangle + 3 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^2 \langle \Delta u_{\perp}^4 \rangle + 3 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle^2 \\
 & \quad - 3 \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle^2 - 3 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle - 3 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^4 \rangle \\
 & \quad + 6 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle + 6 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\parallel}^3 \Delta u_{\perp}^2 \rangle - 9 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^2 \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle^2 \\
 & \quad + 12 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^3 \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle + 12 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle \\
 & \quad \left. - 12 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle^2 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle - 12 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle \langle \Delta u_{\parallel} \Delta u_{\perp}^2 \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{7.30}$$



Die Beiträge zu den Kumulanten enthalten sowohl harmonische Korrelationsfunktionen der Form  $\langle \cdots \Delta u_{\parallel}^2 \cdots \Delta u_{\perp}^2 \cdots \rangle$  mit einer geraden Anzahl an Faktoren  $\Delta u_{\parallel}^2$  und  $\Delta u_{\perp}^2$ , als auch rein anharmonische der Form  $\langle \cdots \Delta u_{\parallel} \cdots \Delta u_{\perp}^2 \cdots \rangle$  mit einer ungeraden Zahl. Zudem müssen in einem anharmonischen Kristall die harmonischen Korrelationsfunktionen durch anharmonische Beiträge korrigiert werden.

## 7.5 Bedeutung der Kumulanten

Betrachtet man den ersten Kumulanten in harmonischer Näherung, fallen die Korrelationen mit einer ungeraden Anzahl an  $\Delta u$ -Faktoren heraus

$$C_1(T) = R(T) + \frac{\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0}{2R(T)}, \quad (7.31)$$

und man erhält einen Zusammenhang zwischen der thermischen Ausdehnung  $R(T) = |\langle \mathbf{R}_1(T) \rangle - \langle \mathbf{R}_2(T) \rangle|$ , wie sie in einem Röntgenbeugungsexperiment gemessen wird, und dem ersten Kumulanten  $C_1(T) = |\langle \mathbf{R}_1(T) - \mathbf{R}_2(T) \rangle|$ , der den mittleren Abstand der radialen Verteilung zweier Nachbarschalen angibt. Der Unterschied dieser beiden Größen, auf den man durch entsprechende Experimente aufmerksam wurde, kann also nur durch Berücksichtigung der senkrechten Anteile der atomaren Auslenkungsunterschiede erklärt werden.

Der zweite Kumulant ist in niedrigster Ordnung der harmonischen Näherung durch

$$C_2 = \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \quad (7.32)$$

gegeben und stellt die *mittlere relative quadratische Auslenkung* (MSRD) dar. Im Gegensatz zum ersten Kumulanten wird dieser also im Wesentlichen durch die parallelen Anteile der Auslenkungsunterschiede bestimmt. Er lässt sich in die *mittleren quadratischen Auslenkungen* (MSD), die im Rahmen von Röntgenbeugungsexperimenten gemessen werden können und durch (6.31) bereits vom Debye-Waller-Faktor her bekannt sind, und die *Auslenkungskorrelationsfunktion* (DCF) zerlegen [8]:

$$C_2 = \langle (\hat{\mathbf{R}}_j \cdot \mathbf{u}_0)^2 \rangle + \langle (\hat{\mathbf{R}}_j \cdot \mathbf{u}_j)^2 \rangle - 2 \langle (\hat{\mathbf{R}}_j \cdot \mathbf{u}_0)(\hat{\mathbf{R}}_j \cdot \mathbf{u}_j) \rangle, \quad (7.33)$$

Für eine zuverlässige Beschreibung experimenteller Ergebnisse sind daher sowohl die senkrechten, als auch die parallelen Auslenkungsanteile von wesentlicher Bedeutung, da sie neben der thermischen Ausdehnung auch die Form der Abstandsverteilung bestimmen. Damit wird die Entwicklung der Abstandsvariable (7.26) *a posteriori* legitimiert.

Aus den Ausdrücken (7.29) und (7.30) lässt sich ablesen, dass selbst für einen harmonischen Kristall  $C_3$  und  $C_4$  nicht wie erwartet verschwinden. Diese Kumulanten beschreiben die asymmetrische bzw. symmetrische Abweichung der atomaren Abstandsverteilung von der normalverteilten Gauß-Form. Die auftretenden harmonischen Beträge

entfallen nur dann, wenn die Entwicklung (7.26) für die Abstandsvariable nach den linearen Termen, also  $r = R + \Delta u_{\parallel}$ , abgebrochen wird.

Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Länge  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  des Zufallsvektors  $(x, y, z)$  mit normalverteilten Komponenten selbst nicht mehr normalverteilt ist, sondern einer Maxwell-Verteilung gehorcht [42]. Da sich die Abstandsvariable  $r$  zweier Atome auf ihren Gleichgewichtsabstand  $R$  bezieht, gegen den die Auslenkungen  $\Delta u \ll R$  vernachlässigbar sind, stellt die Gauß-Verteilung dennoch eine gute Näherung für die atomare Abstandsverteilung dar. Sind die Anharmonizitäten des Kristalls zudem hinreichend schwach ausgeprägt, sind die ersten vier Kumulanten für die Beschreibung des EXAFS-Debye-Waller-Faktors ausreichend. Sie erlauben somit eine sehr effiziente Beschreibung des Einflusses, den die Anharmonizitäten auf die Dynamik eines Kristalls ausüben.

## 7.6 Berechnung der Kumulanten

Die einzelnen Beiträge können mit Hilfe der DFPT bzw. der störungstheoretischen Methoden, die Thema dieser Arbeit sind, berechnet werden. Dazu werden sie in harmonische und anharmonische Beiträge zerlegt, deren analytische und numerische Auswertung im Weiteren behandelt werden soll.

### 7.6.1 Die harmonischen Beiträge zu den Kumulanten

Die harmonischen Beiträge zu den Kumulanten (7.27) bis (7.30) erhält man, indem man die dort auftretenden Korrelationsfunktionen gemäß der Entwicklung (6.12) bereits nach der nullten Ordnung Störungstheorie abbricht, also  $\langle \dots \rangle = \langle \dots \rangle_0$  setzt. Die weitere Auswertung geschieht in Analogie zu den Korrelationen der absoluten Auslenkungen des Debye-Waller-Exponenten im letzten Kapitel.

Die Auslenkungsunterschiede  $\Delta \mathbf{u}$  werden gemäß (1.95) durch die Phononen-Normalkoordinaten  $A_{\lambda}$  dargestellt:

$$\Delta \mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa') = \sum_{\lambda} \Delta \mathbf{h}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa' | \lambda) A_{\lambda} \quad (7.34)$$

Die auftretenden Entwicklungskoeffizienten  $\Delta \mathbf{h}$  sind analog zu (6.9) definiert:

$$\Delta \mathbf{h}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa' | \lambda) = \sqrt{\frac{\hbar}{2N\omega_{\lambda}}} \left( \frac{e(\kappa' | \lambda)}{\sqrt{M_{\kappa'}}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l}')} - \frac{e(\kappa | \lambda)}{\sqrt{M_{\kappa}}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{l})} \right) \quad (7.35)$$

Führt man einen zu (6.11) vergleichbaren Faktor

$$\Delta f(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa' | \lambda) = \hat{\mathbf{R}} \cdot \Delta \mathbf{h}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa' | \lambda) \quad (7.36)$$

ein, der statt des Impulsübertrags  $\mathbf{Q}$  den Richtungsvektor  $\hat{\mathbf{R}}$  der Verbindung der beiden betrachteten Atome enthält, so können die Auslenkungsanteile (7.24) parallel zu  $\hat{\mathbf{R}}$  durch

$$\Delta u_{\parallel}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa') = \sum_{\lambda} \Delta f(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa' | \lambda) A_{\lambda} \quad (7.37)$$

ausgedrückt werden. Zur Vereinfachung der Notation sollen die Indizes  $(\mathbf{l}\kappa)$  und  $(\mathbf{l}'\kappa')$  ab sofort wieder unterdrückt werden.

Die Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0$  kann nun analog zu (6.20) mit Hilfe des harmonischen Phononenpropagators (1.132) berechnet werden und ergibt in Anlehnung an (6.23)

$$\langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 = \sum_{\alpha\beta} \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta} \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_0 \quad (7.38)$$

mit der Korrelationsfunktion:

$$\langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_0 = \sum_{\lambda} \Delta h_{\alpha}(\lambda) \Delta h_{\beta}^*(\lambda) (2n_{\lambda} + 1) \quad (7.39)$$

Im Vergleich zu den absoluten Auslenkungen im Falle des Debye-Waller-Exponenten sind damit lediglich die Ersetzungen  $Q_{\alpha} \rightarrow \hat{R}_{\alpha}$  und  $h_{\alpha} \rightarrow \Delta h_{\alpha}$  nötig. Die grundsätzlichen Eigenschaften dieser Funktion bleiben davon unberührt. Insbesondere ihr Verhalten im Hoch- bzw. Tieftemperaturregime kann leicht von (6.26) und (6.28) abgeleitet werden.

Im Gegensatz zur Entwicklung des Debye-Waller-Exponenten werden im EXAFS-Fall neben den parallelen Auslenkungen  $\Delta u_{\parallel}$  auch die dazu senkrechten Anteile  $\Delta u_{\perp}$  betrachtet. Die zugehörige Korrelationsfunktion kann direkt aus der Definitionsgleichung (7.25) hergeleitet werden:

$$\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0 = \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_0 - \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \quad (7.40)$$

Zusammen mit der Korrelationsfunktion

$$\langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_0 = \sum_{\alpha} \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\alpha} \rangle_0 \quad (7.41)$$

und Gleichung (7.38) erhält man:

$$\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0 = \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta}) \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_0 \quad (7.42)$$

Die in den Kumulanten auftretenden Korrelationsfunktionen sind in der harmonischen Näherung von der Form  $\langle \cdots \Delta u_{\parallel}^n \cdots \Delta u_{\perp}^m \cdots \rangle_0$ , wobei jeder  $\Delta u$ -Faktor nach (7.34) einen Feldoperator  $A_{\lambda}$  zum Produkt beiträgt. Diese Mehrfachkorrelationen können wieder mit Hilfe des Wickschen Theorems in ein Produkt über Paarkorrelationsfunktionen zerlegt werden. Insbesondere verschwinden dadurch in der harmonischen Näherung alle Korrelationsfunktionen, die aus einer ungeraden Anzahl an Feldoperatoren bestehen, so dass man für die Kumulanten  $C_1$  bis  $C_4$  folgende Ausdrücke erhält:

$$C_1 = R + \frac{1}{R} \left[ \frac{1}{2} \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0 \right] + \mathcal{O} \left( \frac{1}{R^3} \right) \quad (7.43)$$

$$C_2 = \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 + \frac{1}{R^2} \left[ \frac{1}{4} \langle \Delta u_{\perp}^4 \rangle_0 - \frac{1}{4} \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0^2 - \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0 \right] + \mathcal{O} \left( \frac{1}{R^4} \right) \quad (7.44)$$

$$C_3 = \frac{1}{R} \left[ \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0 - \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0 \right] + \mathcal{O} \left( \frac{1}{R^3} \right) \quad (7.45)$$

$$C_4 = \frac{1}{R^2} \left[ 6 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 - \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\perp}^4 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 - 2 \langle \Delta u_{\parallel}^4 \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0 \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^4 \rangle_0 + 3 \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0^2 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 - 3 \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta u_{\perp}^2 \rangle_0 \right] \\ + \mathcal{O} \left( \frac{1}{R^4} \right) \quad (7.46)$$

Der Term niedrigster Ordnung in  $C_4$  fällt aufgrund der unmittelbar aus dem Wickschen Theorem folgenden Beziehung  $\langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_0 = 3 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0^2$  weg.

Nach weiterer Anwendung des Wickschen Theorems können alle entstandenen Paar-korrelationsfunktionen mit Hilfe von (7.38) und (7.42) ausgedrückt werden:

$$C_1 = R + \frac{1}{R} \left[ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta}) \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_0 \right] \quad (7.47)$$

$$C_2 = \sum_{\alpha\beta} \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta} \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_0 \\ + \frac{1}{R^2} \left[ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (7 \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta} \hat{R}_{\gamma} \hat{R}_{\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - 6 \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\gamma} \delta_{\beta\delta} - 2 \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta} \delta_{\gamma\delta}) \right. \\ \left. \times \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_0 \langle \Delta u_{\gamma} \Delta u_{\delta} \rangle_0 \right] \quad (7.48)$$

$$C_3 = \frac{1}{R} \left[ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (\hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\gamma} \delta_{\beta\delta} - \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta} \hat{R}_{\gamma} \hat{R}_{\delta}) \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_0 \langle \Delta u_{\gamma} \Delta u_{\delta} \rangle_0 \right] \quad (7.49)$$

$$C_4 = \frac{1}{R^2} \left[ 12 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\zeta} (2 \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta} \hat{R}_{\gamma} \hat{R}_{\delta} \hat{R}_{\epsilon} \hat{R}_{\zeta} + \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\gamma} \delta_{\beta\epsilon} \delta_{\delta\zeta} - 3 \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta} \hat{R}_{\gamma} \hat{R}_{\epsilon} \delta_{\delta\zeta}) \right. \\ \left. \times \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_0 \langle \Delta u_{\gamma} \Delta u_{\delta} \rangle_0 \langle \Delta u_{\epsilon} \Delta u_{\zeta} \rangle_0 \right] \quad (7.51)$$

Für die Berechnung der harmonischen Beiträge zu den EXAFS-Kumulanten ist also lediglich die Berechnung der Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_0$  gemäß (7.39) nötig.

### 7.6.2 Die anharmonischen Beiträge zu den Kumulanten

Die anharmonischen Beiträge zu den EXAFS-Kumulanten sollen hier derart definiert sein, dass die endgültigen Kumulanten als Summe ihrer harmonischen und anharmonischen Beiträge gegeben sind. Geht man von einer Entwicklung bis zur zweiten Ordnung Störungstheorie aus, so sind letztere gemäß (6.12) durch  $\langle \dots \rangle = \langle \dots \rangle_1 + \langle \dots \rangle_2$  gegeben.

Wie bei der Entwicklung des Debye-Waller-Exponenten kommen die Störungen  $V_3$  und  $V_4$ , sowie das Produkt  $V_3^2$  in Betracht. Der erste Term ist wieder von der *Van Hove*-Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda)$ , während die beiden letzten von der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  sind. Alle weiteren Terme, insbesondere Produkte der Form  $V_3 V_4$ , die in zweiter Störungsordnung auftreten, werden wieder als vernachlässigbar angenommen.

Damit ergeben sich für die anharmonischen Beiträge der Kumulanten (7.27) bis (7.30) bis zur Ordnung  $1/R$  folgende Ausdrücke:

$$C_1 = \langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1 + \frac{1}{R} \left[ \frac{1}{2} \left( \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 - \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1 + \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_2 - \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_2 \right) \right] \quad (7.52)$$

$$C_2 = \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1 + \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_2 \quad (7.53)$$

$$C_3 = \langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle_1 - 3 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1 + \frac{1}{R} \left[ \left( \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 - \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_0 \right) \langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1 + \langle \Delta u_{\parallel} \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 - \langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle_1 \right] \quad (7.54)$$

$$C_4 = \langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_1 - 3 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1 + \frac{1}{R} \cdot \frac{3}{2} \left[ 2 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \left( \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1 + \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_2 \right) - \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \left( \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 + \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_2 \right) - \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_0 \left( \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1 + \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_2 \right) - \langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_1 - \langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_2 + \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 + \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_2 \right] \quad (7.55)$$

$$C_4 = -6 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \left( \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1 + \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_2 \right) + \langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_1 + \langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_2 + \frac{1}{R} \left[ 8 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle_1 - 6 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel} \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 + 6 \langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1 + 12 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1 - 6 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1 - 2 \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle_1 - 12 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0^2 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1 + 2 \langle \Delta u_{\parallel}^3 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 - 2 \langle \Delta u_{\parallel}^5 \rangle_1 \right]$$

Produkte zwischen Erwartungswerten ausschließlich höherer als der nullten Ordnung wurden dabei als vernachlässigbar betrachtet und weggelassen.

Im Folgenden soll auf die Entwicklung der anharmonischen Beiträge der einzelnen Kumulanten eingegangen werden.

**Beiträge zu  $C_1$** 

Die im Ausdruck (7.52) für den anharmonischen Beitrag zum ersten Kumulanten auftauchende Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1$  lässt sich von der bereits für den Debye-Waller-Exponenten entwickelte Funktion (6.34) ableiten. Durch die Ersetzungen  $Q_{\alpha} \rightarrow \hat{R}_{\alpha}$  und  $u_{\alpha} \rightarrow \Delta u_{\alpha}$  erhält man einen zu (6.35) äquivalenten Term:

$$\langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1 = -3 \sum_{\alpha} \hat{R}_{\alpha} \langle \Delta u_{\alpha} \rangle_1 \quad (7.56)$$

Die Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_{\alpha} \rangle_1$  geht ihrerseits durch die Ersetzung  $f(\lambda_i) \rightarrow \Delta f(\lambda_i)$  aus (6.36) hervor. Insbesondere die Hoch- bzw. Tieftemperatureigenschaften werden dadurch von den bereits berechneten Größen in entsprechender Übersetzung übertragen. Die beim Debye-Waller-Exponenten angestellte Analyse des zugehörigen Feynmangraphen lässt auch hier auf einen verschwindenden Beitrag dieser Korrelationsfunktion schließen.

Die gleiche Vorgehensweise führt bei der zu (6.46) verwandten Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1$  zum Ziel. Durch die oben genannten Ersetzungen kann sie in die durch (6.47) gegebene Form

$$\langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1 = -12 \sum_{\alpha\beta} \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_1 \quad (7.57)$$

gebracht werden.  $\langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_1$  geht dabei aus der Korrelationsfunktion (6.48) hervor.

Für die Korrelationsfunktion  $\langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1$  muss zusätzlich in (6.46) die Ersetzung  $f(\lambda_i) \rightarrow \Delta \mathbf{h}(\lambda_i)$  durchgeführt werden. Man erhält:

$$\langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 - \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1 = -12 \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta}) \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_1 \quad (7.58)$$

Das Hoch- bzw. Tieftemperaturverhalten von  $\langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_1$  kann unmittelbar von (6.49) und (6.50) übertragen werden.

Eine ähnliche Vorgehensweise liefert

$$\langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_2 - \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_2 = 36 \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta}) \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_2. \quad (7.59)$$

Ausgehend von der Funktion (6.51) wurden dazu die üblichen Ersetzungen durchgeführt. Die Funktion  $\langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_2$  geht aus (6.54) hervor, wobei der zu (6.56) verwandte Beitrag aus Symmetriegründen wiederum verschwindet. Das Hoch- bzw. Tieftemperaturverhalten kann leicht den Ausdrücken (6.57) und (6.59) entnommen werden.

**Beiträge zu  $C_2$** 

Im anharmonischen Beitrag zum zweiten Kumulanten (7.53) sind die Korrelationsfunktionen  $\langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle_1$  und  $\langle \Delta u_{\parallel} \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1$  auszuwerten. Die Korrelationen  $\langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1$  und  $\langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_2$  wurden bereits im vorigen Abschnitt behandelt.

Für die Funktion  $\langle \Delta u_{\parallel} \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1$  kann der Term

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta u_{\parallel} \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 = & -6 \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \Delta f(\lambda_1) \Delta \mathbf{h}(\lambda_2) \cdot \Delta \mathbf{h}(\lambda_3) V(-\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3) \\
 & \times \int_0^\beta d\tau_1 \mathcal{G}_0(\lambda_1, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_3, -\tau_1) \\
 & -6 \sum_{\lambda_1} \Delta f(\lambda_1) \Delta \mathbf{h}(-\lambda_1) \mathcal{G}_0(\lambda_1, 0) \\
 & \times \sum_{\lambda_2 \lambda_3} \Delta \mathbf{h}(\lambda_2) V(-\lambda_2 \lambda_3 - \lambda_3) \mathcal{G}_0(\lambda_3, 0) \int_0^\beta d\tau_1 \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_1) \\
 & -3 \sum_{\lambda_1} \Delta \mathbf{h}(\lambda_1) \cdot \Delta \mathbf{h}(-\lambda_1) \mathcal{G}_0(\lambda_1, 0) \\
 & \times \sum_{\lambda_2 \lambda_3} \Delta f(\lambda_2) V(-\lambda_2 \lambda_3 - \lambda_3) \mathcal{G}_0(\lambda_3, 0) \int_0^\beta d\tau_1 \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_1)
 \end{aligned} \tag{7.60}$$

abgeleitet werden, dessen beiden letzten Beiträge nicht-zusammenhängenden Feynman-diagrammen entsprechen. Im Gegensatz zur Kumulanten-Entwicklung des letzten Kapitels müssen diese mitausgewertet werden, da die Korrelationsfunktionen nun mit Hilfe der Momenten-Entwicklung berechnet werden.

Substituiert man  $\Delta \mathbf{h}(\lambda_i) \rightarrow \Delta f(\lambda_i)$ , lassen sich die zwei letzten Beiträge zusammenfassen und man erhält den entsprechenden höhersymmetrischen Beitrag zur Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle_1$ . Dieser kann wiederum leicht durch die Substitutionen  $f(\lambda_i) \rightarrow \Delta f(\lambda_i)$  und  $u_i \rightarrow \Delta u_i$  aus (6.39) abgeleitet werden, was auf die Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \rangle_1$  führt. Diese besitzt zu (6.41) äquivalente Eigenschaften, insbesondere können ihre Hoch- und Tieftemperaturverhalten entsprechend aus (6.42) und (6.43) abgelesen werden.

Der letzte Term im Ausdruck (7.60) liefert den Beitrag  $\langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1$  und wird durch einen entsprechenden Term in (7.53) kompensiert, für den sich daher in erster Ordnung in  $1/R$

$$\begin{aligned}
 & \left( \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 - \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_0 \right) \langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1 + \langle \Delta u_{\parallel} \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 - \langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle_1 = \\
 & -6 \sum_{\alpha \beta \gamma} (\hat{R}_\alpha \delta_{\beta \gamma} - \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma) \left( \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_0 \langle \Delta u_\gamma \rangle_1 + \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \rangle_1 \right)
 \end{aligned} \tag{7.61}$$

ergibt.

**Beiträge zu  $C_3$** 

Im Ausdruck (7.54) für den anharmonischen Beitrag zum dritten Kumulanten sind bis auf  $\langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_1$ ,  $\langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_2$ ,  $\langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1$  und  $\langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_2$  alle Korrelationsfunktionen bereits wieder behandelt worden.

Der Term nullter Ordnung in  $1/R$  stellt gerade den zusammenhängenden Beitrag zu  $\langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle_1$  dar:

$$\langle \Delta u_{\parallel}^3 \rangle_1 - 3 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel} \rangle_1 = -6 \sum_{\alpha\beta\gamma} \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\beta} \hat{R}_{\gamma} \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \Delta u_{\gamma} \rangle_1 \quad (7.62)$$

Die Korrelation

$$\begin{aligned} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 = & - \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} \Delta f(\lambda_1) \Delta f(\lambda_2) \Delta \mathbf{h}(\lambda_3) \cdot \Delta \mathbf{h}(\lambda_4) \\ & \times \int_0^{\beta} d\tau_1 \langle T_{\tau} [\tilde{A}_{\lambda_1}(0) \cdots \tilde{A}_{\lambda_4}(0) V_4(\tau_1)] \rangle_0 \end{aligned} \quad (7.63)$$

zerfällt in mehrere zusammenhängende und nicht-zusammenhängende Klassen:

$$\begin{aligned} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 = & -24 \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} \Delta f(\lambda_1) \Delta f(\lambda_2) \Delta \mathbf{h}(\lambda_3) \cdot \Delta \mathbf{h}(\lambda_4) V(-\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4) \\ & \times \int_0^{\beta} d\tau_1 \mathcal{G}_0(\lambda_1, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_2, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_3, -\tau_1) \mathcal{G}_0(\lambda_4, -\tau_1) \\ & - 48 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{R}_{\alpha} \hat{R}_{\gamma} \delta_{\beta\delta} \langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \rangle_0 \langle \Delta u_{\gamma} \Delta u_{\delta} \rangle_1 \\ & + \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 + \langle \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_0 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1 \end{aligned} \quad (7.64)$$

Hier bietet sich die Einführung der Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \Delta u_{\gamma} \Delta u_{\delta} \rangle_1$  an, die aus (6.64) erneut durch die einfache Ersetzung  $\mathbf{h}(\lambda_i) \rightarrow \Delta \mathbf{h}(\lambda_i)$  hervorgeht und ebenfalls den entsprechenden Temperaturfällen (6.65) und (6.66) gehorcht.

Die Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_1$  kann aus (7.64) durch die Substitutionen  $\Delta \mathbf{h}(\lambda_i) \rightarrow \Delta f(\lambda_i)$ ,  $\Delta \mathbf{u} \rightarrow \Delta u_{\parallel}$  und  $\delta_{ij} \rightarrow \hat{R}_i \hat{R}_j$  abgeleitet werden.

Die Korrelation

$$\begin{aligned} \langle \Delta u_{\parallel}^2 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_2 = & \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_4} \Delta f(\lambda_1) \Delta f(\lambda_2) \Delta \mathbf{h}(\lambda_3) \cdot \Delta \mathbf{h}(\lambda_4) \\ & \times \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \langle T_{\tau} [\tilde{A}_{\lambda_1}(0) \cdots \tilde{A}_{\lambda_4}(0) V_3(\tau_1) V_3(\tau_2)] \rangle_0 \end{aligned} \quad (7.65)$$

und die wiederum damit verwandte Funktion  $\langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_2$  erfordert ebenfalls die Definition einer neuen Korrelationsfunktion, nämlich  $\langle \Delta u_{\alpha} \Delta u_{\beta} \Delta u_{\gamma} \Delta u_{\delta} \rangle_2$ . Diese kann wieder aus der bereits behandelten Funktion (6.70) abgeleitet werden. Dabei übertragen sich die Hoch- und Tieftemperaturfälle (6.71) und (6.72).



Der Term der Ordnung  $1/R$  kann somit in die Form

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{R} \cdot \frac{3}{2} \left[ \cdots \right] \\
 &= \frac{1}{R} \cdot \frac{3}{2} \left[ -48 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (\hat{R}_\alpha \hat{R}_\gamma \delta_{\beta\delta} - \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta) \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_0 \left( \langle \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_1 - 3 \langle \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_2 \right) \right. \\
 & \quad - 24 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (\hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \delta_{\gamma\delta} - \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta) \\
 & \quad \left. \times \left( \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_1 - 9 \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_2 \right) \right]
 \end{aligned} \tag{7.66}$$

gebracht werden.

#### Beiträge zu $C_4$

Von den in (7.55) auftretenden Korrelationsfunktionen wurden bis auf  $\langle \Delta u_{\parallel}^3 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1$  und  $\langle \Delta u_{\parallel}^5 \rangle_1$  bereits alle behandelt.

Für die Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta u_{\parallel}^3 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle_1 &= - \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_5} \Delta f(\lambda_1) \Delta f(\lambda_2) \Delta f(\lambda_3) \Delta \mathbf{h}(\lambda_4) \cdot \Delta \mathbf{h}(\lambda_5) \\
 & \quad \times \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau [\tilde{A}_{\lambda_1}(0) \cdots \tilde{A}_{\lambda_5}(0) V_3(\tau_1)] \rangle_0
 \end{aligned} \tag{7.67}$$

liefert eine längere Rechnung:

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta u_{\parallel}^3 \Delta \mathbf{u}^2 \rangle &= \\
 & - 9 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} (2 \hat{R}_\alpha \hat{R}_\gamma \hat{R}_\epsilon \delta_{\beta\delta} + 2 \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \delta_{\delta\epsilon} + \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\epsilon \delta_{\gamma\delta}) \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_0 \langle \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_0 \langle \Delta u_\epsilon \rangle_1 \\
 & - 6 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} (6 \hat{R}_\alpha \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta \delta_{\beta\epsilon} + \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta \hat{R}_\epsilon \delta_{\alpha\beta} + 3 \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \delta_{\delta\epsilon}) \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_0 \langle \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \Delta u_\epsilon \rangle_1
 \end{aligned} \tag{7.68}$$

Alle hierin auftretenden Korrelationsfunktionen wurden bereits definiert, so dass keine weiteren eingeführt werden mussten. Ausserdem kann aus diesem Ausdruck die Korrelationsfunktion für  $\langle \Delta u_{\parallel}^5 \rangle_1$  leicht mit Hilfe der Ersetzung  $\delta_{ij} \rightarrow \hat{R}_i \hat{R}_j$  abgeleitet werden.

Für den Term niedrigster Ordnung findet man schließlich,

$$\begin{aligned}
 & - 6 \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0 \left( \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_1 + \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_2 \right) + \langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_1 + \langle \Delta u_{\parallel}^4 \rangle_2 = \\
 & - 24 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta \left( \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_1 - 9 \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_2 \right),
 \end{aligned} \tag{7.69}$$

während man für den Term in der Ordnung  $1/R$  den Ausdruck

$$\frac{1}{R} \left[ \dots \right] = \frac{1}{R} \left[ -72 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} (\hat{R}_\alpha \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta \delta_{\beta\epsilon} - \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta \hat{R}_\epsilon) \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_0 \langle \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \Delta u_\epsilon \rangle_1 \right] \quad (7.70)$$

findet.

Zusammenfassend ergeben sich für die anharmonischen Beiträge zu den EXAFS-Kumulanten folgende auszuwertenden Terme:

$$C_1 = -3 \sum_{\alpha} \hat{R}_\alpha \langle \Delta u_\alpha \rangle_1 \quad (7.71)$$

$$+ \frac{1}{R} \left[ -6 \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta) \left( \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_1 - 3 \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_2 \right) \right]$$

$$C_2 = -12 \sum_{\alpha\beta} \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \left( \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_1 - 3 \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_2 \right) \quad (7.72)$$

$$+ \frac{1}{R} \left[ -6 \sum_{\alpha\beta\gamma} (\hat{R}_\alpha \delta_{\beta\gamma} - \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma) \left( \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_0 \langle \Delta u_\gamma \rangle_1 + \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \rangle_1 \right) \right]$$

$$C_3 = -6 \sum_{\alpha\beta\gamma} \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \rangle_1 \quad (7.73)$$

$$+ \frac{1}{R} \left[ -72 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (\hat{R}_\alpha \hat{R}_\gamma \delta_{\beta\delta} - \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta) \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_0 \left( \langle \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_1 - 3 \langle \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_2 \right) \right. \\ \left. - 36 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (\hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \delta_{\gamma\delta} - \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta) \left( \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_1 - 9 \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_2 \right) \right]$$

$$C_4 = -24 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta \left( \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_1 - 9 \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_2 \right) \quad (7.74)$$

$$+ \frac{1}{R} \left[ -72 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} (\hat{R}_\alpha \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta \delta_{\beta\epsilon} - \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \hat{R}_\gamma \hat{R}_\delta \hat{R}_\epsilon) \langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_0 \langle \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \Delta u_\epsilon \rangle_1 \right]$$

### 7.6.3 Numerische Auswertung der Kumulanten

Die EXAFS-Kumulanten ergeben sich als entsprechende Aufsummierung der harmonischen Beiträge (7.47) bis (7.50), sowie der anharmonischen Terme (7.71) bis (7.74). Neben der harmonischen Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_0$  werden also  $\langle \Delta u_\alpha \rangle_1$ ,  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_1$ ,  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_2$ ,  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \rangle_1$ ,  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_1$  und  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_2$  benötigt.

Die Terme  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_1$  und  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_1$  sind durch die Anharmonizität  $V_4$  bestimmt und können daher nicht mit Hilfe der in dieser Arbeit verwendeten Methoden berechnet werden.

Die restlichen Korrelationsfunktionen können ausnahmslos von den bei der Berechnung des Debye-Waller-Exponenten hergeleiteten Korrelationen abgeleitet werden. Dazu

müssen in den Ausdrücken (6.24), (6.80), (6.81), (6.82), (6.83) und (6.84) lediglich die absoluten Auslenkungen  $u_\alpha$  (der Atome an den Positionen  $(l_\kappa)$  in  $\alpha$ -Richtung) durch relative Auslenkungen  $\Delta u_\alpha$  (der Atome an den Positionen  $(l_\kappa)$  und  $(l'_\kappa')$  in  $\alpha$ -Richtung) ersetzt werden. Dies geschieht durch Übergang vom Faktor  $h(l_\kappa)$ , der durch (6.9) definiert ist, zum Faktor  $\Delta h(l_\kappa, l'_\kappa')$  aus (7.35).

Ansonsten geschieht die Berechnung der Korrelationen analog zum Vorgehen aus Kapitel 6.2.1, so dass sich alle wesentlichen Eigenschaften übertragen. Insbesondere verschwinden hier wieder  $\langle \Delta u_\alpha \rangle_1$  und  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_2''$  symmetrieebedingt. Der harmonische Beitrag wurde mit Hilfe von `abinit`-Daten berechnet, die auf einer  $16 \times 16 \times 16$ -Mesh erzeugt wurden. Für die Korrelationen  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \rangle_2$  und  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \rangle_1$  wurden die harmonischen Daten auf einer  $8 \times 8 \times 8$ -Mesh ermittelt, die Kopplungskoeffizienten  $V(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$  auf einer entsprechenden  $(8 \times 8 \times 8)^2$ -Mesh. Die Korrelationen  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_2$  schließlich wurden mit Hilfe eines  $(6 \times 6 \times 6)^3$ -Netzes und entsprechenden harmonischen Daten erzeugt. Zudem wurde auch hier auf die aufwändige Berechnung des quantenmechanisch exakten Temperaturfaktors verzichtet, da dieser aufgrund des vernachlässigbaren Tieftemperatur-Limes praktisch mit dem Hochtemperaturfall übereinstimmt.

Der thermischen Gitterausdehnung wurde wieder dadurch Rechnung getragen, dass alle auftretenden Atompositionen  $R$  als temperaturabhängige Größen aufgefasst wurden (siehe Kapitel 5).

#### 7.6.4 Ergebnisse

Im Folgenden sollen die theoretisch erzielten Ergebnisse für die Kumulanten mit den in EXAFS-Experimenten erzielten Daten verglichen werden. Dabei wird sowohl auf die harmonischen Rechnungen als auch die anharmonischen Korrekturen eingegangen.

##### Ge

Den fundamentalen Unterschied, der bei Messungen zur thermischen Ausdehnung in XRD- bzw. EXAFS-Messungen auftritt, verdeutlicht Abbildung 7.2. Dazu wurde der relative erste Kumulante  $\Delta C_1(T) = C_1(T) - C_1(T = 10 \text{ K})$  für die erste Nachbarschale in Ge aufgetragen. Die experimentellen Daten entstammen einer Messung des Kumulanten einer effektiven Verteilung  $\Delta \tilde{C}_1$  auf Basis eines Referenzspektrums bei  $T = 10 \text{ K}$  [21]. Die aufgetragenen Werte stellen die der realen Verteilungen dar, die unter der Annahme einer freien Weglänge von  $\lambda = 6 \text{ \AA}$  und  $12 \text{ \AA}$  berechnet wurden. Die theoretischen temperaturabhängigen Werte wurden durch harmonische Berechnungen des ersten Kumulanten ermittelt, von denen der ebenfalls berechnete Wert bei  $T = 10 \text{ K}$  abgezogen

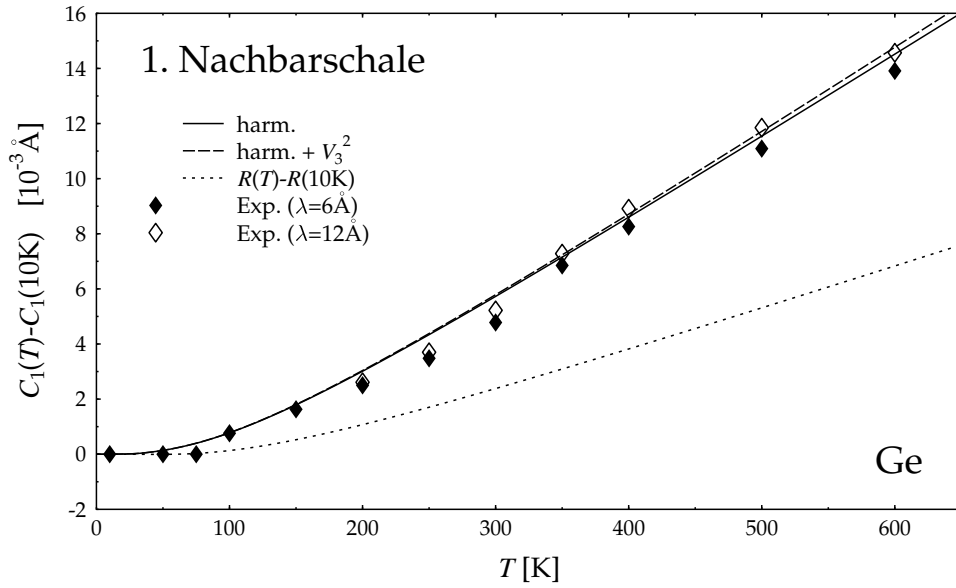


Abbildung 7.2: Relativer erster Kumulant  $\Delta C_1(T)$  für die erste Nachbarschale in Ge. Experimentelle Daten unter Annahme einer mittl. freien Weglänge von  $\lambda = 6 \text{ \AA}$  bzw.  $12 \text{ \AA}$ . Theoretische Werte wurden harmonisch berechnet, sowie zusätzlich durch  $V_3^2$  korrigiert. Zum Vergleich die thermische Ausdehnung  $\Delta R$

wurde. Zusätzlich wurde der Einfluss der Anharmonizität  $V_3^2$  betrachtet.

Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten der zu  $\lambda = 12 \text{ \AA}$  gehörenden realen Verteilung besonders bei hohen Temperaturen, während die der kürzeren freien Weglänge niedrigere Werte aufweist. Der anharmonische Effekt ist gering und korrigiert das harmonische Ergebnis bei  $T = 650 \text{ K}$  um lediglich 1.8 % zu längeren mittleren freien Weglängen hin.

Zum Vergleich wurde der numerisch ermittelte relative Abstand  $\Delta R(T) = R(T) - R(T = 10 \text{ K})$  eingetragen, der sehr viel kleiner ausfällt als der relative Kumulant  $\Delta C_1(T)$ . Dies beruht auf dem fundamentalen Unterschied in der Bedeutung der beiden betrachteten Größen gemäß (7.31), der im Wesentlichen durch die senkrechten Anteile der Auslenkungsunterschiede  $\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle$  bestimmt wird.

Diese sind für die erste Nachbarschale in Ge in Abbildung 7.3 dargestellt. Bereits der harmonische Verlauf weist einen endlichen Wert bei  $T = 0$  auf, der in der klassischen Theorie wegen  $\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle = 0$  nicht erklärt werden kann. Er ergibt sich aus den quantenmechanischen Nullpunkts-Fluktuationen, die bereits in harmonischer Näherung auftreten. Die durch die Hinzunahme der Anharmonizitäten  $V_3^2$  korrigierten Werte ergeben bei  $T = 650 \text{ K}$  um 3.0 % höhere Werte. Zum Vergleich sind wieder experimentelle Daten aus [21] eingetragen, die jedoch nicht direkt der EXAFS-Messung entnommen werden

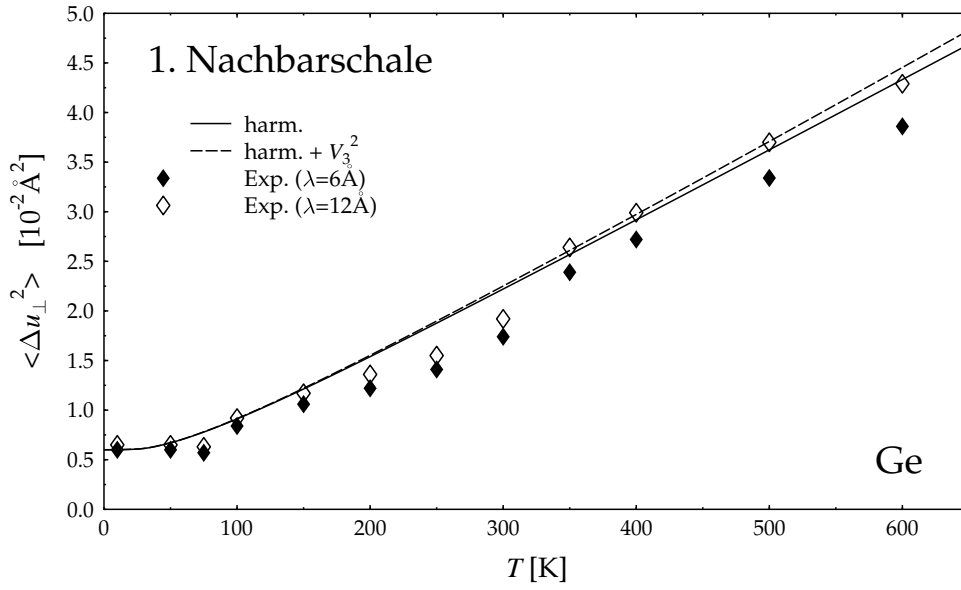


Abbildung 7.3: Senkrechte Anteile der atomaren Auslenkungen sowohl harmonisch als auch anharmonisch berechnet. Experimentelle Daten aus [21] unter Annahme einer mittleren freien Weglänge von  $\lambda = 6 \text{ \AA}$  bzw.  $12 \text{ \AA}$

konnten, sondern mit Hilfe der thermischen Ausdehnung  $R(T)$  aus [76] ermittelt werden mussten. Ausserdem wurden die absoluten Werte für  $\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle$  aus den gemessenen relativen Daten durch die Verwendung eines Einstein-Modells extrahiert. Es ergeben sich wieder sehr gute Übereinstimmungen der theoretischen Verläufe mit den zur mittleren freien Weglänge von  $\lambda = 12 \text{ \AA}$  gehörenden experimentellen Daten.

Einen Überblick über diesen Zusammenhang für die ersten acht Nachbarschalen gibt Abbildung 7.4, in der der Einfluss der senkrechten Anteile der atomaren Auslenkungen durch Auftragen der Größe

$$\frac{C_1(T) - R_0}{R_0} = \eta + \frac{\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle}{2R_0 R(T)} \quad (7.75)$$

im Vergleich zur gemäß (5.25) störungstheoretisch ermittelten homogenen Verzerrung  $\eta$  deutlich gemacht wird. Man sieht, dass die Differenz beider Größen mit zunehmenden Abstand  $R(T)$  der Nachbarschale geringer wird, da die senkrechten Auslenkungsanteile praktisch unabhängig von der betrachteten Schalen sind und im Vergleich zunehmend an Bedeutung verlieren. Das bedeutet, dass sich mit zunehmendem radialen Abstand  $C_1(T)$  und  $R(T)$  einander annähern, wie der Abbildung zu entnehmen ist.

Zudem gehen die Anharmonizitäten in erster Ordnung von  $1/R$  ein, so dass eine Abnahme des anharmonischen Einflusses mit wachsendem Abstand der betrachteten Nachbarschale zu beobachten ist. In Abbildung 7.4 ist ab der zweiten Nachbarschale praktisch

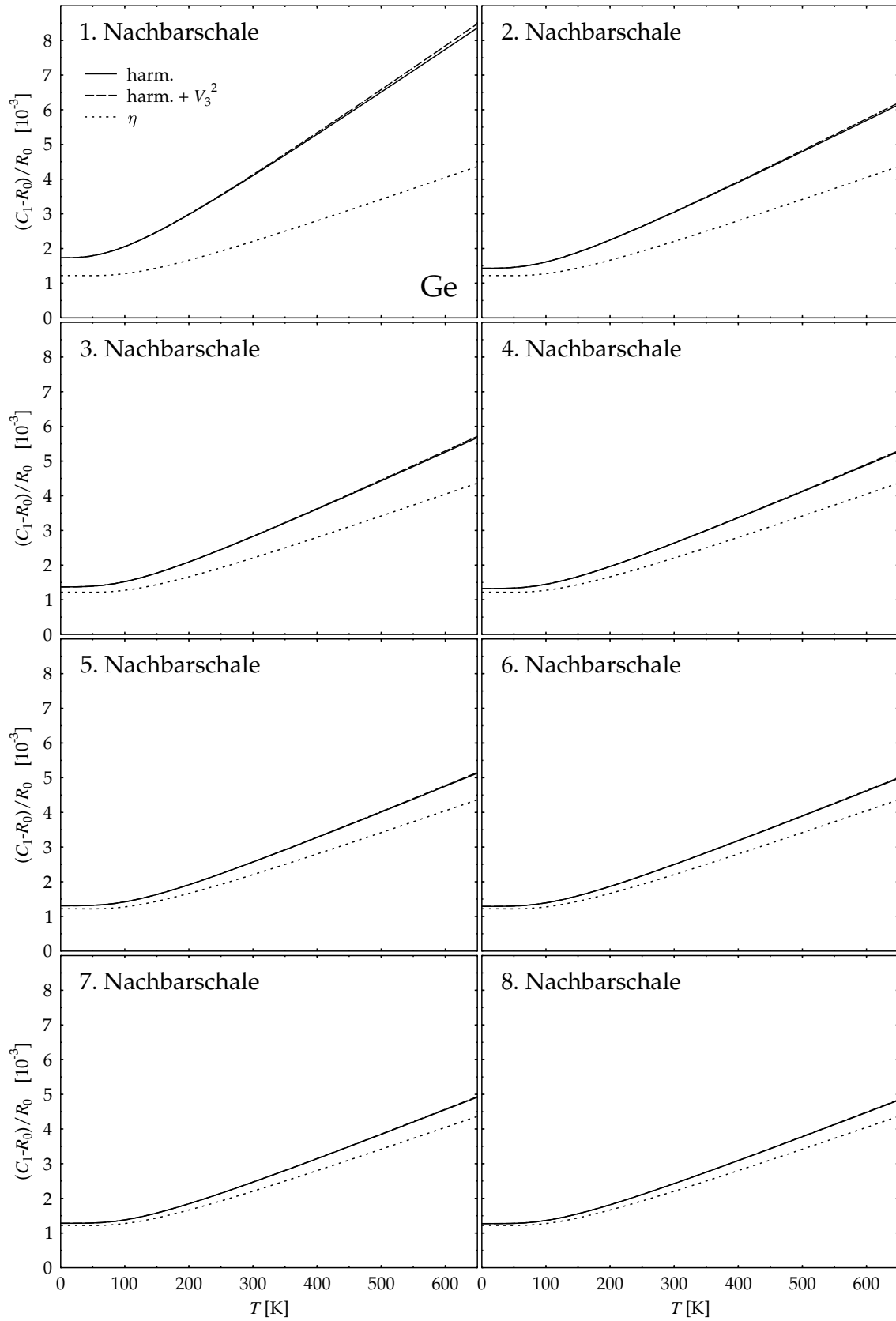


Abbildung 7.4: Relativer erster Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in Ge im Vergleich zur homogenen Verzerrung  $\eta$

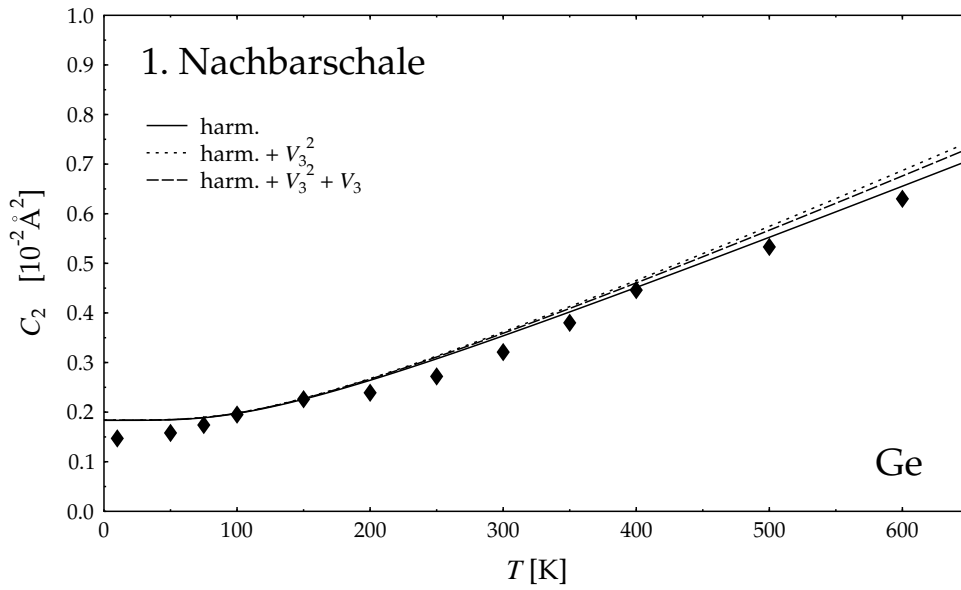


Abbildung 7.5: Zweiter Kumulant für die erste Nachbarschale in Ge. Theoretischer Verlauf sowohl harmonisch, als auch mit Korrekturen durch  $V_3^2$  und  $V_3$  berechnet. Zum Vergleich experimentellen Daten aus [21]

kein Unterschied mehr zwischen dem harmonischen und dem anharmonischen Ergebnis zu erkennen.

In Abbildung 7.5 ist der zweite Kumulant der ersten Nachbarschale für Ge zu sehen. Die absoluten experimentellen Werte stammen wieder aus [21] und wurden durch Anpassung eines Einstein-Modells erhalten. Die harmonischen Rechnungen werden im Wesentlichen durch den Beitrag niedrigster Ordnung in  $R$  in (7.44), also  $\langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle_0$ , bestimmt und stimmen bereits gut mit den experimentellen Daten überein. Die harmonischen Terme der Ordnung  $1/R^2$  liegen bereits bei der ersten Nachbarschale um mehrere Größenordnungen darunter und können vernachlässigt werden.

Zusätzlich wurden sowohl die durch  $V_3^2$ , als auch die durch  $V_3^2$  und  $V_3$  bestimmten anharmonischen Korrekturen berechnet. Die erste Korrektur bewirkt eine Erhöhung der Werte für den zweiten Kumulanten im Vergleich zum harmonischen Fall um 5.2 % bei  $T = 650$  K. Die Korrekturen durch  $V_3$  dagegen sind negativ und schwächen diesen Effekt wieder ab, so dass schließlich ein Nettoeffekt von 3.4 % übrigbleibt.

In Abbildung 7.6 sind die theoretischen Ergebnisse der zweiten Kumulanten für die zweite bzw. dritte Nachbarschale in Ge zusammen mit experimentellen Daten aus EXAFS-Messungen [19] aufgetragen. Die harmonischen Resultate sagen systematisch einen zu flachen Verlauf im Vergleich zu den Messergebnissen voraus. Diese Diskrepanz kann einerseits nicht durch die anharmonischen Korrekturen  $V_3$  ausgeglichen werden,

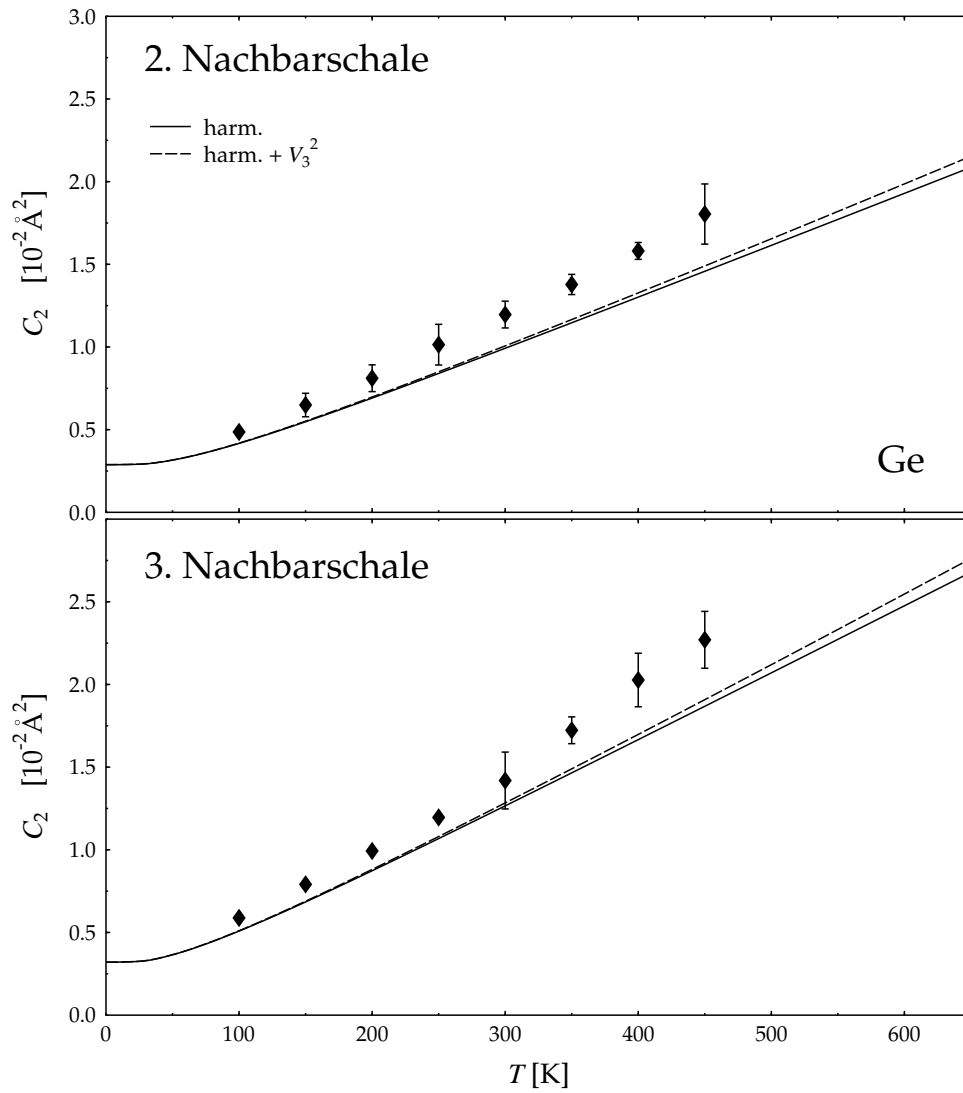


Abbildung 7.6: Zweiter Kumulant für die zweite (*oben*) und dritte (*unten*) Nachbarschale in Ge. Theoretischer Verlauf sowohl harmonisch, als auch mit Korrekturen durch  $V_3^2$  berechnet. Zum Vergleich experimentelle Daten aus [19]



die in der Ordnung  $1/R$  in (7.53) eingehen und bereits ab der zweiten Nachbarschale keine Rolle mehr spielen. Aber auch die Anharmonizität  $V_3^2$  korrigiert die harmonischen Ergebnisse jeweils um nur 3.1 % nach oben, was nicht ausreicht, um den experimentell ermittelten Verlauf der zweiten Kumulanten zu erklären.

Somit muss einerseits in Frage gestellt werden, ob die *single scattering approximation* für Nachbarschalen jenseits der ersten tatsächlich gültig ist. Andererseits konnte der Einfluss, der durch die Anharmonizität  $V_4$ , die in derselben Ordnung in (7.53) wie  $V_3^2$  eingeht und von derselben Größenordnung sein sollte, nicht berechnet werden. Eine endgültige Aussage über den theoretischen Verlauf kann also erst getroffen werden, wenn die Koppelungskoeffizienten vierter Ordnung bekannt sind.

Abbildung 7.7 zeigt den zweiten Kumulanten für die ersten acht Nachbarschalen in Ge. Auffällig ist der etwas flachere Verlauf für die zweite, fünfte und achte Schale. Diese Atome weisen eine erhöhte Korrelation untereinander auf, da sie sich auf der Zick-Zack-Kette  $1 - 2 - 5 - 8$  der Diamantstruktur befinden. Dieses Verhalten lässt sich an Hand der Darstellung des zweiten Kumulanten als mittlere relative quadratische Auslenkung (MSRD) erklären, die gemäß (7.33) aus den mittleren quadratischen Auslenkungen (MSD), die unabhängig von der betrachteten Nachbarschalen sind, und der Auslenkungskorrelationsfunktion (DCF) besteht. Geht man von konstanten Selbstkorrelationen der beiden beteiligten Ge-Atome aus, so wird aus dieser Darstellung ersichtlich, dass sich  $C_2$  bei einer stärkeren Korrelation zwischen den beiden Atomen 0 und  $j$  verringert. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts wurde die Summe der beiden MSD mit aufgetragen (gepunktete Linie).

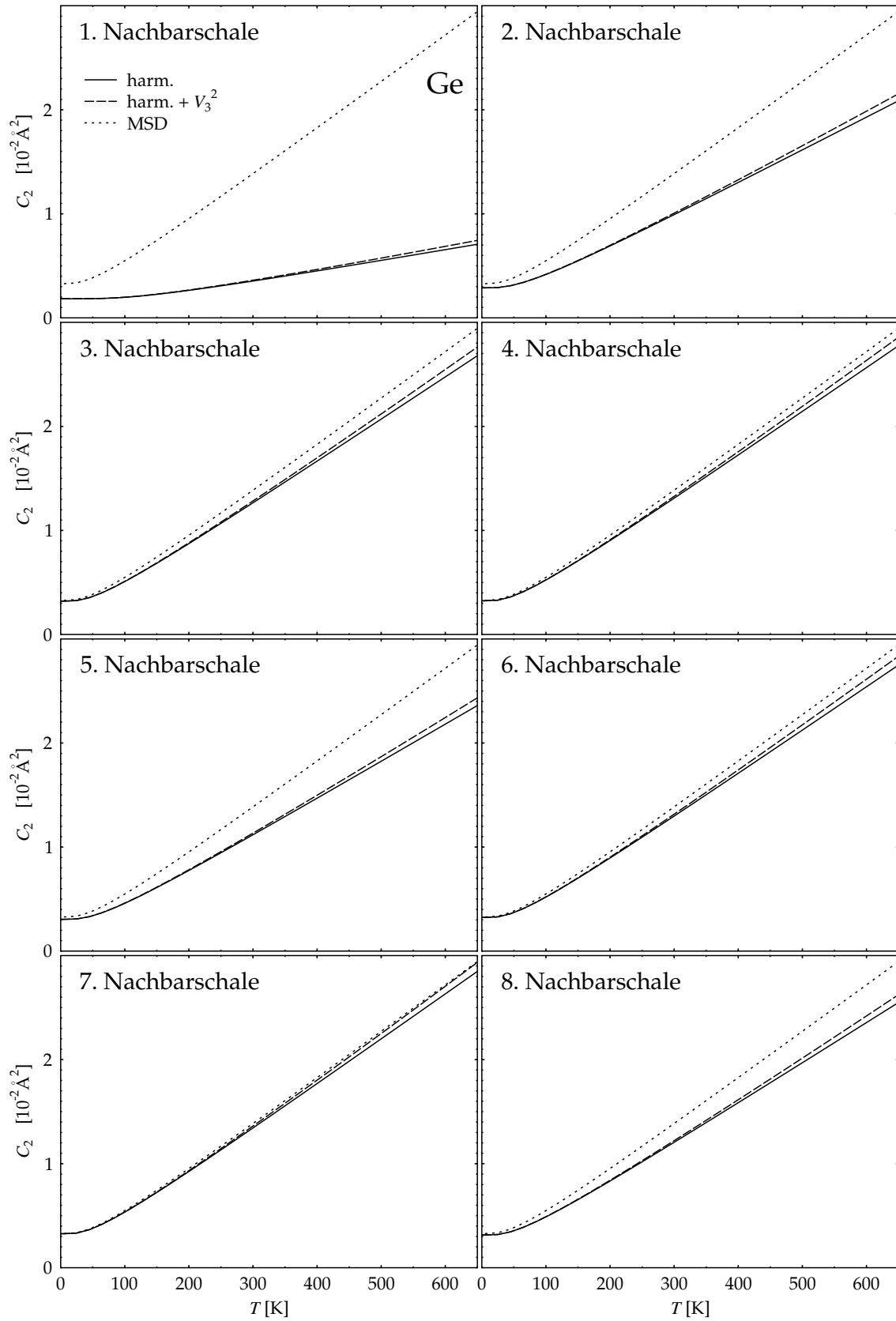


Abbildung 7.7: Zweiter Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in Ge. Vergleich der harmonischen mit den durch  $V_3^2$  korrigierten Rechnungen. Gepunktete Linien geben Summe der mittleren quadratischen Auslenkungen (MSD) der beiden Ge-Atome an

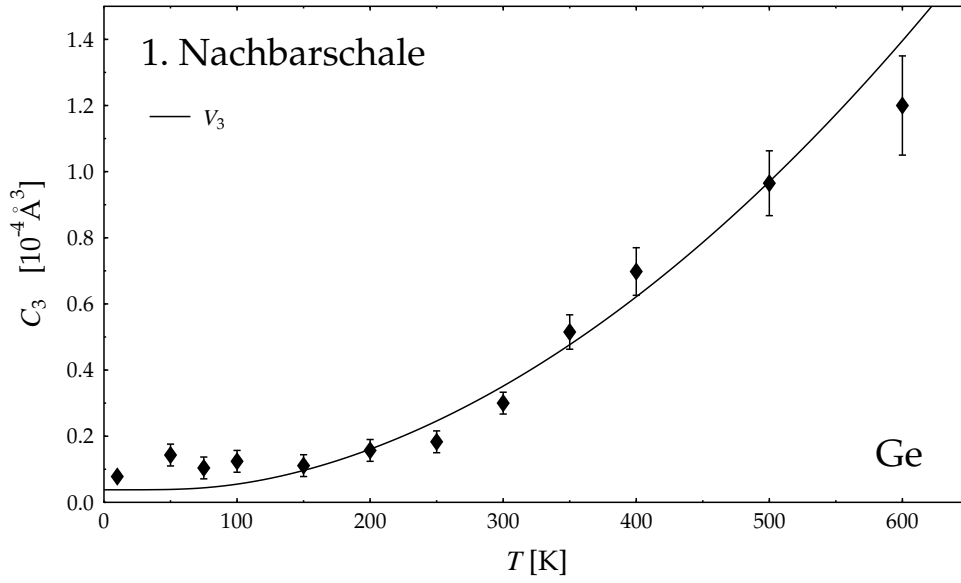


Abbildung 7.8: Dritter Kumulant für die erste Nachbarschale in Ge. Vergleich des durch  $V_3$  bestimmten Ergebnisses mit experimentellen Daten [21]

Der Kumulant dritter Ordnung für die erste Nachbarschale in Ge ist in Abbildung 7.8 zu sehen. Sowohl der harmonische Beitrag (7.49), als auch die Terme im anharmonischen Beitrag (7.73), die Produkte mit harmonischen Korrelationen beinhalten, verschwinden symmetriebedingt. Dasselbe gilt für die durch  $V_3^2$  bestimmten Korrelation  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \Delta u_\delta \rangle_2$ , so dass der einzige zur dritten Korrelation beitragende, numerisch behandelbare Term die durch  $V_3$  bestimmte Korrelation  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \rangle_1$  darstellt. Bei hohen Temperaturen weist sie und damit auch der dritte Kumulant insgesamt eine quadratischen Abhängigkeit von der Temperatur nach (6.43) auf, was sich mit der experimentellen Beobachtung deckt [21]. Auch die quantenmechanischen Nullpunkt-Fluktuationen der Messdaten werden durch die Theorie gut wiedergegeben.

In Abbildung 7.9 sind die mit der Anharmonizität  $V_3$  berechneten dritten Kumulanten der ersten acht Nachbarschalen in Ge zu sehen. Da der relevante Beitrag in (7.73) von nullter Ordnung in  $1/R$  ist, tritt kein Abfall der Kumulanten mit wachsendem Abstand der Nachbarschalen zum Zentralatom auf. Dennoch kann man erkennen, dass bei Atomen aus verschiedenen Untergittern größerer Werte und damit eine größere Asymmetrie in den radialen Abstandsverteilungen auftritt.

Wie bereits beim Debye-Waller-Exponenten treten bei der hier bestimmenden Korrelationsfunktion  $\langle \Delta u_\alpha \Delta u_\beta \Delta u_\gamma \rangle_1$  sowohl positive als auch negative Vorzeichen auf. Diese lassen sich durch Annahme eines Zentralpotentials  $\phi(r)$  für das Gitterpotential erklären: Verwendet man den Ausdruck für  $C_3$  in [25] in Verbindung mit den in [35] angegebenen

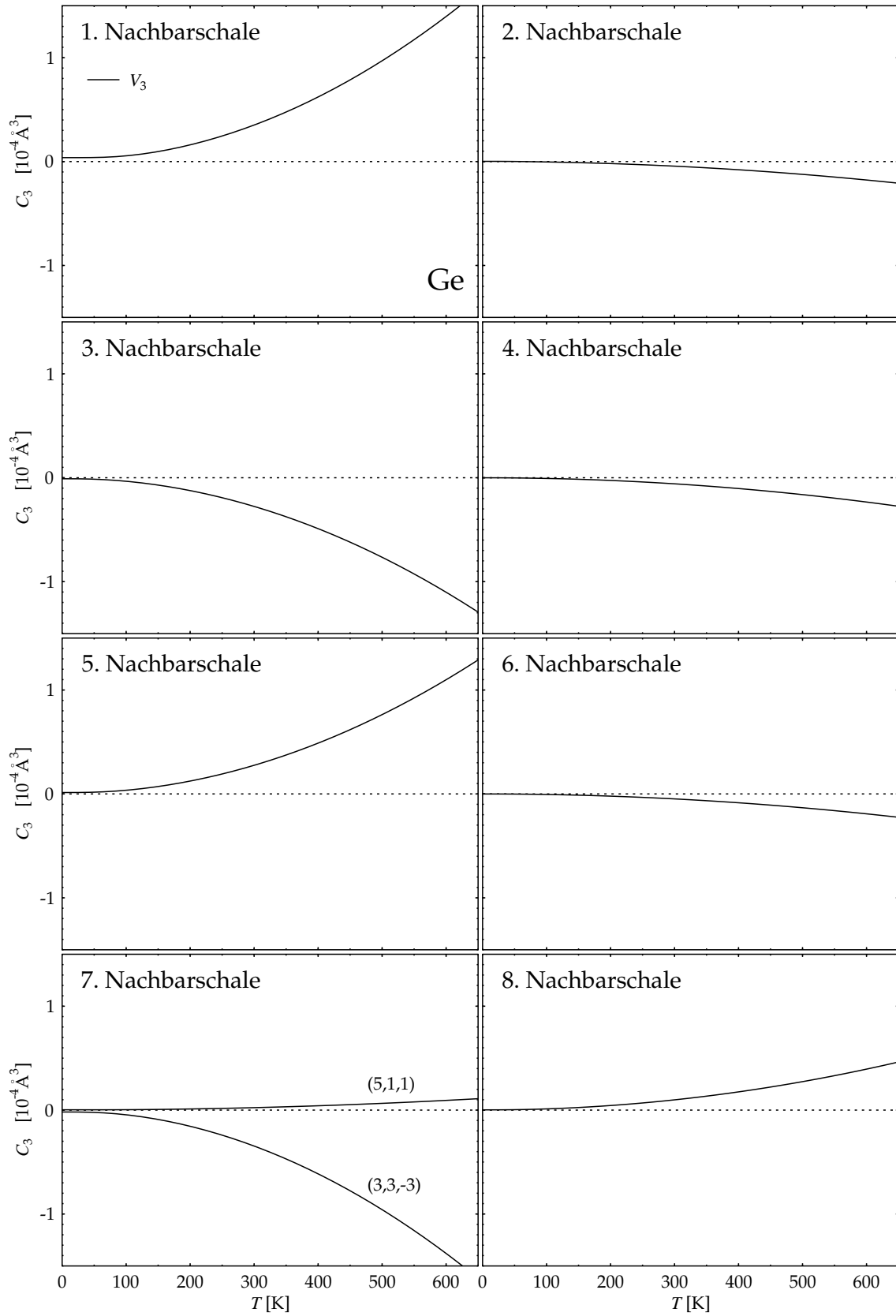


Abbildung 7.9: Dritter Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in Ge berechnet mit der Anharmonizität  $V_3$

Werten für  $\phi'''(r)$ , kann man die Vorzeichen der ersten beiden Nachbarschalen berechnen, die mit den störungstheoretisch ermittelten übereinstimmen.

Im Gegensatz zum ersten und zweiten Kumulanten treten im Falle der dritten Kumulanten zwei verschiedene Verläufe bei der siebten Nachbarschale auf, die unterschiedliche Vorzeichen und Größenordnungen besitzen. Ursache dafür ist der Umstand, dass hier Nachbaratome aus zwei verschiedenen Symmetrieklassen auftreten (siehe Tabelle 1.1). Der Kumulant der Nachbarschale, die durch die Atome auf den zu  $\frac{R}{4}(3, 3, \bar{3})$  äquivalenten Positionen in Bezug auf das Zentralatom gebildet wird, weist gerade Eigenschaften auf, wie sie für ungerade Nachbarschalen zu erwarten sind. Die Atome auf den zu  $\frac{R}{4}(5, 1, 1)$  äquivalenten Positionen erzeugen dagegen einen Kumulanten, dessen Eigenschaften sich eher bei denen der geraden Nachbarschalen einreihen. Dies zeigt, dass die Kumulanten-Eigenschaften nicht nur vom Abstand der Nachbarschale, sondern auch von ihrer Symmetrie beeinflusst werden.

Der Einfluss der Anharmonizität  $V_4$  auf den dritten Kumulanten kann hier nur abgeschätzt werden. Da sie Korrekturen zu den senkrechten Anteilen der atomaren Auslenkungen darstellen, ist ein Beitrag wie im Falle des ersten harmonischen Kumulanten nicht auszuschließen. Auf der anderen Seite könnten sie wie bereits die Beiträge durch  $V_3^2$  symmetriebedingt verschwinden. Da sie jedoch lediglich in der Ordnung  $1/R$  auftreten, sollten sie auf jeden Fall nur bei den ersten Nachbarschalen eine Rolle spielen und für weiter entfernte vernachlässigbar sein.

Die vierten Kumulanten für die ersten acht Nachbarschalen in Ge zeigt Abbildung 7.10. Der harmonische Beitrag (7.50) verschwindet aufgrund der Symmetrie ebenso wie die harmonische Korrelationen beinhaltenden Produkte in (7.55). Dadurch werden die Kumulanten lediglich durch die Anharmonizität  $V_3^2$  bestimmt.

Im Gegensatz zu  $C_3$  besitzen alle vierten Kumulanten dasselbe Vorzeichen. Durch die fehlende  $R$ -Abhängigkeit des  $V_3^2$ -Beitrags weisen sie zudem alle dieselbe Größenordnung auf. Der Kumulant der siebten Nachbarschale spaltet sich auch in diesem Fall wieder auf.

Für den vierten Kumulanten existieren experimentelle Daten [19]. Sie wurden den Rechnungen jedoch nicht gegenübergestellt, da sie diese um eine Größenordnung übertreffen. Anzunehmen ist daher, dass der dominierende Beitrag des vierten Kumulanten von der Anharmonizität  $V_4$  herrührt, die noch nicht störungstheoretisch erfassbar ist. Die durch  $V_3^2$  bestimmten Beiträge sind demnach eher als Korrektur zu diesen aufzufassen, so dass eine endgültige numerische Beschreibung des vierten Kumulanten und damit der symmetrischen Abweichung der atomaren Verteilungsfunktion von der Gauß-Verteilung also noch aussteht.

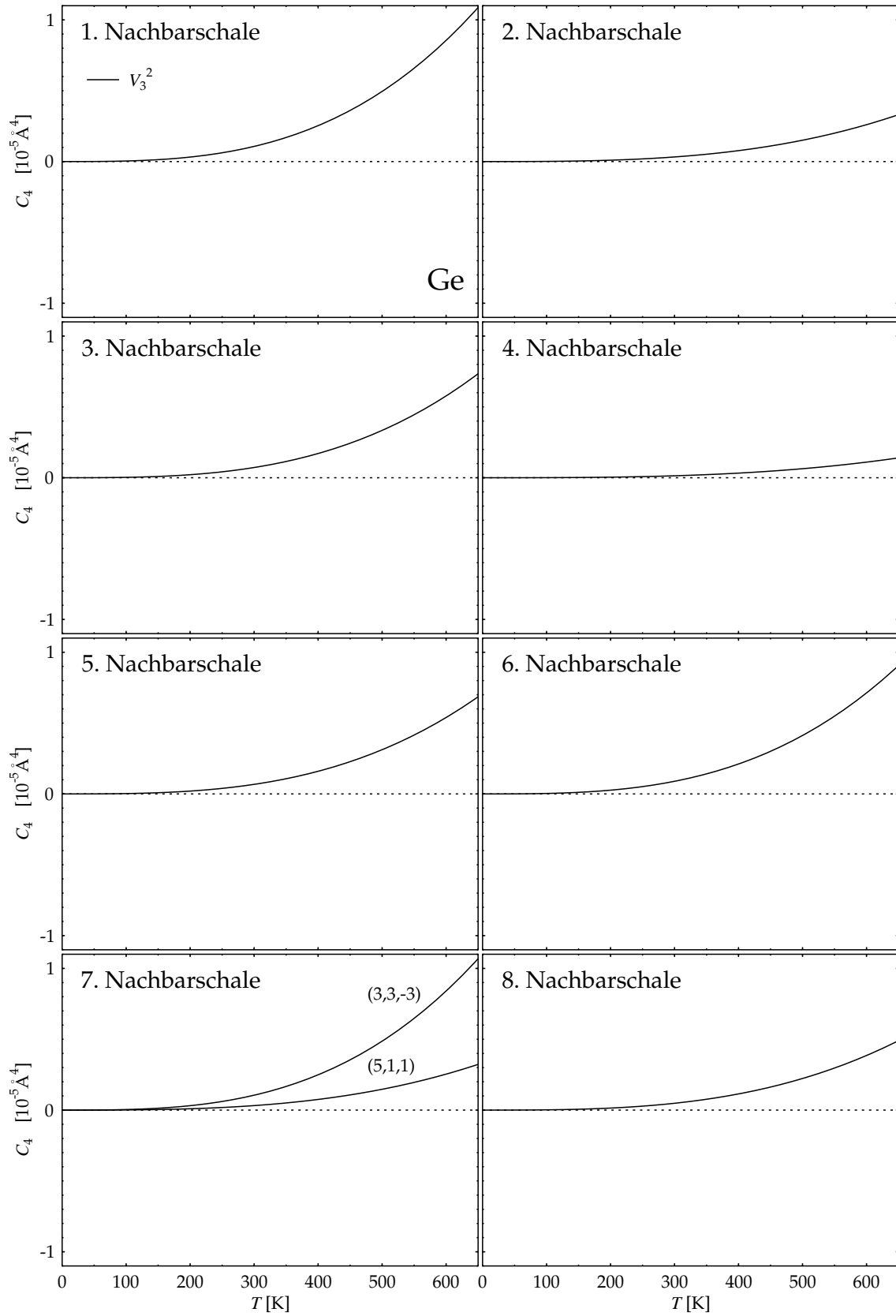


Abbildung 7.10: Vierter Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in Ge berechnet mit der Anharmonizität  $V_3^2$

**Si**

Die Kumulanten  $C_1$  bis  $C_4$  für die ersten acht Nachbarschalen in Si werden in den Abbildungen 7.11 bis 7.14 dargestellt. Die Berechnungen erfolgten analog zu denen im Ge-Fall. Experimentelle Vergleichsdaten lagen noch keine vor.

Im Wesentlichen kann die für Ge geführte Diskussion übernommen werden. Unterschiede ergeben sich für Si dagegen im Falle der Nullpunkt-Fluktuationen, die bei Si durchgängig ausgeprägter sind als bei Ge, während sich die Situation im Hochtemperaturfall umkehrt. Diese Situation konnte bereits bei der Diskussion des Debye-Waller-Exponenten im vorigen Kapitel konstatiert werden. Im Falle der EXAFS-Kumulanten heißt das, dass die Korrelationen der senkrechten Auslenkungsanteile, die Varianz der atomaren Verteilung und die Asymmetrie der Verteilung geringer sind als bei Ge. Da auch  $C_2$  gegenüber Ge abfällt, sind in diesem Fall auch die parallelen Beiträge zu den atomaren Auslenkungen kleiner.

Der auf der kubischen Anharmonizität beruhende dritte Kumulant ist bei Si kleiner als bei Ge und lässt somit einen geringeren Einfluss auf die Asymmetrie bei Si schließen.

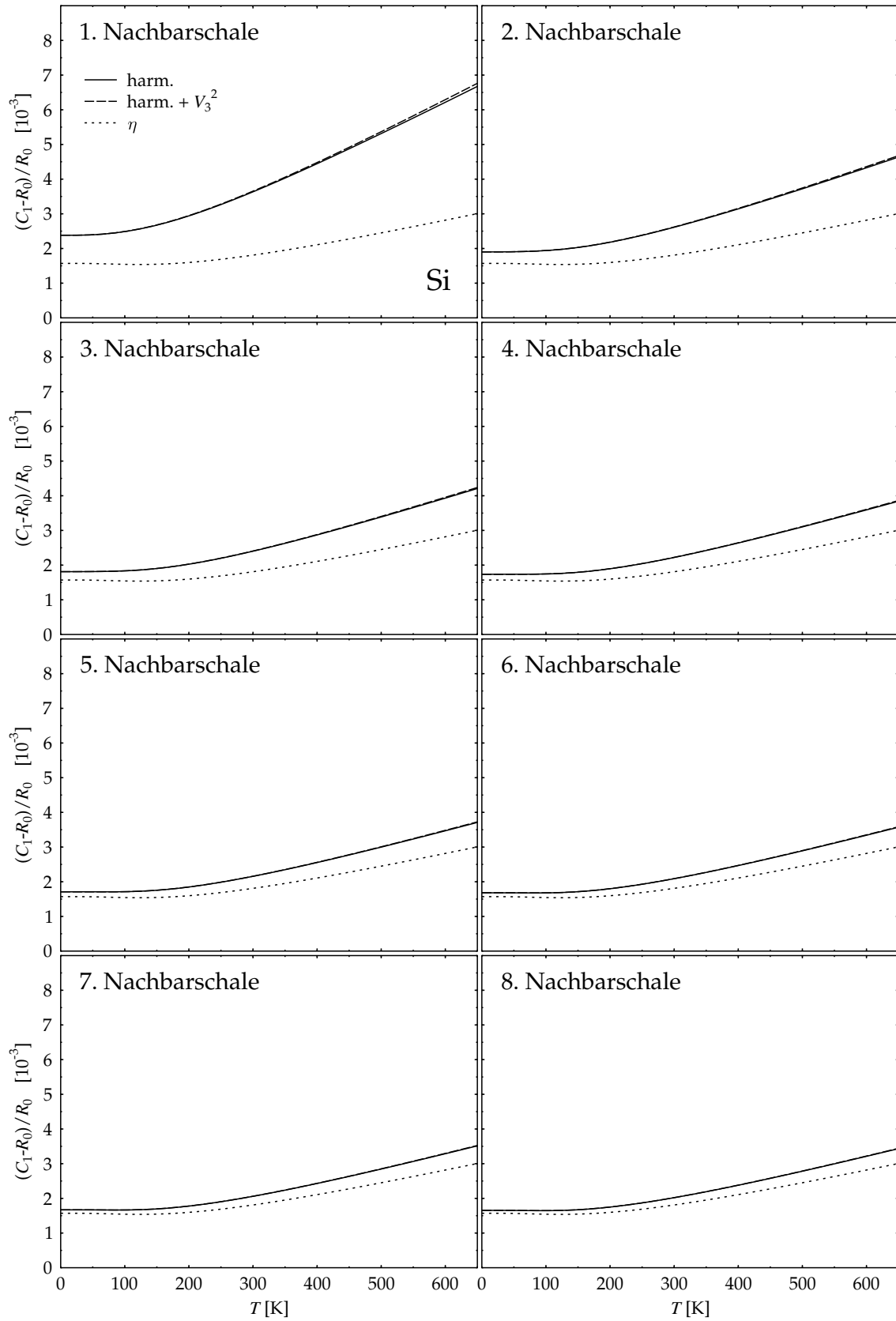


Abbildung 7.11: Relativer erster Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in Si im Vergleich zur homogenen Verzerrung  $\eta$



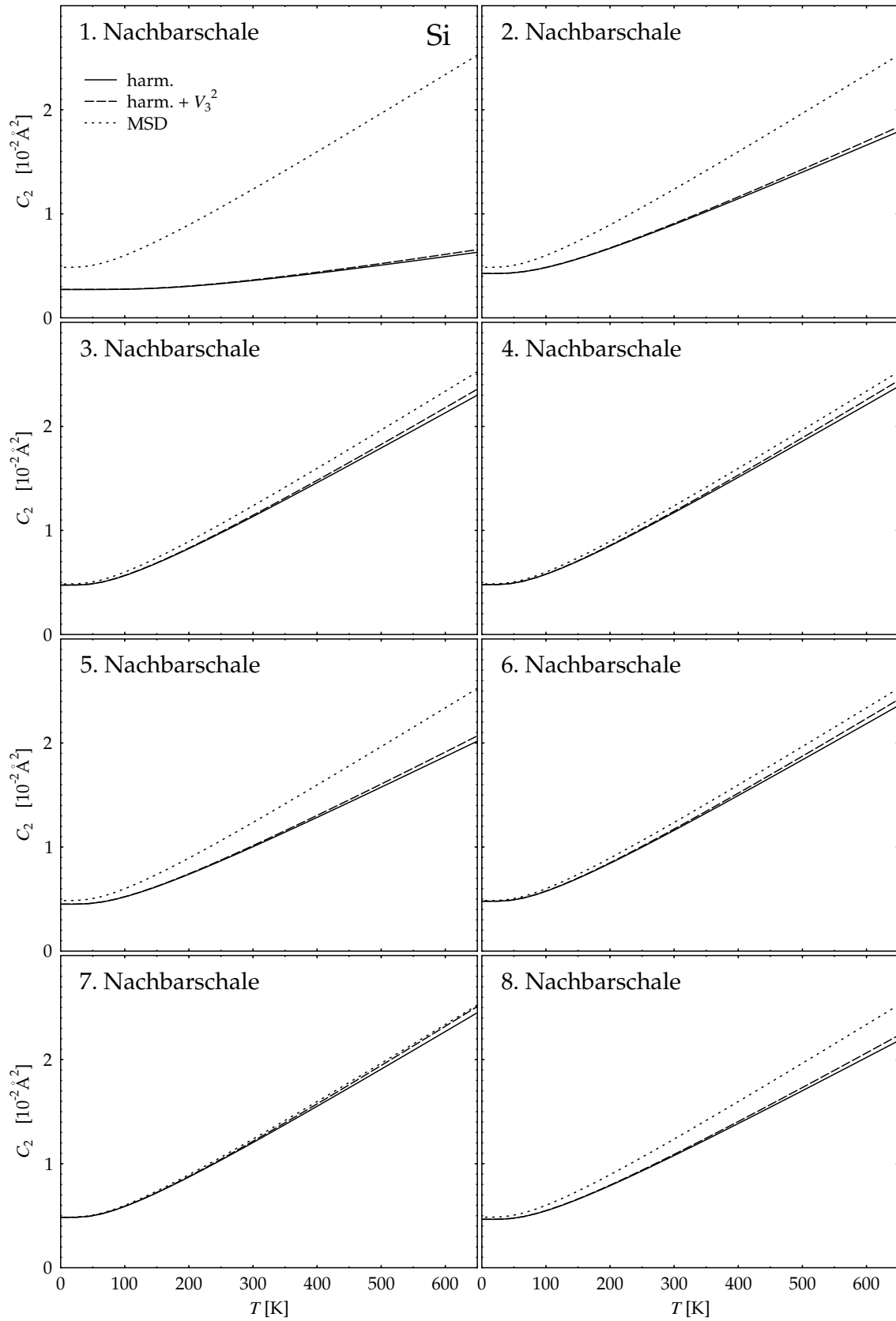


Abbildung 7.12: Zweiter Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in Si. Vergleich der harmonischen mit den durch  $V_3^2$  korrigierten Rechnungen. Gepunktete Linien geben Summe der mittleren quadratischen Auslenkungen (MSD) der beiden Si-Atome an

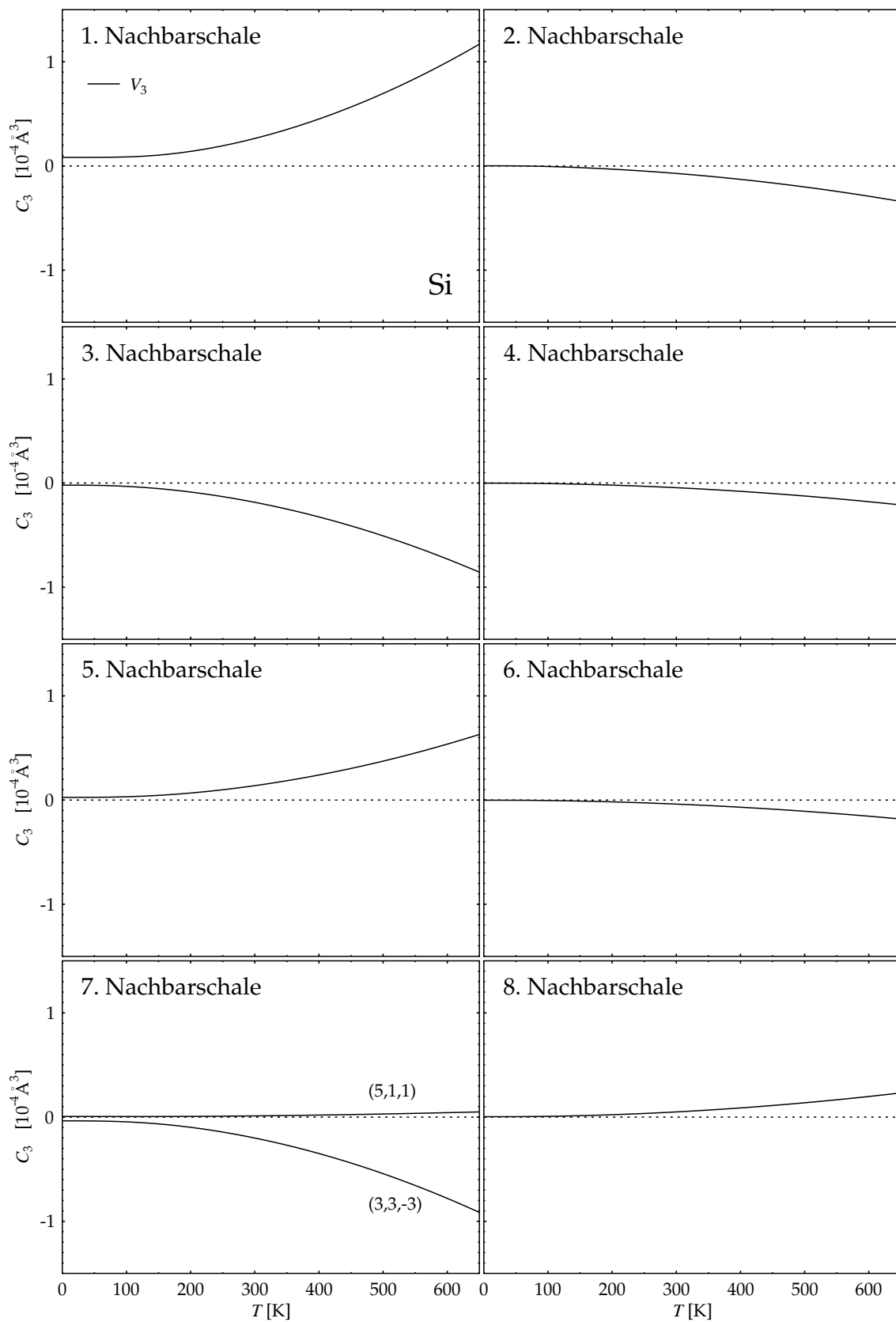


Abbildung 7.13: Dritter Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in Si berechnet mit der Anharmonizität  $V_3$

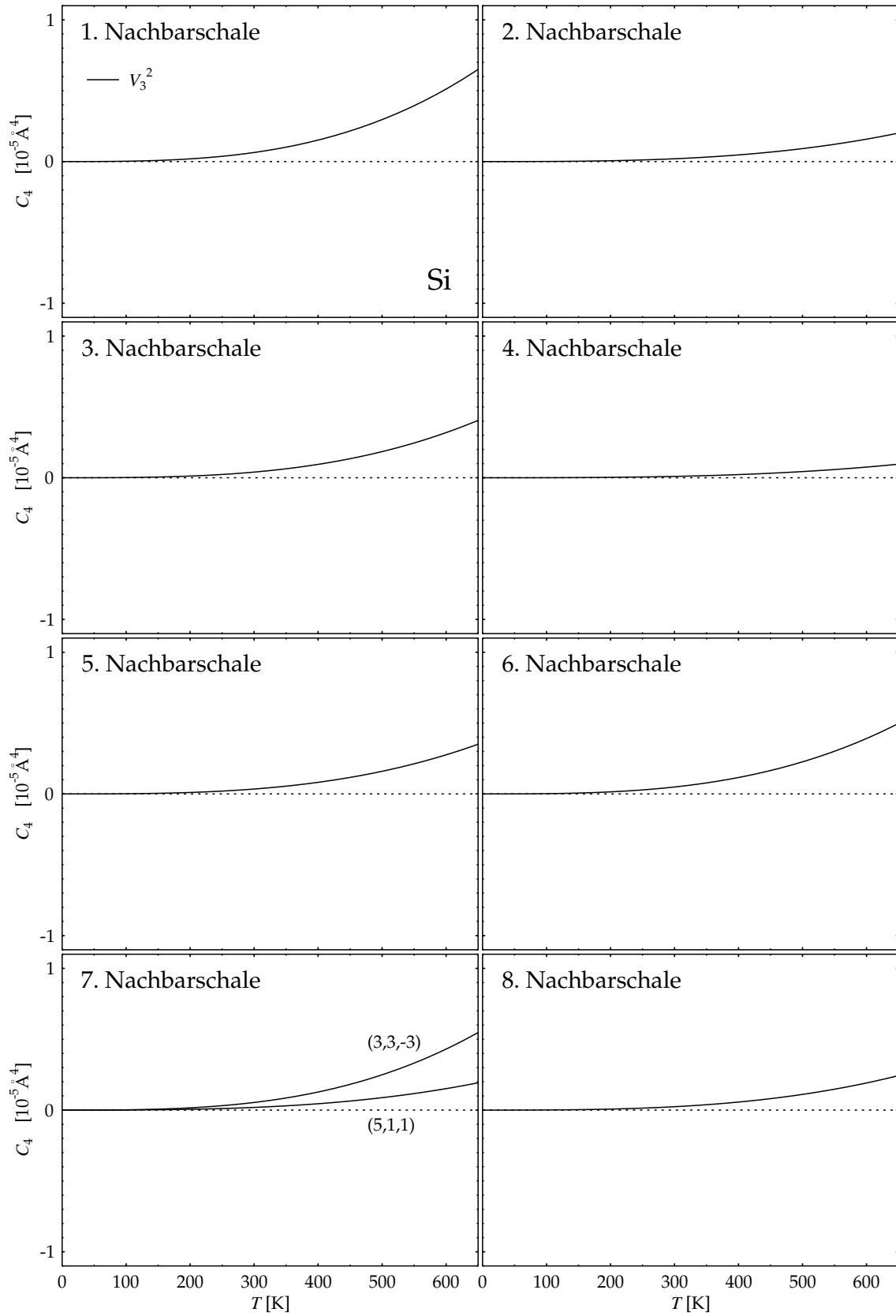


Abbildung 7.14: Vierter Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in Si berechnet mit der Anharmonizität  $V_3^2$

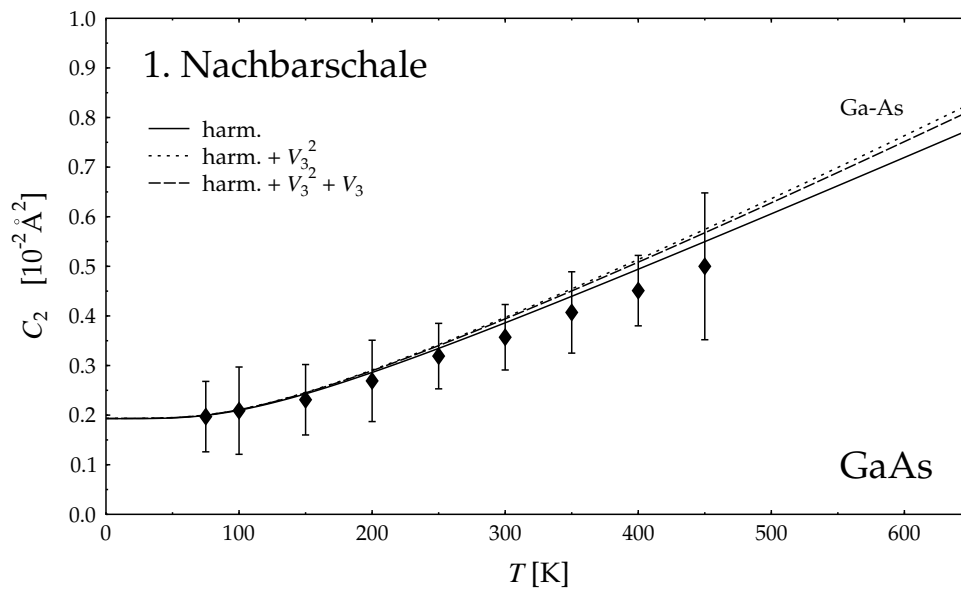


Abbildung 7.15: Zweiter Kumulant für die erste Nachbarschale in GaAs. Harmonisch und mit Korrekturen durch  $V_3^2$  und  $V_3$  berechnete theoretische Werte im Vergleich zu experimentellen Daten [18]

## GaAs

Auch für GaAs gilt grundsätzlich die für Ge geführte qualitative Diskussion. Auf spezielle Unterschiede und Gemeinsamkeiten soll jedoch eingegangen werden.

Für GaAs existieren experimentelle Daten für den zweiten Kumulanten der ersten drei Nachbarschalen [18], die in den Abbildungen 7.15 und 7.16 aufgetragen wurden. Da bei GaAs die Untergitter nicht mehr äquivalent sind, wurden die entsprechenden beteiligten Atompaare explizit gekennzeichnet.

Bei der ersten Nachbarschale ergibt sich ein zu Ge vergleichbarer Verlauf, wobei die Abweichungen des harmonischen Resultats zu den experimentellen Daten hier jedoch etwas ausgeprägter sind. Der Einfluss der Anharmonizitäten ist qualitativ vergleichbar, jedoch ebenfalls prägnanter: Durch  $V_3^2$  wird der harmonische Verlauf um 6.6 % nach oben korrigiert, während der ebenfalls negative  $V_3$ -Beitrag diesen Effekt auf 4.8 % absenkt.

Die zweite Nachbarschale wird aus Atomen desselben Untergitters gebildet, so dass zwei verschiedene Korrelationstypen auftreten können, nämlich zwischen Ga-Atomen und zwischen As-Atomen. Die beiden sich ergebenden Verläufe sind in Abbildung 7.16 oben eingezeichnet, wobei die störungstheoretischen Rechnungen in Übereinstimmung mit dem Experiment größere Werte für den Ga-Ga- als für den As-As-Kumulanten ergeben. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen beim Debye-Waller-Exponenten, die ebenfalls stärkere Selbstkorrelationen der Ga-Atome aufwiesen. Im Falle der dritten

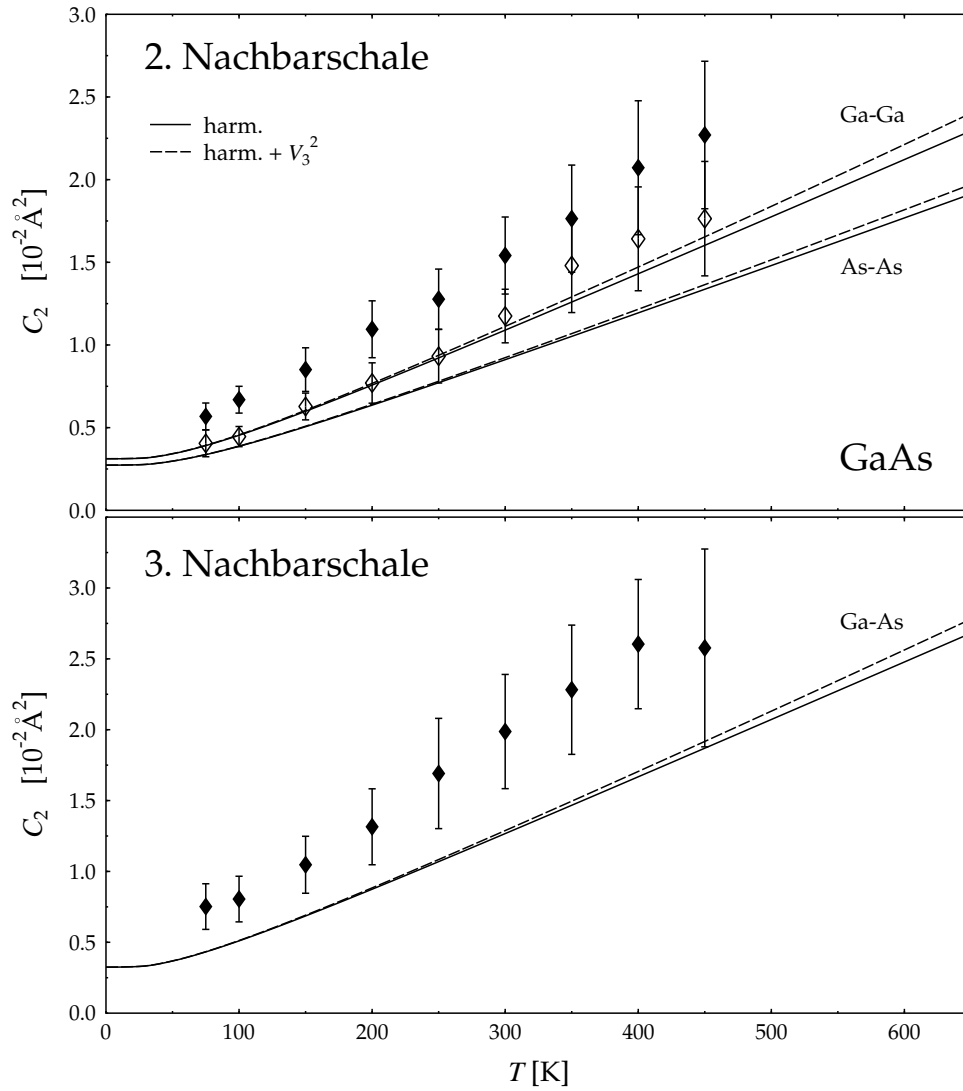


Abbildung 7.16: Zweiter Kumulant für die zweite (*oben*) und dritte (*unten*) Nachbarschale in GaAs. Harmonisch berechnete Werte, sowie mit Korrekturen durch  $V_3^2$  im Vergleich zu experimentellen Daten [18]

Nachbarschale ist wieder nur der Korrelationstyp Ga-As möglich. Analog zu Ge sind die harmonischen Kumulanten beider Nachbarschalen im Verhältnis zu den entsprechenden experimentellen Daten zu niedrig. Auch hier kann diese Diskrepanz nicht durch die Anharmonizität  $V_3^2$  erklärt werden. Es stellt sich also ebenfalls die Frage, ob die *single scattering approximation* bei höheren Nachbarschalen noch als gültig erachtet werden kann und wie groß der Einfluss von  $V_4$  auf das Ergebnis ist.

Abbildungen 7.17 und 7.18 zeigen die ersten und zweiten Kumulanten der ersten acht Nachbarschalen in GaAs. Die Ga-Ga-Paare weisen dabei durchgängig höhere Werte auf als die As-As-Paare. Für  $C_2$  kann dieses Verhalten wieder an Hand von (7.33) durch die höhere Selbstkorrelation von Ga im Vergleich zu As bei vergleichbaren Korrelationen zwischen den Atomsorten erklärt werden. Dies trifft zudem auch auf die Korrelationsfunktionen  $\langle u_j^2 \rangle$  und  $\langle u_i \cdot u_j \rangle$  zu, was die höheren Ga-Werte von  $C_1$  begründet.

Während für  $C_3$  noch keine experimentellen Daten vorliegen, zeigt sich bei denen für  $C_4$  [18] derselbe Sachverhalt wie bei Ge: Die theoretischen Werte sind um eine Größenordnung zu klein, so dass wohl auch hier die Berechnung von  $V_4$  zur endgültigen Erklärung des experimentellen Verlaufs nötig ist.

In den Abbildungen 7.19 und 7.20 sind die dritten und vierten Kumulanten von GaAs dargestellt. Im Vergleich zu Ge fallen sie wesentlich größer aus, während  $C_1$  und  $C_2$  noch mit den Ge-Kumulanten vergleichbar waren. Dies ist ein Zeichen für die größere Asymmetrie der atomaren Verteilungsfunktionen in GaAs aufgrund der verminderten Symmetrie der Zinkblende- im Vergleich zur Diamant-Struktur.

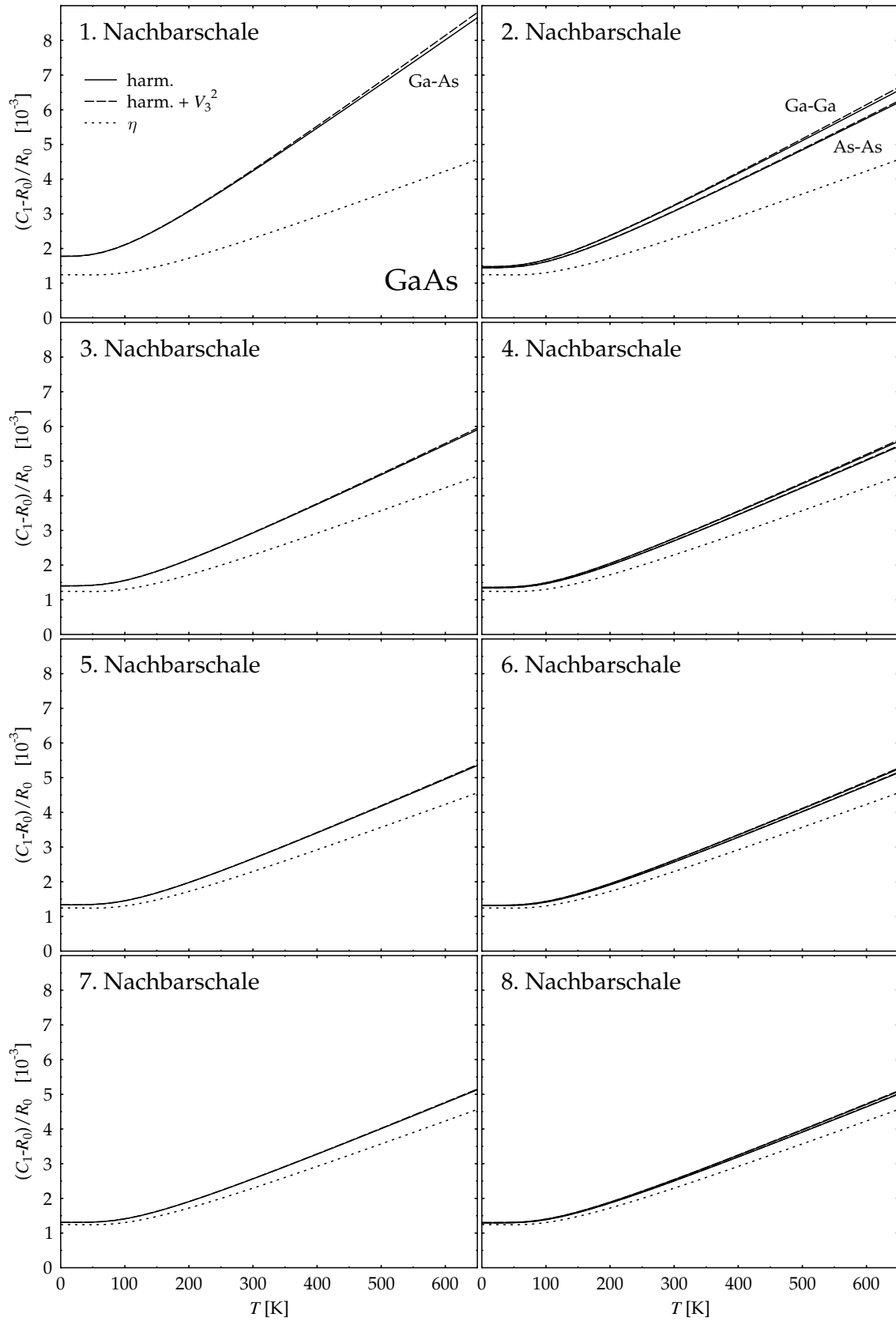


Abbildung 7.17: Relativer erster Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in GaAs im Vergleich zur homogenen Verzerrung  $\eta$

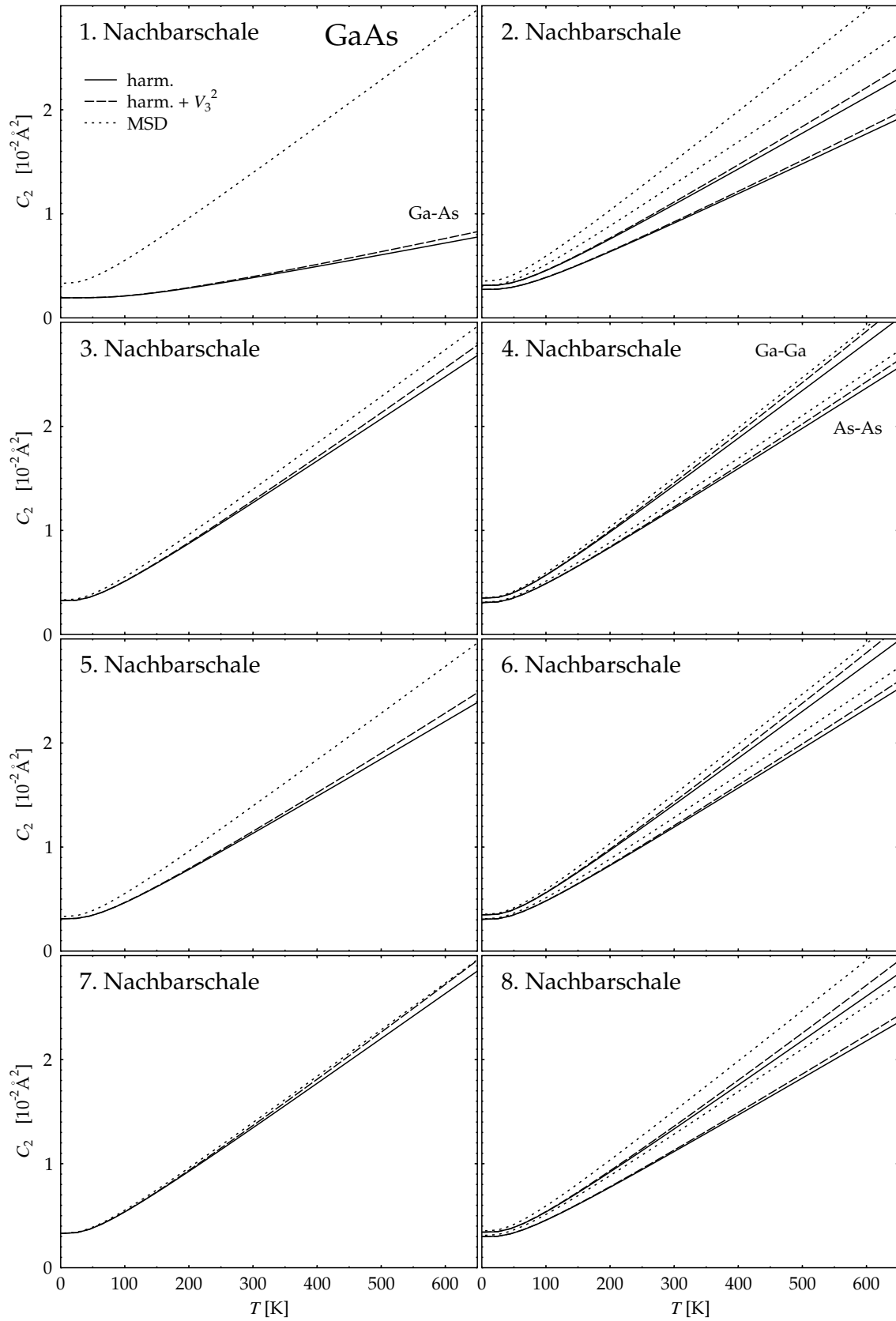


Abbildung 7.18: Zweiter Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in GaAs. Vergleich der harmonischen mit den durch  $V_3^2$  korrigierten Rechnungen. Gepunktete Linien geben entsprechende Summen der mittleren quadratischen Auslenkungen (MSD) der beteiligten Ga- bzw. As-Atome an



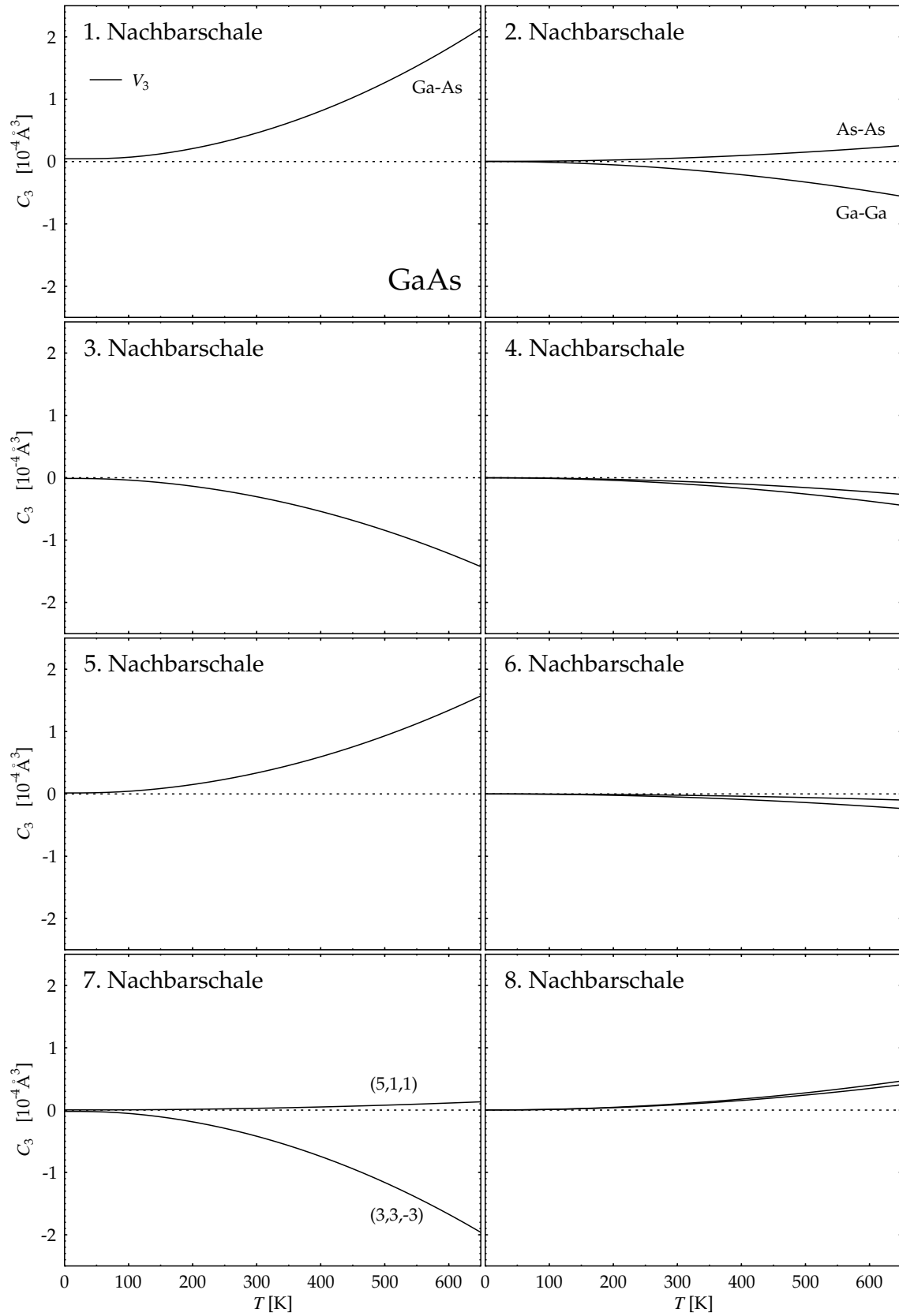


Abbildung 7.19: Dritter Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in GaAs berechnet mit der Anharmonizität  $V_3$

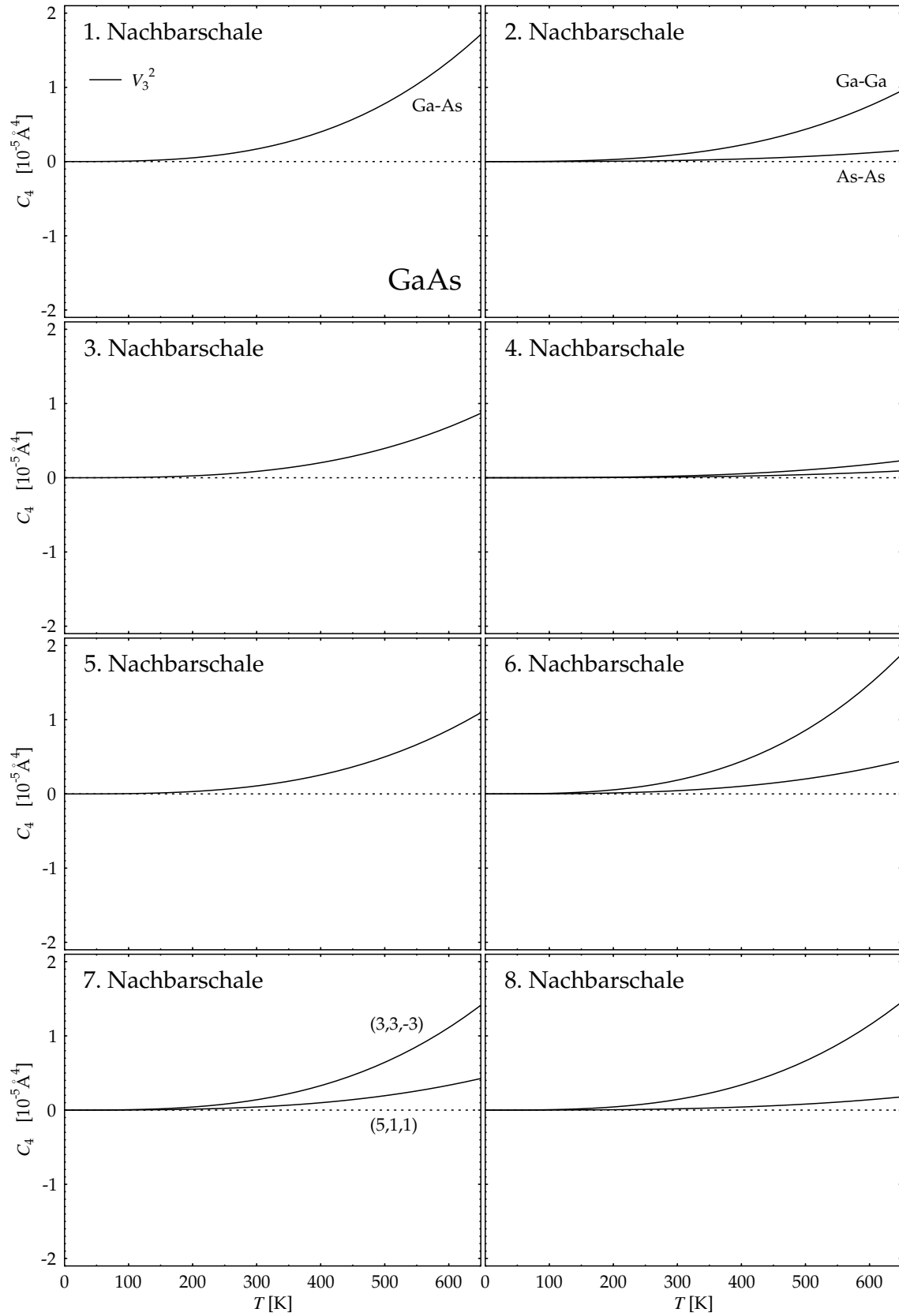


Abbildung 7.20: Vierter Kumulant für die ersten acht Nachbarschalen in GaAs berechnet mit der Anharmonizität  $V_3^2$

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neben den harmonischen Eigenschaften die auf der kubischen Anharmonizität beruhenden Phononen-Kopplungskoeffizienten der Materialien Si, Ge und GaAs mit *ab-initio*-Methoden berechnet, die auf der Dichtefunktional-Theorie und Dichtefunktional-Störungstheorie beruhen.

Die harmonischen Rechnungen wurden mit den beiden Programmen `pwscf` und `abinit` durchgeführt und ergaben auf der einen Seite die statischen Gittereigenschaften und hier insbesondere die Gitterkonstanten der den untersuchten Materialien zugrundeliegenden Diamant- bzw. Zinkblende-Struktur. Diese wiesen LDA-typisch zu geringe Werte im Vergleich zu experimentellen Referenzdaten auf. Die Fehler lagen aber alle in einem Bereich von nur etwa 2 %, so dass eine sehr gute Übereinstimmung konstatiert werden konnte. Auf der anderen Seite wurden die dynamischen harmonischen Eigenschaften ermittelt, zu denen die Phononenfrequenzen und -eigenvektoren zählen, die nicht zuletzt auch in die Phononen-Kopplungskoeffizienten eingehen. Sie sind durch Diagonalisieren der dynamischen Matrix in Form der Eigenwerte und -vektoren an jedem beliebigen Punkt der Brillouin-Zone zugänglich.

Die dynamischen Matrizen wurden für die Berechnung der thermodynamischen Korrelationsfunktionen auf der gesamten Brillouin-Zone benötigt. Da die Berechnung der dynamischen Matrizen teuer ist, wurde eine effiziente Interpolationsmethode angewendet. Dazu wurden die dynamischen Matrizen auf einer ausreichend dichten Mesh im reziproken Raum erzeugt, um durch anschließende Fouriertransformation die Informationen zur harmonischen Dynamik der Systeme in kompakten Kraftkonstantensätze im Ortsraum zu speichern. Sodann konnten die dynamischen Matrizen für praktisch beliebig viele Punkte im reziproken Raum durch Rücktransformation erzeugt und die dazugehörigen harmonischen Eigenschaften durch Diagonalisierung gewonnen werden. Die Gültigkeit dieser Vorgehensweise wurde durch Vergleich der Phononendispersionen auf ausgesuchten Hochsymmetrierichtungen im reziproken Raum mit experimentellen Referenzdaten überprüft. Sowohl für die Frequenzen, als auch die Symmetrieeigenschaften der Dispersionszweige ergaben sich hervorragende Übereinstimmungen.

Die für die Kopplungskoeffizienten benötigten dynamischen Tensoren konnten für

den kubischen Fall mit einem von Michael Schmitt entwickelten *ab-initio*-Programm erzeugt werden. Der im Vergleich zum harmonischen Fall nochmals erheblich gesteigerte Rechenaufwand machte eine ähnliche Vorgehensweise für ihre Erzeugung auf einer Vielzahl von Punkten im reziproken Raum nötig. Dazu wurde ein von Gerd Birner entwickeltes Verfahren zur Erzeugung der kubischen Ortsraum-Kraftkonstanten, die eine analog zum harmonischen Fall zentrale Rolle spielen, implementiert. Es basiert auf der Transformationsgleichung, die die Kopplungstensoren mit den Kraftkonstanten des direkten Raums verknüpft, und fasst sie als lineares Gleichungssystem auf. Durch Ausnützen aller Symmetrien der Gitterstruktur erlaubt es so die effiziente Speicherung aller auf den kubischen Anharmonizitäten beruhenden dynamischen Informationen der Systeme in irreduziblen Datensätzen, die mit Hilfe der Kopplungstensoren auf einer ausreichend dichten Mesh im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone als Eingabedaten erzeugt wurden. Sodann ist eine effiziente Interpolation der Kopplungstensoren an beliebigen Stellen im reziproken Raum durchführbar. Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zur Fourier-Interpolation liegt vor allem darin, dass die Kopplungstensoren in analytischer Form als Funktion ihrer Wellenvektoren vorliegen und Ableitungen nach diesen ebenfalls analytisch durchgeführt werden können.

Diese Eigenschaft wurde ausgenutzt, um die auf diese Weise interpolierten Kopplungstensoren einem strengen Test zu unterziehen. Dazu wurden die Grüneisen-Tensoren berechnet, die sowohl von den Kopplungstensoren, als auch deren Ableitungen nach Wellenvektoren abhängen. Zudem gehen die harmonischen Phononenfrequenzen und insbesondere die Eigenvektoren ein, was die Möglichkeit bot, diese mit verschiedenen Programmen berechneten harmonischen und anharmonischen Eingabedaten im Hinblick auf die Kompatibilität ihrer Symmetrieeigenschaften zueinander zu untersuchen. Dazu wurden die Dispersionen der Grüneisen-Tensoren und -Konstanten auf den Hauptsymmetrierichtungen im reziproken Raum berechnet. Sowohl die Konstanten, als auch die Haupt- und Nebendiagonalelemente der Tensoren zeigten gute bis sehr gute Übereinstimmungen mit den aus verschiedenen Quellen stammenden experimentellen Daten. Die mit den beiden Programmen *pwscf* und *abinit* erzeugten Phononenfrequenzen und Eigenvektoren wiesen in Kombination mit den anharmonischen Kraftkonstanten insbesondere bei den Symmetrieeigenschaften der Dispersionszweige keine signifikanten Unterschiede auf. Die erzielten Ergebnisse wurden daher als gültig betrachtet.

Im Hinblick auf die EXAFS-Kumulanten, in die die temperaturabhängigen atomaren Abstände eingehen, wurde die thermische Ausdehnung berechnet. Diese hängt über den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von den Grüneisen-Konstanten und damit von den Kopplungstensoren der gesamten Brillouin-Zone ab. Durch Vergleich mit den für alle Materialien zur Verfügung stehenden experimentellen Daten konnte so zu-

sätzlich deren Gültigkeit jenseites der Hauptsymmetrierichtungen im gesamten reziproken Raum abgeschätzt werden. Für den Ausdehnungskoeffizienten ergaben sich in allen Temperaturbereichen gute Übereinstimmungen. Die temperaturabhängigen Gitterkonstanten wiesen abgesehen von einem LDA-typischen zu niedrigen Verlauf ebenfalls gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf.

Mit Hilfe der so erzeugten und getesteten harmonischen und anharmonischen Kraftkonstanten konnten sowohl der Debye-Waller-Faktor, wie er bei Streuprozessen auftritt, als auch der EXAFS-Debye-Waller-Faktor berechnet werden. Diese hängen sie von Korrelationsfunktionen der atomaren Auslenkungen ab und können mit Hilfe der thermodynamischen Störungstheorie berechnet werden. Dies geschah durch Entwicklung bis einschließlich zur zweiten Störungsordnung, sowie unter Berücksichtigung der Störungen  $V_3$ ,  $V_4$  und  $V_3^2$ . Numerisch konnten die Terme ausgewertet werden, die von den kubischen Störungen abhingen.

Im Falle des Debye-Waller-Faktors wurde der Exponent mit Hilfe der Kumulanten-Entwicklung ausgewertet. Es ergaben sich fünf numerisch erfassbare Korrelationsfunktionen, von denen die harmonische  $\langle(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^2\rangle_0$  den dominierenden Beitrag lieferte und einen im Hochtemperaturbereich linearen Verlauf aufwies. Die durch die Anharmonizität  $V_3$  bestimmte Korrelation  $\langle\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}\rangle_1$  verschwand symmetriebedingt. Die ebenfalls durch  $V_3$  bestimmte Korrelation  $\langle(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^3\rangle_1$ , sowie die durch  $V_3^2$  bestimmte Korrelation  $\langle(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^2\rangle_2$  wiesen eine  $T^2$ -Abhängigkeit im Hochtemperaturregime auf. Ihre Werte waren um zwei Größenordnungen kleiner als die der harmonischen Funktion. Die Korrelation  $\langle(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^3\rangle_1$  war zudem rein imaginär und trug daher nicht zur temperaturbedingten Dämpfung des Streusignals bei, die durch den Realteil des Debye-Waller-Exponenten bestimmt wird.  $\langle(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^2\rangle_2$  stellte somit den dominierenden anharmonischen Beitrag zur Dämpfung, die jedoch aus Unkenntnis der durch  $V_4$  bestimmten Funktion  $\langle(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^2\rangle_1$ , von der man einen dazu vergleichbaren Beitrag erwartet, nicht vollständig beschrieben werden konnte. Die Korrelation  $\langle(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^4\rangle_2$  wies im Hochtemperaturbereich eine  $T^3$ -Abhängigkeit auf und lieferte Werte, die im Vergleich zur harmonischen Korrelation um zwölf Größenordnungen kleiner und damit bereits vernachlässigbar waren. Der anharmonische Beitrag zum Debye-Waller-Exponenten scheint daher mit den hier behandelten Korrelationen praktisch vollständig numerisch bestimmbar zu sein.

Jede Korrelation wies Nullpunkt-Fluktuationen auf, die im harmonischen Fall am stärksten ausgeprägt waren, während sie bei  $\langle(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^4\rangle_2$  praktisch vernachlässigt werden konnten. Die größten Effekte wies hier Si auf, die bei Ge, Ga und As lagen darunter. Die stärkste Dämpfung des Streusignal bei höheren Temperaturen trat bei Ga auf. Ebenso verhielt es sich im Wesentlichen mit dem anharmonischen Einfluss, der bei Ga am stärksten, insgesamt aber nicht sehr ausgeprägt war. Der Vergleich der Debye-Waller-Exponenten

mit experimentellen Referenzdaten ergab eine gute Übereinstimmung.

Zur Beschreibung des EXAFS-Debye-Waller-Faktors wurde dieser durch die ersten vier Kumulanten einer entsprechenden Entwicklung dargestellt, die sodann in Abhängigkeit der Momente der atomaren Abstandsverteilung angegeben wurden. Die weitere Entwicklung erfolgte unter Einbeziehung sowohl paralleler, als auch senkrechter Anteile der atomaren Auslenkungsunterschiede. Dies führte auf Korrelationsfunktionen, die auf jene zurückgeführt werden konnten, die bereits im Zusammenhang mit dem Debye-Waller-Exponenten erarbeitet wurden.

Bereits die harmonischen Ergebnisse für den ersten Kumulanten der ersten Nachbarschale in Ge ergab sehr gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Werten. Die anharmonischen Einflüsse korrigierten das Ergebnis dagegen nur sehr wenig nach oben.

Darüber hinaus konnte bestätigt werden, dass der Unterschied in der thermischen Ausdehnung, wie er in XRD- bzw. EXAFS-Experimenten gemessen wird, gerade durch die senkrechten Auslenkungsanteile erzeugt wird. Mit wachsender Entfernung der Nachbarschale zum Zentralatom nimmt der relative Einfluss dieser senkrechten Auslenkungsanteile jedoch ab. Zudem konnte der klassisch nicht erklärbare, auf quantenmechanische Nullpunkts-Fluktuationen beruhende Effekt bei  $T = 0$  bestätigt werden.

Der zweite Kumulant für die erste Nachbarschale stimmte ebenfalls gut mit den experimentellen Daten für Ge und GaAs überein. Bei höheren Nachbarschalen näherten sich die Werte dieser MSRD rasch den MSD-Beiträgen an, was auf eine schwächer werdende Korrelation der entsprechenden Nachbarschalen schließen lässt.

Der Vergleich der berechneten harmonischen Verläufe der zweiten und dritten Nachbarschalen ergab jedoch systematische Abweichungen von den experimentellen Daten. Diese wiesen deutlich größere Werte auf, was auch durch die anharmonischen Korrekturen durch  $V_3$  nicht erklärt werden konnte. Einerseits muss also die der Analyse zugrundeliegende *single scattering approximation* in Frage gestellt, also Mehrfachstreuungen bei höheren Nachbarschalen in Betracht gezogen werden. Andererseits ist der mögliche Einfluss der Störung  $V_4$  noch unklar. Während dieser für die erste Nachbarschale noch verschwindet, könnten die Symmetrien der weiteren Nachbarschalen für endliche Beiträge durch die quartischen Anharmonizitäten sorgen.

Die harmonischen Beiträge zum dritten Kumulanten verschwanden, so dass dieser auf rein anharmonischen Effekten durch  $V_3$  beruhte. Für die erste Nachbarschale in Ge konnten die Messdaten gut durch die störungstheoretisch erzielten Ergebnisse bestätigt werden. Sowohl die quadratische Temperaturabhängigkeit bei hohen Temperaturen, als auch die nur quantenmechanisch erklärbaren Nullpunkt-Fluktuationen konnten reproduziert werden. Die in der siebten Nachbarschale auftretenden, nicht symmetrieäquivalenten Atompositionen erzeugten unterschiedliche Kumulantenverläufe und belegten

damit neben dem Einfluss des Abstandes auch den der vorliegenden Symmetrien des Systems auf  $C_3$ . Die insgesamt größeren Werte für die asymmetrischen Abweichung der atomaren Verteilungsfunktion von der Gauß-Form bei GaAs im Vergleich zu Ge unterstreicht diese Aussage.

Die vierten Kumulanten wurden ausschließlich durch Beiträge von  $V_3^2$  bestimmt und wiesen dadurch die erforderliche  $T^3$ -Abhängigkeit im Hochtemperaturregime auf. Jedoch lagen die störungstheoretischen Ergebnisse für die erste Nachbarschale in Ge und GaAs um eine Größenordnung unter den experimentellen Vergleichsdaten. Man kann also ähnlich wie im Falle der zweiten Kumulanten darüber spekulieren, ob die  $C_4$  hauptsächlich durch Anharmonizitäten vierter Ordnung bestimmt werden, während die hier berechneten Beiträge lediglich als Korrekturen dazu aufgefasst werden dürfen.

Eine endgültige Klärung dieser Frage kann bis auf Weiteres allerdings nicht passieren. Für die Ermittlung quartischer Anharmonizitäten ist die Kenntnis der Kohn-Sham-Wellenfunktion zweiter Ordnung nötig, deren Berechnung aufgrund des erheblichen numerischen Aufwandes noch nicht möglich ist.





# Literaturverzeichnis

- [1] ABE, Y., AND IMAI, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, Suppl. 25-1 (1986), 67.
- [2] ALDRED, P. J. E., AND HART, M. *Proc. Roy. Soc. A* **332** (1973), 239.
- [3] ANASTASSAKIS, E., PINCZUK, A., BURSTEIN, E., POLLAK, F. H., AND CARDONA, M. *Sol. Stat. Comm.* **8** (1970), 133.
- [4] BACHELET, G. B., HAMANN, D. R., AND SCHLÜTER, M. *Phys. Rev. B* **26** (1982), 4199.
- [5] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., CORSO, A. D., AND GIANNOZZI, P. *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001), 515.
- [6] BARONI, S., GIANNOZZI, P., AND TESTA, A. *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 1861.
- [7] BARRON, T. H. K., AND KLEIN, M. L. Dynamical properties of solids. vol. 1. North-Holland, Amsterdam, 1974, p. 391.
- [8] BENI, G., AND PLATZMAN, P. M. *Phys. Rev. B* **14** (1976), 1514.
- [9] BIRNER, G. PhD thesis, Universität Regensburg, 2002.
- [10] BORN, M., AND OPPENHEIMER, J. R. *Ann. Phys.* **84** (1927), 457.
- [11] BUTT, N. M., BASHIR, J., WILLIS, B. T. M., AND HEYER, G. *Acta Crystogr. A* **44** (1988), 396.
- [12] BÖHM, M. Regensburg, 2002. Diplomarbeit.
- [13] CARDONA, M., KUNC, K., AND MARTIN, R. M. *Solid. Stat. Comm.* **44** (1982), 1205.
- [14] CARR, R. H., AND AD G. K. WHITE, R. D. M. *Phil. Mag.* **12** (1965), 157.
- [15] CERDEIRA, F., BUCHENAUER, C. J., POLLAK, F. H., AND CARDONA, M. *Phys. Rev. B* **5** (1972), 580.
- [16] CHADI, D. J., AND COHEN, M. J. *Phys. Rev. B* **8** (1973), 5747.

- [17] COUSINS, C. S. G., GERWARD, L., OLSEN, J. S., SELSMARK, B., AND SHELDON, B. J. *J. Phys. C* **20** (1987), 29.
- [18] DALBA, G., DIOP, D., FORNASINI, P., AND ROCCA, F. *J. Phys.: Condens. Mat.* **6** (1994), 3599.
- [19] DALBA, G., FORNASINI, P., GRAZIOLI, M., AND ROCCA, F. *Phys. Rev. B* **52** (1995), 11034.
- [20] DALBA, G., FORNASINI, P., GRISENTI, R., PASQUALINI, D., DIOP, D., AND MONTI, F. *Phys. Rev. B* **58** (1998), 4793.
- [21] DALBA, G., FORNASINI, P., GRISENTI, R., AND PRANS, J. *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 4240.
- [22] DEINZER, G. PhD thesis, Universität Regensburg, 2002.
- [23] FEYNMAN, P. P. *Phys. Rev. B* **56** (1939), 340.
- [24] FREUND, J., INGALLS, R., AND CROZIER, E. *Phys. Rev. B* **39** (1989), 12537.
- [25] FUJIKAWA, T., AND MIYANAGA, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993), 4108.
- [26] GAAL-NAGY, K., SCHMITT, M., PAVONE, P., AND STRAUCH, D. *Comp. Mat. Sci.* **22** (2001), 49.
- [27] GANESAN, S., MARADUDIN, A. A., AND OITMAA, J. *Ann. Phys.* **56** (1970), 556.
- [28] GONZE, X. *Phys. Rev. A* **52** (1995), 1096.
- [29] GONZE, X., AND VIGNERON, J. P. *Phys. Rev. B* **39** (1989), 13120.
- [30] HALL, R. O. A. *Acta Crystogr.* **14** (1961), 1004.
- [31] HARTWIGSEN, C., GOEDECKER, S., AND HUTTER, J. *Phys. Rev. B* **58** (1998), 3641.
- [32] HELLMANN, H. *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Leipzig, 1937.
- [33] HOHENBERG, P., AND KOHN, W. *Phys. Rev.* **136** (1964), B864.
- [34] IBACH, H. *Phys. Status Solidi* **31** (1969), 625.
- [35] JEX, H. PhD thesis, Universität Frankfurt am Main, 1969.
- [36] KLEINMAN, L. *Phys. Rev.* **128** (1962), 2614.
- [37] KLOTZ, S., BESSON, J. M., BRADEN, M., KARCH, K., BECHSTEDT, F., STRAUCH, D., AND MARSHALL, W. G. *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 1313.

- [38] KLOTZ, S., BESSON, J. M., BRADEN, M., KARCH, K., BECHSTEDT, F., STRAUCH, D., AND PAVONE, P. *Phys. Status Solidi (b)* **198** (1996), 105.
- [39] KOHN, W., AND SHAM, L. J. *Phys. Rev.* **140** (1965), A1133.
- [40] KONINGSBERGER, D. C., AND PRINS, R. *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Wiley, New York, 1988.
- [41] LANG, G., KARCH, K., SCHMITT, M., PAVONE, P., MAYER, A. P., WEHNER, R. K., AND STRAUCH, D. *Phys. Rev. B* **59** (1999), 6182.
- [42] LINDGREEN, B. W. *Statistical Theory*. The Macmillan Company, London, 1970.
- [43] LITTLEWOOD, P. B. *J. Phys. C* **13** (1980), 4893.
- [44] MADELUNG, O., SCHULZ, M., AND WEISS, H., Eds. *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. **17b**. Springer-Verlag, 1982.
- [45] MADELUNG, O., VON DER OSTEN, W., AND RÖSSLER, U. *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, vol. **22**. Springer-Verlag, 1987.
- [46] MAHAN, G. D. *Many Particle Physics*. Kluwer, New York, 2000.
- [47] MAIR, S. L. *J. Phys. C* **13** (1980), 2857.
- [48] MAYER, A. P., AND WEHNER, R. K. *Phys. Status Solidi (b)* **126** (1984), 91.
- [49] MCSKIMIN, H. J., AND ANDREATCH, O. *J. Appl. Phys.* **35** (1964), 3312.
- [50] MCSKIMIN, H. J., JAYARAMAN, A., AND ANDREATCH, P. *J. Appl. Phys.* **38** (1967), 2362.
- [51] MURNAGHAN, F. *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **30** (1944), 244.
- [52] NILSSON, G., AND NELIN, G. *Phys. Rev. B* **3** (1971), 364.
- [53] NILSSON, G., AND NELIN, G. *Phys. Rev. B* **6** (1972), 3777.
- [54] NOVIKOVA, S. I. *Sov. Phys. – Solid State* **3** (1961), 129.
- [55] OLEGO, D., AND CARDONA, M. *Phys. Rev. B* **25** (1982), 1151.
- [56] PAVONE, P. PhD thesis, International School for Advanced Studies (SISSA), 1991.
- [57] PAVONE, P., 2006. Private Mitteilung.

- [58] PAYN, R. T. *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964), 52.
- [59] PENG, L. M., REN, S., DUDAREV, S. L., AND WHELAN, M. J. *Acta Crystogr. A* **52** (1996), 456.
- [60] PERDEW, J. P., AND ZUNGER, A. *Phys. Rev. B* **23** (1981), 5048.
- [61] PIERRON, E. D., PARKER, D. L., AND MCNEELY, J. B. *Acta Crystogr.* **21** (1966), 290.
- [62] PRECHTEL, J., KALUS, J., LÜSCHER, E., PINTSCHOVIVUS, L., AND GHOSH, R. *Phys. Status Solidi (b)* **93** (1979), 653.
- [63] RICHTER, W., RENUCCI, J. B., AND CARDONA, M. *Sol. Stat. Comm.* **16** (1975), 131.
- [64] RÖSSLER, U. *Solid State Theory*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
- [65] SCHMITT, M. PhD thesis, Universität Regensburg, 1999.
- [66] SHAH, J. S., AND STRAUMANIS, M. E. *Solid. Stat. Comm.* **10** (1972), 159.
- [67] SINGH, B. D., AND DAYAL, B. *Phys. Status Solidi* **38** (1970), 141.
- [68] SINGH, H. P. *Acta Crystogr.* **24a** (1968), 469.
- [69] SIROTA, N. N., ANTUKHOV, A. M., AND SIDOROV, A. A. *Sov. Phys. Dokl.* **29** (1984), 662.
- [70] SLACK, G. A., AND BARTRAM, S. F. *J. Appl. Phys.* **46** (1975), 89.
- [71] SMITH, T. F., AND WHITE, G. K. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** (1975), 2031.
- [72] SPARKS, P., AND SWENSON, C. A. *Phys. Rev.* **163** (1967), 779.
- [73] STEVENSON, A. W. *Acta Crystogr. A* **50** (1994), 621.
- [74] STRAUCH, D., AND DORNER, B. *J. Phys. Cond. Mat.* **2** (1990), 1457.
- [75] STRAUMANIS, M. E., AND KIM, C. D. *Acta Crystogr.* **19** (1965), 256.
- [76] TOULOUKIAN, Y. S., KIRBY, R. K., TAYLOR, R. E., AND DESAI, P. D. *Thermophysical Properties of Matter*, vol. **12**. Plenum New York, 1977.
- [77] TROMMER, R., MÜLLER, H., CARDONA, M., AND VOGL, P. *Phys. Rev. B* **21** (1980), 4869.
- [78] TROULLIER, N., AND MARTINS, J. L. *Phys. Rev. B* **43** (1991), 1993.
- [79] WEINSTEIN, B. A., AND PIERMARINI, G. J. *Phys. Rev. B* **12** (1975), 1172.

- [80] YIM, W. M., AND PAFF, R. J. *J. Appl. Phys.* **45** (1974), 1456.
- [81] YU, P. Y., AND CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, Berlin, 2005.
- [82] ZEIN, N. E. *Sov. Phys.: Solid State* **26** (1984), 1825.



# Danksagung

Zum Schluss gilt mein Dank all den Menschen, die mich beim Verfassen meiner Dissertation unterstützt haben. Insbesondere möchte ich folgende Personen hervorheben.

An erster Stelle danke ich *Herrn Prof. Dr. Strauch* für seinen fachlichen Rat und seine große Hilfsbereitschaft – aber vor allem für seine große Geduld. Die gemeinsamen Experimentierwochen in Grenoble sowie die abendlichen Picknicks waren sowohl fachlich als auch menschlich eine große Bereicherung für mich.

*Pasquale Pavone* möchte ich für seine Erläuterungen bei theoretischen und numerischen Sachfragen danken. Zudem durfte ich in der langjährigen Zusammenarbeit im Bereich der Lehre viel von ihm lernen.

*Gerd Birner* danke ich für seine Unterstützung bei kniffligen Fragen und die Zeit, die er sich für mich genommen hat.

*Gernot Deinzer* möchte ich für seine Ratschläge und seinen Humor danken.

*Meiner Familie* danke ich für ihre Unterstützung und ihr großes Verständnis während all der Zeit.

*Ute*, vielen Dank für Deine Liebe!

