

Elektronische und exzitonische Anregungen in magnetischen Isolatoren

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. Claudia Rödl
geboren am 12. Oktober 1981 in Erfurt

Gutachter:

1. Prof. Dr. sc. nat. Friedhelm Bechstedt, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Arno Schindlmayr, Universität Paderborn
3. Dr. Lucia Reining, Directeur de recherche au CNRS, Ecole Polytechnique, Palaiseau (Frankreich)

Tag der Disputation: 17. Dezember 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Das Vielteilchen-Problem	3
2.1.1	Born-Oppenheimer-Näherung	3
2.1.2	Zweite Quantisierung	3
2.1.3	Quantenfeldtheoretische Beschreibung des Vielelektronen-Problems	5
2.1.4	Quasiteilchen-Konzept	6
2.2	Thermodynamische Green-Funktionen	7
2.2.1	Propagatoren	7
2.2.2	Green-Funktionen und ihre Spektraldarstellungen	8
2.2.3	Bewegungsgleichung der Green-Funktion	10
2.2.4	Erwartungswerte	11
2.3	Vielteilchen-Störungstheorie	12
2.3.1	Selbstenergie und Dyson-Gleichung	12
2.3.2	Mikroskopische Response-Funktionen und abgeschirmtes Potential	13
2.3.3	Hedin's Gleichungssystem und Bethe-Salpeter-Gleichungen	14
2.3.4	Makroskopische dielektrische Funktion	16
2.4	Einteilchen-Anregungen	18
2.4.1	Unabhängige Teilchen	18
2.4.2	Quasiteilchen	19
2.4.3	GW -Approximation	22
2.5	Zweiteilchen-Anregungen	25
2.5.1	Transformationen der Polarisationsfunktion	25
2.5.2	Optische Übergangsmatrixelemente	26
2.5.3	Dielektrische Funktion unabhängiger Quasiteilchen	27
2.5.4	Näherungen der Bethe-Salpeter-Gleichung	28
2.6	Dichtefunktionaltheorie	29
2.6.1	Hohenberg-Kohn-Theoreme	30
2.6.2	Kohn-Sham-Formalismus	30
2.6.3	XC-Funktionale	32
2.6.4	Anregungseigenschaften	35
3	Bethe-Salpeter-Gleichung	37
3.1	Bethe-Salpeter-Gleichung als Eigenwertproblem	38
3.1.1	Bloch-Darstellung	38
3.1.2	Diskussion der Besetzungszahlfaktoren	39
3.1.3	Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung	42
3.1.4	Exzitonerischer Hamilton-Operator	44
3.2	Spinpolarisation	46
3.2.1	Beiträge zum optischen Absorptionsspektrum	46
3.2.2	Optisch verbotene Spinflip-Übergänge	47
3.3	Numerische Methoden	47

3.3.1	Spektrum	47
3.3.2	Gebundene Zustände	48
3.4	Eigenwertproblem mit variablen \mathbf{k} -Punkt-Gewichten	50
3.4.1	Rediskretisierung des reziproken Raums	50
3.4.2	Singularitätskorrektur	51
3.4.3	Hybride \mathbf{k} -Punkt-Sätze	52
3.4.4	Beispiel: Wannier-Mott-Exziton in MgO	54
4	Elektronische Struktur der Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO	57
4.1	Kristallstruktur und magnetische Ordnung	57
4.2	Elektronische Anregungen	59
4.2.1	Quasiteilchen-Anregungen in der GW -Approximation	60
4.2.2	Vergleich mit dem $GGA+U+\Delta$ -Ansatz	68
5	Optische Eigenschaften der Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO	73
5.1	Optische Absorptionsspektren	73
5.1.1	Dielektrische Funktion mit exzitonischen Effekten	73
5.1.2	Beitragende Übergänge und Auswahlregeln	76
5.1.3	Lokalfeldeffekte	76
5.1.4	Beschreibung der Abschirmung	77
5.1.5	Tamm-Dancoff-Approximation	77
5.2	Gebundene Zustände	78
5.2.1	Dunkle Exzitonen	78
5.2.2	Spinumklapp-Anregungen	82
6	Ferromagnetischer Isolator: CrBr₃	84
6.1	Kristallstruktur	84
6.2	Elektronenstruktur	85
6.2.1	Quasiteilchen-Bandstruktur	85
6.2.2	Zustandsdichte	87
6.3	Optische Eigenschaften	88
6.3.1	Dielektrische Funktion in RPA	88
6.3.2	Einfluss von Lokalfeldeffekten	89
6.3.3	Exzitonische Effekte	89
7	Zusammenfassung und Ausblick	91
A	Anhang	A1
A.1	Bezeichnungen und Konventionen	A1
A.1.1	Fourier-Transformation	A1
A.1.2	Einteilchen-Zustände	A2
A.2	Spektrale Eigenschaften der Green-Funktionen	A3
A.2.1	Reelle Zeitargumente	A3
A.2.2	Imaginäre Zeitargumente und Matsubara-Darstellung	A6
A.3	Numerik	A7
A.3.1	VASP	A7
A.3.2	Konvergenzparameter	A8
Literatur		93

1 Einleitung

It is nice to know that the computer
understands the problem.
But I would like to understand it too.

Eugene Wigner

Dirac [1] vermerkte bereits 1929, dass die fundamentalen Prinzipien der Quantenmechanik eigentlich bekannt seien und damit keine prinzipiellen Probleme für die vollständige Beschreibung der Wechselwirkungsmechanismen in atomaren Vielteilchen-Systemen wie Festkörpern mehr bestünden – abgesehen von einem einzigen: dass die entstehenden Gleichungen aufgrund der großen Anzahl von Freiheitsgraden schlichtweg nicht lösbar seien. Einen Ausweg aus dieser Situation eröffneten erst das von Landau eingeführte Konzept des Quasiteilchens [2] bzw. der Elementaranregung und der Einzug der Methoden der Quantenfeldtheorie in die Festkörperphysik.

Statt nach einer vollständigen Lösung des Vielteilchen-Problems zu streben, versucht man im Rahmen der Vielteilchen-Störungstheorie mit Hilfe des Formalismus der Green'schen Funktionen, die Eigenschaften der im Experiment beobachteten Anregungen, welche oftmals einen teilchenartigen Charakter aufweisen, in Wirklichkeit jedoch Vielteilchen-Anregungen sind, durch Quasiteilchen zu beschreiben, welche allenfalls einer renormierten Wechselwirkung unterliegen. War man dabei anfangs noch auf zahlreiche Modellannahmen und empirische Parameter angewiesen, konnten diese im Laufe der letzten Jahrzehnte mit der fortschreitenden Entwicklung der numerischen Möglichkeiten mehr und mehr fallen gelassen werden. Stattdessen gehen die heutigen Bestrebungen in die Richtung, mit Hilfe numerischer Simulationen – basierend allein auf den Grundgleichungen der Quantenmechanik – auch die spektroskopischen Eigenschaften komplexer realistischer Materialsysteme zu beschreiben.

Diese sogenannten *ab-initio*-Methoden werden erfolgreich zur Berechnung der Elektronenstrukturen und der optischen Absorptionsspektren von Festkörpern, Oberflächen, Nanostrukturen und Molekülen eingesetzt. Durch Berücksichtigung von quantenmechanischen Austausch- und Korrelationseffekten in der elektronischen Selbstenergie ist im Rahmen der Hedin'schen *GW*-Approximation [3, 4] eine präzise Vorhersage des Einteilchen-Anregungsspektrums von *sp*-gebundenen Halbleitern und Isolatoren [5] sowie Systemen mit abgeschlossenen *d*-Elektronen-Schalen möglich. Darüber hinaus können die optischen Absorptionsspektren von Nichtmetallen einschließlich der durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung hervorgerufenen exzitonischen Anregungszustände durch Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung der Polarisationsfunktion [6] mit hoher Genauigkeit vorhergesagt werden [7–9].

Viele der heute noch offenen Fragen ranken sich dagegen um die Klasse der magnetischen Iso-

latoren sowie der spinpolarisierten Systeme im Allgemeinen. Sowohl die Hedin'sche *GW*-Approximation als auch der Formalismus zur Bestimmung der optischen Absorptionseigenschaften mit Hilfe der Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung wurden zunächst nur für nichtmagnetische Systeme entwickelt. Infolgedessen existierten bislang keine *ab-initio*-Berechnungen der dielektrischen Funktionen magnetischer Isolatoren unter Berücksichtigung exzitonischer Effekte. Darüber hinaus wird mitunter angezweifelt, dass der Quasiteilchen-Ansatz bzw. die *GW*-Näherung überhaupt auf Materialien wie die antiferromagnetischen Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO anwendbar ist, welche trotz ihrer teilbesetzten *d*-Orbitale Isolatoren sind und mitunter mit dem Terminus „stark korreliert“ umschrieben werden. Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich daher sowohl mit der Berechnung der elektronischen als auch der optischen Anregungseigenschaften der genannten Oxide sowie des ferromagnetischen Isolators CrBr₃, um einen Beitrag zur Klärung der Probleme zu leisten, die spezifisch für spinpolarisierte Systeme sind.

Im Grundlagenteil der Arbeit in Kap. 2 werden die verwendeten Konzepte der Vielteilchen-Störungstheorie dargestellt, wobei das Hauptaugenmerk auf die Verallgemeinerungen gelegt wird, welche durch die Berücksichtigung von kollinearer Spinpolarisation (sowie in einigen Abschnitten auch von nichtkollinearem Magnetismus und Spin-Bahn-Kopplung) induziert werden. Im sich anschließenden Kap. 3 folgen detaillierte Ausführungen zur Theorie der Bethe-Salpeter-Gleichung der Vierpunkt-Polarisationsfunktion. Es werden hierbei insbesondere die Auswirkungen von Spinpolarisation und nichttrivialen Besetzungszahlfaktoren untersucht. Darüber hinaus werden Verallgemeinerungen für gängige numerische Schemata angegeben, um auch das über die Tamm-Dancoff-Näherung hinausgehende nichthermitesche exzitonische Eigenwertproblem lösen zu können. Ein weiterer Abschnitt dieses Kapitels ist den Besonderheiten der numerischen Behandlung Wannier-Mott-artiger Exzitonen gewidmet.

In Kap. 4 werden, als Voraussetzung zur Untersuchung der optischen Anregungen, die elektronischen Eigenschaften der antiferromagnetischen Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO mit Hilfe der Hedin'schen *GW*-Approximation studiert und die erhaltenen Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Die in Kap. 3 gewonnenen theoretischen Erkenntnisse gelangen schließlich in Kap. 5 zur Anwendung, indem sowohl die Absorptionsspektren als auch die Anregungsenergien der optisch verbotenen Exzitonen der antiferromagnetischen Oxide berechnet werden. Abschließend wird in Kap. 6 am Beispiel von CrBr₃ die Anwendbarkeit der entwickelten Methodik auf die Materialklasse der ferromagnetischen Isolatoren demonstriert.

2 Grundlagen

Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre.

Marie Curie

2.1 Das Vielteilchen-Problem

Jeder Versuch, die Eigenschaften eines Festkörpers ausgehend von den fundamentalen Prinzipien der Quantenmechanik zu beschreiben, führt zwangsläufig auf ein Vielteilchen-Problem gigantischen Ausmaßes: Man hat $\sim 10^{23}$ Atome und bis zu 100-mal so viele Elektronen zu betrachten, die sich gegenseitig über elektromagnetische Kräfte beeinflussen. Zwar sind die grundlegenden Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten des Systems bekannt und mit Hilfe einer Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung darstellbar, jedoch scheitert die explizite Lösung dieser Gleichung an der schieren Größe des Problems [1].

2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Einen ersten Schritt zur Vereinfachung des Vielteilchen-Problems offeriert die Born-Oppenheimer-Näherung [10]. Da selbst der leichteste Atomkern eine um einen Faktor 1836 größere Masse als das Elektron besitzt, kann man davon ausgehen, dass die Elektronen einer Bewegung der Kerne quasi instantan nachfolgen. Dies gestattet die Entkopplung der Bewegungsgleichungen der Elektronen von denen der Atomkerne. Das Vielteilchen-Problem reduziert sich somit auf ein Vielelektronen-Problem mit einem äußeren Potential, das nur noch parametrisch von der Anordnung der Kerne abhängt.¹

In dieser Näherung des starren Gitters werden allerdings alle polaronischen Effekte, also Deformationen des Kristalls, welche durch die Rückwirkung der Elektronen auf die Atomkerne verursacht werden, vernachlässigt. Außerdem verliert die Born-Oppenheimer-Approximation bei der Betrachtung von elektronischen Anregungen mit sehr kleinen Energien, die in derselben Größenordnung wie die Phononen-Anregungsenergien des Systems liegen, ihre Gültigkeit.

2.1.2 Zweite Quantisierung

Für die weitere Behandlung des Vielelektronen-Problems bietet es sich an, im Formalismus der zweiten Quantisierung zu arbeiten, welcher zwar letztlich nur eine alternative Formulierung der

¹ Im Folgenden werden die Begriffe Vielteilchen- und Vielelektronen-Problem synonym verwendet und beziehen sich jeweils nur auf das reine Elektronenproblem.

Vielteilchen-Quantenmechanik mit Hilfe des Besetzungszahl-Formalismus darstellt, jedoch vor allem Zugriff auf die eleganten Methoden der Quantenfeldtheorie gewährt (siehe z.B. Ref. [11]). Zu diesem Zweck führt man zunächst den Feldoperator der Elektronen im Schrödinger-Bild $\Psi_s(\mathbf{r})$ sowie den zugehörigen adjungierten Operator $\Psi_s^\dagger(\mathbf{r})$ ein und postuliert zwischen diesen die Antikommutator-Relationen

$$[\Psi_s(\mathbf{r}), \Psi_{s'}(\mathbf{r}')]_+ = 0 \quad [\Psi_s^\dagger(\mathbf{r}), \Psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = 0 \quad [\Psi_s(\mathbf{r}), \Psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ss'}. \quad (2.1)$$

Angewandt auf einen Zustand des Vielelektronen-Systems erzeugt $\Psi_s^\dagger(\mathbf{r})$ ein Teilchen mit Spin s am Ort \mathbf{r} , während $\Psi_s(\mathbf{r})$ ein ebensolches vernichtet. Die Basiszustände des N -Teilchen-Hilbert-Raums \mathcal{H}_N , deren Linearkombination die Darstellung jedes beliebigen N -Teilchen-Zustands gestattet, lassen sich somit gemäß

$$\left| \begin{array}{c} \mathbf{r}_1 \ \mathbf{r}_2 \ \dots \ \mathbf{r}_N \\ s_1 \ s_2 \ \dots \ s_N \end{array} \right\rangle := \frac{1}{\sqrt{N!}} \Psi_{s_1}^\dagger(\mathbf{r}_1) \Psi_{s_2}^\dagger(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_{s_N}^\dagger(\mathbf{r}_N) |0\rangle \quad (2.2)$$

sukzessive aus dem Vakuum-Zustand $|0\rangle \in \mathcal{H}_0$ aufbauen, welcher durch $\Psi_s(\mathbf{r})|0\rangle = 0$ definiert ist. Die fundamentalen Antikommutator-Relationen (2.1) sichern dabei die Antisymmetrisierung der Zustände, wie sie für ein System identischer fermionischer Teilchen zu fordern ist [12]. Der Fock-Raum des Vielelektronen-Systems konstituiert sich schließlich aus der direkten Summe aller N -Teilchen-Hilbert-Räume:

$$\mathcal{H}_{\text{Fock}} := \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}_N := \bigotimes_{k=1}^N \mathcal{H}_1. \quad (2.3)$$

Übertragen in den Formalismus der zweiten Quantisierung ergibt sich für einen beliebigen N -Teilchen-Operator $o(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{r}'_1, s'_1, \dots, \mathbf{r}'_N, s'_N; t)$ der Vielteilchen-Quantenmechanik

$$\begin{aligned} \hat{O}_N(t) = & \frac{1}{N!} \sum_{s_1 \dots s_N} \sum_{s'_1 \dots s'_N} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{r}'_1 \dots \int d\mathbf{r}'_N \Psi_{s_N}^\dagger(\mathbf{r}_N) \dots \Psi_{s_1}^\dagger(\mathbf{r}_1) \times \\ & \times o(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{r}'_1, s'_1, \dots, \mathbf{r}'_N, s'_N; t) \Psi_{s'_1}(\mathbf{r}'_1) \dots \Psi_{s'_N}(\mathbf{r}'_N). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die so definierten Operatoren im Schrödinger-Bild enthalten allenfalls eine explizite Zeitabhängigkeit, während die Dynamik des Systems mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung über die Zeitabhängigkeit der Zustände bestimmt wird. Durch den Wechsel ins Heisenberg-Bild gemäß

$$\psi_s(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \Psi_s(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \quad \text{mit} \quad \psi_s(\mathbf{r}, 0) = \Psi_s(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

wobei \hat{H} den Hamilton-Operator des Systems verkörpert,² lässt sich auch die dynamische Zeitabhängigkeit von den Zuständen auf die Operatoren übertragen. An die Stelle der Schrödinger-

² Es wird hier von nicht explizit zeitabhängigen Hamilton-Operatoren ausgegangen.

Gleichung tritt dann die Heisenberg'sche Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt}\hat{O}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{O}(t), \hat{H}] + \frac{\partial}{\partial t}\hat{O}(t), \quad (2.6)$$

welche im Heisenberg-Bild die Zeitentwicklung des Vielteilchen-Systems bestimmt.

2.1.3 Quantenfeldtheoretische Beschreibung des Vielelektronen-Problems

Der Hamilton-Operator des wechselwirkenden Vielelektronen-Systems im Festkörper gliedert sich in die Beiträge der kinetischen Energie \hat{T} , des externen Potentials \hat{V} und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung \hat{U} :

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

Der Operator der kinetischen Energie ist durch

$$\hat{T} = \sum_s \int d\mathbf{r} \Psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \right) \Psi_s(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

gegeben, während der Operator des äußeren Potentials die Form

$$\hat{V} = \sum_{ss'} \int d\mathbf{r} \Psi_s^\dagger(\mathbf{r}) V_{ss'}(\mathbf{r}) \Psi_{s'}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

annimmt. Für nichtmagnetische Festkörper mit leichten Atomkernen genügt es, ein skalares Potential $V(\mathbf{r})$ zu betrachten, welches von den Ladungen der Atomkerne hervorgerufen wird. Da in dieser Arbeit jedoch vor allem magnetische Materialien behandelt werden, ist die Einbeziehung eines Pauli-Terms [13], der die Ausrichtung der Elektronenspins in einem externen magnetischen Feld $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ beschreibt, erforderlich. Des Weiteren soll auch der Spin-Bahn-Kopplungsterm, welcher hauptsächlich bei Festkörpern mit schweren Kernen relevante Beiträge liefert, berücksichtigt werden:

$$V_{ss'}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) \delta_{ss'} + \mu_B \boldsymbol{\sigma}_{ss'} \cdot \left(\mathbf{B}(\mathbf{r}) + \frac{\nabla V(\mathbf{r}) \times \frac{\hbar}{i} \nabla}{2em_0c^2} \right). \quad (2.10)$$

In diesem Ausdruck bezeichnet $\mu_B = e\hbar/(2m_0)$ das Bohr'sche Magneton und $\boldsymbol{\sigma}_{ss'}$ den Vektor der Pauli'schen Spinmatrizen. Im Fall kollinear Magnetfelder³ wird $V_{ss'}(\mathbf{r})$ bei gleichzeitiger Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung diagonal im Spinindex, wobei allerdings die beiden Diagonalelemente unterschiedliche Werte annehmen dürfen.

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird über den Zweiteilchen-Operator

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \Psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}') \Psi_s^\dagger(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi_s(\mathbf{r}) \Psi_{s'}(\mathbf{r}') \quad (2.11)$$

³ Als kollinear werden Magnetfelder bezeichnet, bei denen zwar der Betrag, nicht aber die Richtung der Flussdichte räumlich variiert. Diese Richtung lässt sich dann durch Wahl des Koordinatensystems als z -Richtung definieren, wodurch die Entkopplung der beiden Spinkomponenten durch die spezielle Gestalt der Pauli-Matrix $\sigma^{(z)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ ermöglicht wird. Eine Beschränkung auf kollinearen Magnetismus bedingt auch, dass in den Gleichungen kein Mechanismus mehr berücksichtigt wird, der mit Spinumklapp-Prozessen in Verbindung gebracht werden kann.

mit dem longitudinalen elektrostatischen Coulomb-Potential

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.12)$$

vermittelt. Prinzipiell wären auch solche Beiträge zur Wechselwirkung denkbar, die aus einem Vektorpotential resultieren, dessen Quellen die Stromdichte sowie die mit den Elektronenspins verbundenen magnetischen Momente sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwindet jedoch der Erwartungswert des Stromdichteoperators [14]. Die von den Spinnmomenten verursachten Felder sind klein und sollen deshalb ebenfalls vernachlässigt werden. Selbst zur Beschreibung ferromagnetischer Materialien genügt die longitudinale Wechselwirkung, da die Spin-Spin-Kopplung in diesen Systemen durch die Symmetrien der Wellenfunktionen und die damit einhergehende Austausch-Wechselwirkung vermittelt wird.

Für den Hamilton-Operator des Vielteilchen-Systems mit den soeben diskutierten Beiträgen ergibt sich die Heisenberg'sche Bewegungsgleichung (2.6) für die Feldoperatoren zu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{s'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \delta_{ss'} + V_{ss'}(\mathbf{r}) + \delta_{ss'} \sum_{s''} \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{s''}^\dagger(\mathbf{r}', t) \psi_{s''}(\mathbf{r}', t) \right] \psi_{s'}(\mathbf{r}, t). \quad (2.13)$$

An dieser Stelle sollen noch der Operator der Spindichte $\hat{n}_{ss'}(\mathbf{r})$ sowie der Operator der Elektrodichte $\hat{n}(\mathbf{r})$ durch

$$\hat{n}_{ss'}(\mathbf{r}) := \Psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_s(\mathbf{r}) \quad \hat{n}(\mathbf{r}) := \sum_s \hat{n}_{ss}(\mathbf{r}) \quad \hat{N} := \int d\mathbf{r} \hat{n}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

definiert werden. Aus dem Spindichteoperator erhält man durch Integration über die Ortskoordinaten sowie Spurbildung im Spinraum den Operator der Gesamtteilchenzahl \hat{N} .

2.1.4 Quasiteilchen-Konzept

Um die Eigenschaften eines Festkörpers vollständig zu bestimmen, müsste man die Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung lösen, was aufgrund der hohen Zahl von Freiheitsgraden schlichtweg unmöglich ist. Allerdings enthält die Vielteilchen-Wellenfunktion, die selbst natürlich keine beobachtbare Größe ist, in aller Regel sehr viel mehr Informationen als man eigentlich benötigt. Im Rahmen eines physikalischen Experiments interessiert nur die Reaktion des Festkörpers auf eine definierte äußere Störung. In vielen Fällen beobachtet man, dass durch solch eine Störung zumindest in einigen Spektralbereichen Anregungen mit teilchenartigem Charakter im System induziert werden, welche man als Elementaranregung oder Quasiteilchen (QP von *quasiparticle*) bezeichnet.

Grundsätzlich sind zwei Formen von Quasiteilchen zu unterscheiden: Solche, die – gewissermaßen als Kern der Anregung – ein echtes Teilchen enthalten, dessen Eigenschaften, wie Masse, Ladung oder Impuls, durch den Einfluss der anderen Teilchen renormiert werden, und solche, die reine

Kollektivanregungen darstellen (z.B. Plasmonen oder Magnonen).⁴ Beiden gemeinsam ist, dass die Anregung eine hinreichend lange Lebensdauer besitzen muss, um einer Messung zugänglich zu sein. Je größer die Lebensdauer ist, desto schärfer ist auch der dem Quasiteilchen zugeordnete Peak im jeweiligen Anregungsspektrum und desto schwächer die Wechselwirkung mit den anderen Quasiteilchen im System.

Die Idee, die stark wechselwirkenden Teilchen eines Vielteilchen-Systems durch schwach wechselwirkende Quasiteilchen zu ersetzen, wurde erstmals von Landau zur Beschreibung der Eigenschaften der Fermi-Flüssigkeit benutzt [2, 15]. Sie hat sich nicht nur zu einer tragenden Säule der Festkörperphysik entwickelt, sondern findet auch in anderen Bereichen, in denen Vielteilchen-Probleme auftreten, Verwendung. Im Grenzfall von Elementaranregungen unendlicher Lebensdauer entspricht die Beschreibung eines Systems durch Quasiteilchen aus theoretischer Sicht der Entkopplung des Hamilton-Operators des N -Teilchen-Systems in N Einteilchen-Hamilton-Operatoren. Für die meisten realen Systeme ist solch eine Separation allerdings nicht vollständig erreichbar und es verbleibt eine Restwechselwirkung zwischen den Quasiteilchen, welche jedoch oft störungstheoretisch behandelt werden kann.

Die grundlegende Schwierigkeit besteht darin, eine Transformation zu finden, die solch eine näherungsweise Entkopplung des Vielteilchen-Problems gestattet. Einen wenn auch sehr mühsamen Weg offeriert die schon aus der klassischen Mechanik bekannte Methode der kanonischen Transformation, welche allerdings den großen Nachteil hat, dass sie kein allgemein anwendbares Schema zum Auffinden des schwach wechselwirkenden Systems aufzeigt. In den 50-er Jahren des 20. Jahrhunderts entdeckte man jedoch, dass sich die in der Quantenfeldtheorie entwickelten Methoden (insbesondere der Formalismus der Green'schen Funktionen) auch auf das Vielteilchen-Problem anwenden lassen und es einer systematischen (approximativen) Lösung zugänglich machen.

2.2 Thermodynamische Green-Funktionen

2.2.1 Propagatoren

Einen eleganten Zugang zur Beschreibung der elektronischen Einteilchen- und Zweiteilchen-Anregungen eines Festkörpers bietet die Methode der Green'schen Funktionen. Hierzu seien zunächst der Elektronenpropagator $G^>$ und der Lochpropagator $G^<$ durch

$$G^>\left(\begin{matrix} \mathbf{r}t & \mathbf{r}'t' \\ s & s' \end{matrix}\right) := \frac{1}{i\hbar} \left\langle \psi_s(\mathbf{r}, t) \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}', t') \right\rangle \quad (2.15a)$$

$$G^<\left(\begin{matrix} \mathbf{r}t & \mathbf{r}'t' \\ s & s' \end{matrix}\right) := -\frac{1}{i\hbar} \left\langle \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}', t') \psi_s(\mathbf{r}, t) \right\rangle \quad (2.15b)$$

definiert. Wie schon der Name suggeriert, lässt sich der Elektronenpropagator als nicht normierte Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür interpretieren, dass man zur Zeit t am Ort \mathbf{r} ein Elektron mit Spin s im System vorfindet, wenn zur Zeit t' bei \mathbf{r}' ein Elektron mit Spin s' erzeugt wurde.⁵

⁴ Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung von Quasielektronen bzw. -löchern, wie sie bei (inversen) Photoemissionsexperimenten entstehen, sowie Exzitonen, die durch optische Absorptionsmessungen angeregt werden.

⁵ Auch wenn die Nomenklatur dies nahelegt, stellt sich die Frage, ob es sich dabei um dasselbe Elektron handelt, nicht, da Elektronen ununterscheidbare Teilchen sind [16].

Analoges gilt für den Lochpropagator. Die Propagatoren beschreiben also die Wechselwirkung eines herausgegriffenen Teilchens mit dem Vielelektronen-System.

Die Mittelwertbildung $\langle \dots \rangle$ erfolgt bei endlichen Temperaturen im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit mit Hilfe des statistischen Operators

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\text{Tr}(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})})} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (2.16)$$

wobei T die Temperatur des Systems und μ das chemische Potential der Elektronen repräsentiert. Das thermodynamische Volumen ist durch das Grundgebiet des Festkörpers Ω gegeben. Da der Hamilton-Operator (2.7) mit dem Teilchenzahl-Operator (2.14) vertauscht, $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$, besitzen beide ein gemeinsames Eigenfunktionensystem $\{|\alpha\rangle\}$. Dieses bildet zugleich ein Eigenfunktionensystem des statistischen Operators, über das die thermodynamische Mittelung durch Spurbildung ausgeführt werden kann,

$$\langle \dots \rangle := \text{Tr}(\hat{\rho} \dots) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \langle \alpha | \dots | \alpha \rangle \quad \text{mit} \quad \hat{\rho} |\alpha\rangle = \rho_{\alpha} |\alpha\rangle. \quad (2.17)$$

Im Limes $T \rightarrow 0$ geht das statistische Mittel in die Erwartungswertbildung mit dem Grundzustand des N -Teilchen-Systems über.

2.2.2 Green-Funktionen und ihre Spektraldarstellungen

Mit Hilfe der beiden Propagatoren ist es nun möglich, die zeitgeordnete oder kausale Green'sche Funktion

$$\begin{aligned} G \left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| t & t' \right) &:= \frac{1}{i\hbar} \left\langle \mathcal{T} \psi_s(\mathbf{r}, t) \psi_{s'}^{\dagger}(\mathbf{r}', t') \right\rangle \\ &:= \Theta(t - t') G^{>} \left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| t & t' \right) + \Theta(t' - t) G^{<} \left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| t & t' \right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

zu definieren, wobei \mathcal{T} das Wick'sche Zeitordnungssymbol bezeichnet. Durch Fourier-Transformation in den Frequenzraum⁶ gemäß (A.7) erhält man die Spektraldarstellung der Green-Funktion für endliche Temperaturen (vgl. Anhang A.2.1):

$$G \left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega \right) = \int \frac{d\omega'}{2\pi} \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega'} - i\pi \delta(\omega - \omega') \tanh \frac{\beta}{2} (\hbar\omega' - \mu) \right] A \left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega' \right). \quad (2.19)$$

In dieser Gleichung steht \mathcal{P} für den Hauptwert des Integrals. Die sogenannte Spektralfunktion

$$A \left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega \right) := i \left[G^{>} \left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega \right) - G^{<} \left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega \right) \right], \quad (2.20)$$

deren physikalische Bedeutung später klarer wird (vgl. Kap. 2.4.2), wird dabei durch die Fourier-Transformierten der Propagatoren bestimmt.

Für die kausale Green-Funktion reduziert sich die Spektraldarstellung lediglich im Grenzfall

⁶ Die Propagatoren wie auch die Green-Funktion sind homogen in der Zeit, solange der Hamilton-Operator des Systems nicht explizit zeitabhängig ist (siehe Anhang A.2.1).

$T \rightarrow 0$ auf eine Lehmann-Darstellung der Form

$$G\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{A\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega'\right)}{\omega - \omega' + i\gamma \operatorname{sgn}(\hbar\omega' - \mu)}, \quad (2.21)$$

wobei hier und im Folgenden stets $\gamma > 0$ sei. Im Gegensatz dazu besitzen die retardierte und die avancierte Green-Funktion,

$$G^{\text{ret}}\left(\begin{matrix} \mathbf{r}t & \mathbf{r}'t' \\ s & s' \end{matrix}\right) := \Theta(t - t') \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\psi_s(\mathbf{r}, t), \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}', t') \right]_+ \right\rangle \quad (2.22a)$$

$$G^{\text{av}}\left(\begin{matrix} \mathbf{r}t & \mathbf{r}'t' \\ s & s' \end{matrix}\right) := -\Theta(t' - t) \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\psi_s(\mathbf{r}, t), \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}', t') \right]_+ \right\rangle, \quad (2.22b)$$

für alle Temperaturen eine einfache Spektraldarstellung:

$$G^{\text{ret/av}}\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{A\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega'\right)}{\omega - \omega' \pm i\gamma}. \quad (2.23)$$

Obwohl der Informationsgehalt aller drei Green-Funktionen derselbe ist (vgl. Anhang A.2.1), unterscheiden sie sich hinsichtlich ihrer expliziten Gestalt und analytischen Eigenschaften und haben dementsprechend verschiedene Anwendungsgebiete: Die retardierte Funktion steht in engem Zusammenhang mit messbaren Größen, z.B. linearen Response-Funktionen (siehe Kap. 2.3.2). Die zeitgeordnete Green'sche Funktion hingegen eignet sich – allerdings nur im Fall $T = 0$ – für die Behandlung des Vielteilchen-Problems mittels diagrammatischer Methoden.

Diese Limitierung auf verschwindende Temperaturen lässt sich umgehen, indem man die vergleichbare mathematische Struktur des Zeitentwicklungsoperators und des statistischen Operators ausnutzt und die Definition der kausalen Green-Funktion auf imaginäre [17] bzw. ganz allgemein komplexe [18] Zeitargumente ausdehnt,⁷

$$G\left(\begin{matrix} \mathbf{r}t & \mathbf{r}'t' \\ s & s' \end{matrix}\right) := \begin{cases} \Theta(t - t') G^>\left(\begin{matrix} \mathbf{r}t & \mathbf{r}'t' \\ s & s' \end{matrix}\right) + \Theta(t' - t) G^<\left(\begin{matrix} \mathbf{r}t & \mathbf{r}'t' \\ s & s' \end{matrix}\right) & (t - t') \in \mathbb{R} \\ \Theta[\operatorname{Im}(t' - t)] G^>\left(\begin{matrix} \mathbf{r}t & \mathbf{r}'t' \\ s & s' \end{matrix}\right) + \Theta[\operatorname{Im}(t - t')] G^<\left(\begin{matrix} \mathbf{r}t & \mathbf{r}'t' \\ s & s' \end{matrix}\right) & (t - t') \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{R}. \end{cases} \quad (2.24)$$

Die auf diese Weise erweiterte Green'sche Funktion ist aufgrund der in Anhang A.2.1 bewiesenen Martin-Schwinger-Relation entlang der imaginären Zeitachse quasiperiodisch (vgl. Gl. (A.15)). Diese Eigenschaft gestattet die Entwicklung in eine Fourier-Reihe (siehe Anhang A.2.2), deren Koeffizienten nur an den fermionischen Matsubara-Frequenzen

$$z_l = \frac{\mu}{\hbar} + i \frac{(2l + 1)\pi}{\hbar\beta} \quad \text{mit } l \in \mathbb{Z} \quad (2.25)$$

von Null verschieden sind. Für die Koeffizienten der Reihe lässt sich jedoch wieder eine Lehmann-

⁷ Explizit führt man dabei eine Wick-Rotation mit $\tau = i(t - t')$ aus und setzt die entstehende Funktion in der komplexen Frequenzebene fort, wobei man sich die Analytizitätseigenschaften der Propagatoren zunutze macht [14, 17, 18].

Darstellung angeben:

$$\tilde{G}\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| z_l\right) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{A\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega\right)}{z_l - \omega}. \quad (2.26)$$

Durch die Ersetzung $z_l \rightarrow z$ gelangt man zu einer analytischen Fortsetzung der Matsubara-Green-Funktion auf die gesamte komplexe Ebene, woraus sich vermöge der Zusammenhänge

$$G\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega\right)\Big|_{T=0} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{G}\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega + i\gamma \operatorname{sgn}(\hbar\omega - \mu)\right)\Big|_{T=0} \quad (2.27a)$$

$$G^{\text{ret/av}}\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega\right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{G}\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \pm i\gamma\right) \quad (2.27b)$$

alle anderen Green'schen Funktionen zurückgewinnen lassen (siehe auch Anhang A.2.2).⁸

2.2.3 Bewegungsgleichung der Green-Funktion

Mit Hilfe der Bewegungsgleichung der Feldoperatoren (2.13) lässt sich eine Bewegungsgleichung⁹ für die Green'sche Einteilchen-Funktion¹⁰ ableiten,

$$\begin{aligned} \sum_{s_3} \left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{\mathbf{r}_1} \right) \delta_{s_1 s_3} - V_{s_1 s_3}(\mathbf{r}_1) \right] G\left(\begin{array}{c} 1 \ 2 \\ s_3 \ s_2 \end{array}\right) \\ + i\hbar \sum_{s_3} \int d^3 v(1-3) G\left(\begin{array}{c} 1 \ 3 \\ s_1 \ s_3 \end{array} \middle| \begin{array}{c} 2 \ 3^+ \\ s_2 \ s_3 \end{array}\right) = \delta(1-2) \delta_{s_1 s_2}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Der Kommutator des Feldoperators mit dem Operator der Elektron-Elektron-Wechselwirkung (2.11) führt dabei zum Auftreten der sogenannten Zweiteilchen-Green-Funktion

$$G\left(\begin{array}{c} 1 \ 2 \\ s_1 \ s_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c} 1' \ 2' \\ s_1' \ s_2' \end{array}\right) := \frac{1}{(i\hbar)^2} \left\langle \mathcal{T} \psi_{s_1}(1) \psi_{s_2}(2) \psi_{s_2'}^\dagger(2') \psi_{s_1'}^\dagger(1') \right\rangle. \quad (2.29)$$

Die Zusammenfassung der Raum- und Zeitkoordinaten durch $1 \equiv \mathbf{r}_1 t_1$ soll im Folgenden wie auch in den beiden vorangegangenen Gleichungen der Erhöhung der Übersichtlichkeit und Vereinfachung der Schreibweise dienen, wobei

$$v(1-2) := v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(t_1 - t_2) \quad (2.30)$$

zu beachten ist. Abweichend von der Standardnotation werden die Spinkoordinaten in dieser Arbeit allerdings explizit mitgeführt, um alle diesbezüglichen Abhängigkeiten aufzuzeigen. Die auftretenden räumlichen Integrationen sind über das Grundgebiet des Kristalls Ω auszuführen,

⁸ Es ist zu betonen, dass sich $G(z)$ sehr wohl von $\tilde{G}(z)$ unterscheidet (siehe z.B. Gl. (A.34)). Da jedoch in dieser Arbeit ausschließlich $\tilde{G}(z_l)$ Verwendung findet, soll im Weiteren die Matsubara-Frequenz im Argument der Green-Funktion zur Kennzeichnung ausreichen, wenn die Matsubara-Funktion gemeint ist.

⁹ Die retardierte und avancierte Green-Funktion (2.22a) und (2.22b) erfüllen dieselbe Bewegungsgleichung, jedoch mit anderen – durch die Θ -Funktionen vorgegebenen – zeitlichen Randbedingungen. Im Matsubara-Formalismus wird die Randbedingung durch die Quasiperiodizität entlang der imaginären Zeitachse fixiert.

¹⁰ Die Bewegungsgleichung verdeutlicht auch den Ursprung des Begriffs Green-Funktion: Ohne den die Wechselwirkung enthaltenden Term entspräche die Bewegungsgleichung einer Bestimmungsgleichung für Green-Funktionen, wie sie aus der Theorie der linearen Differentialgleichungen bekannt sind [19].

wohingegen Zeitintegrale im Matsubara-Formalismus (siehe Anhang A.2.2) von 0 bis $-i\hbar\beta$ laufen. Die Notation $1^+ \equiv \mathbf{r}_1 t_1 - i\gamma$ mit $\gamma \rightarrow 0^+$ dient der Festlegung der Reihenfolge der Feldoperatoren in der Green-Funktion bei gleichen Zeitargumenten.

Die Prozedur der Aufstellung von Bewegungsgleichungen für die Green'schen Funktionen lässt sich im Prinzip für die Zweiteilchen-Funktion fortführen, wobei die dann entstehende Gleichung von einer Dreiteilchen-Funktion abhängt. Im Endeffekt ergibt sich damit eine unendliche Hierarchie gekoppelter Bewegungsgleichungen für die Mehrteilchen-Green-Funktionen. Eine Möglichkeit, das Vielteilchen-Problem approximativ zu lösen, bestände in der Entkopplung dieses Gleichungssystems – ein Verfahren, das beispielsweise bei der Hartree-Fock-Näherung Anwendung findet. Im Rahmen dieser Arbeit wird allerdings von einem anderen Ansatz, der in Kap. 2.4.3 näher erläuterten Partialsummenmethode, Gebrauch gemacht werden.

2.2.4 Erwartungswerte

Die Kenntnis der Green-Funktion eines physikalischen Systems ermöglicht die sofortige Berechnung sämtlicher Einteilchen-Erwartungswerte im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O}_1(t_1) \rangle &= \sum_{s_1 s'_1} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}'_1 o(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}'_1, s'_1) \langle \psi_{s'_1}^\dagger(\mathbf{r}'_1 t_1) \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1 t_1) \rangle \\ &= -i\hbar \sum_{s_1 s'_1} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}'_1 o(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}'_1, s'_1) G \left(\begin{array}{cc} 1 & 1' \\ s_1 & s'_1 \end{array} \right) \Big|_{t'_1 \rightarrow t_1^+}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Beschränkt man sich auf lokale Operatoren, so genügt sogar bereits die Diagonale der Green-Funktion, also die Dichte selbst, um die Erwartungswerte zu bestimmen. Die Grundzustandseigenschaften ergeben sich im Limes $T \rightarrow 0$. Bemerkenswerterweise ist die vollständige Kenntnis der Vielteilchen-Wellenfunktion für die Berechnung der Erwartungswerte überflüssig.¹¹

Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass auch die Gesamtenergie als Erwartungswert des Hamilton-Operators (2.7) durch die Einteilchen-Green-Funktion vollständig bestimmt ist, obwohl der Hamilton-Operator selbst auch Zweiteilchen-Größen enthält: Unter Verwendung der Bewegungsgleichung (2.28) zeigt man die Galitskii-Migdal-Formel [20]

$$U(\Omega, T) = \langle \hat{H} \rangle = -i\hbar \frac{1}{2} \sum_{s_1 s'_1} \int d\mathbf{r}_1 \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} \delta_{s'_1 s_1} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{\mathbf{r}_1} \delta_{s'_1 s_1} + V_{s'_1 s_1}(\mathbf{r}_1) \right) G \left(\begin{array}{cc} 1 & 1' \\ s_1 & s'_1 \end{array} \right) \Big|_{1' \rightarrow 1^+} \quad (2.32)$$

für die innere Energie des Vielelektronen-Systems als Funktion des Kristallvolumens Ω und der Temperatur T .¹² Zugang zur gesamten Thermodynamik des Systems erlangt man über die Berechnung des großkanonischen Potentials $\mathcal{F}(\Omega, T, \mu)$ durch Integration der Gleichung $N = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu} \Big|_{\Omega, T}$ [15], wobei sich die Teilchenzahl $N(\Omega, T, \mu) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} n(\Omega, T, \mu)$ aus dem Erwartungswert der Dichte ergibt. Ein alternativer Weg beruht auf der Berechnung des großkanonischen Potentials mit Hilfe des Drucks p gemäß $\mathcal{F} = -p \Omega$ [19].

¹¹ Diesen Umstand macht man sich auch im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (vgl. Kap. 2.6) zunutze.

¹² Für die Berechnung von Gesamtenergien im Rahmen der später noch zu erläuternden *GW*-Approximation (vgl. Kap. 2.4.3) sei auf die Literatur verwiesen [21–23].

2.3 Vielteilchen-Störungstheorie

2.3.1 Selbstenergie und Dyson-Gleichung

Um die Bewegungsgleichung (2.28) in eine Gestalt zu bringen, in der nur noch die Einteilchen-Green-Funktion explizit auftaucht, und sie damit formal in eine Einteilchen-Gleichung zu überführen,

$$\sum_{s_3} \left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{\mathbf{r}_1} \right) \delta_{s_1 s_3} - V_{s_1 s_3}(\mathbf{r}_1) \right] G \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_3 & s_2 \end{pmatrix} - \sum_{s_3} \int d\mathbf{3} \tilde{\Sigma} \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ s_1 & s_3 \end{pmatrix} G \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ s_3 & s_2 \end{pmatrix} = \delta(1-2) \delta_{s_1 s_2}, \quad (2.33)$$

wird der räumlich und zeitlich nichtlokale sowie überdies komplexwertige Operator der elektronischen Selbstenergie

$$\tilde{\Sigma} \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} := -i\hbar \sum_{s_3 s_4} \int d(34) v(1-3) G \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ s_1 & s_3 \end{pmatrix} \begin{matrix} 4 & 3^+ \\ s_4 & s_3 \end{matrix} G^{-1} \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ s_4 & s_2 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

eingeführt. Hierzu benötigt man die inverse Green-Funktion G^{-1} , welche durch die Beziehung

$$\sum_{s_3} \int d\mathbf{3} G \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ s_1 & s_3 \end{pmatrix} G^{-1} \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ s_3 & s_2 \end{pmatrix} = \delta(1-2) \delta_{s_1 s_2} \quad (2.35)$$

definiert ist.¹³ Dabei handelt es sich jedoch lediglich um eine Umschrift des Problems, weil die Selbstenergie, welche nun sämtliche Wechselwirkungseffekte zwischen den Teilchen umfasst, weiterhin unbekannt und ihre Bestimmung für die meisten wechselwirkenden Systeme nur approximativ möglich ist.

Die volle Selbstenergie $\tilde{\Sigma}$ zerfällt in die auch klassisch verständliche Hartree-Selbstenergie Σ_H sowie einen Anteil Σ , welcher die Effekte von Austausch und Korrelation (XC) beschreibt,

$$\tilde{\Sigma} \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} = \Sigma_H \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} + \Sigma \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Unter Zuhilfenahme des durch

$$V_H(\mathbf{r}_1) := \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) n(\mathbf{r}_3) \quad (2.37)$$

definierten Hartree-Potentials lässt sich ein expliziter Ausdruck für die Hartree-Selbstenergie angeben:

$$\Sigma_H \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} := -i\hbar \delta(1-2) \delta_{s_1 s_2} \sum_{s_3} \int d\mathbf{3} v(1-3) G \begin{pmatrix} 3 & 3^+ \\ s_3 & s_3 \end{pmatrix} = \delta(1-2) \delta_{s_1 s_2} V_H(\mathbf{r}_1). \quad (2.38)$$

Anhand von Gl. (2.38) erkennt man, dass die Hartree-Selbstenergie diagonal in den Spinkoor-

¹³ Alle im Folgenden verwendeten inversen Größen seien über zu (2.35) analoge Gleichungen definiert.

dinaten ist, da zur klassischen elektrostatischen Wechselwirkung alle Elektronen gleichermaßen beitragen.

Für die praktische Behandlung des Vielteilchen-Problems ist es jedoch oft zweckmäßiger, nicht nur das Hartree-Potential, sondern auch Austausch- und Korrelationseffekte, die sich im Rahmen einer Näherung effektiver mittlerer Felder (engl. *mean-field approximation*) mit Hilfe eines evtl. auch räumlich nichtlokalen XC-Potentials V_{XC} beschreiben lassen, explizit von der Selbstenergie abzuseparieren. In der *Mean-Field*-Näherung reduziert sich Gl. (2.33) auf

$$\sum_{s_3} \left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{\mathbf{r}_1} - V_{\text{H}}(\mathbf{r}_1) \right) \delta_{s_1 s_3} - V_{s_1 s_3}(\mathbf{r}_1) \right] G_0 \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_3 & s_2 \end{pmatrix} - \sum_{s_3} \int d^3 \mathbf{r} V_{\text{XC}} \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ s_1 & s_3 \end{pmatrix} G_0 \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ s_3 & s_2 \end{pmatrix} = \delta(1-2) \delta_{s_1 s_2}, \quad (2.39)$$

was einer geschlossenen Bewegungsgleichung unabhängiger Teilchen entspricht, deren Lösung G_0 sich explizit angeben lässt.¹⁴ Die Green-Funktion G des Systems wechselwirkender Teilchen folgt dann aus der Dyson-Gleichung

$$G \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} = G_0 \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} + \sum_{s_3 s_4} \int d^3 \mathbf{r} G_0 \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ s_1 & s_3 \end{pmatrix} \left[\Sigma \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ s_3 & s_4 \end{pmatrix} - V_{\text{XC}} \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ s_3 & s_4 \end{pmatrix} \right] G \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ s_4 & s_2 \end{pmatrix}, \quad (2.40)$$

einer Integralgleichung mit den verbleibenden Anteilen der Selbstenergie im Integrkern.¹⁵

2.3.2 Mikroskopische Response-Funktionen und abgeschirmtes Potential

Mit Hilfe des Formalismus der Green'schen Funktionen lassen sich auch Informationen über die Reaktion des Systems auf äußere Störungen gewinnen. Zu diesem Zweck definiert man die zeitgeordnete Vierpunkt-Dichtekorrelationsfunktion über die Zweiteilchen-Green-Funktion (2.29):

$$L \left(\begin{array}{c|c} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} 1' & 2' \\ s_1' & s_2' \end{array} \right) := i\hbar \left[G \left(\begin{array}{c|c} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} 1' & 2' \\ s_1' & s_2' \end{array} \right) - G \left(\begin{array}{c|c} 1 & 1' \\ s_1 & s_1' \end{array} \right) G \left(\begin{array}{c|c} 2 & 2' \\ s_2 & s_2' \end{array} \right) \right]. \quad (2.41)$$

Der Ursprung des Namens offenbart sich, wenn man diesen Ausdruck etwas umformt sowie bzgl. Raum- und Zeitargumenten den Übergang zur Zweipunkt-Funktion vollführt ($1' \rightarrow 1^+$, $2' \rightarrow 2^+$):

$$L \left(\begin{array}{c|c} 1 & 1^+ \\ s_1 & s_1^+ \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} 2 & 2^+ \\ s_2 & s_2^+ \end{array} \right) = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \mathcal{T} \Delta \hat{n}_{s_1 s_1'}(1) \Delta \hat{n}_{s_2 s_2'}(2) \right\rangle \quad \text{mit} \quad \Delta \hat{n}_{s_1 s_1'}(1) = \hat{n}_{s_1 s_1'}(1) - \langle \hat{n}_{s_1 s_1'}(1) \rangle. \quad (2.42)$$

Man erhält auf diesem Wege nämlich die kausale Green-Funktion der Operatoren der Spindichte-Korrelationen $\Delta \hat{n}_{s_1 s_1'}(1)$, welche die Abweichung der Spindichten von ihrem Erwartungswert $\langle \hat{n}_{s_1 s_1'}(1) \rangle$ beschreiben.

¹⁴ Die Zeitabhängigkeit des XC-Potentials V_{XC} sei analog zu (2.30) definiert.

¹⁵ Für die in die Dyson-Gleichung eingehende Funktion G_0 ist Gl. (2.39) mit der exakten Dichte des Vielteilchen-Systems im Hartree- und ggf. XC-Potential zu lösen. Davon zu unterscheiden ist eine selbstkonsistente Lösung von Gl. (2.39). Insbesondere im Fall des reinen Hartree-Potentials können beide Lösungen beträchtlich voneinander abweichen, sodass in der Praxis stets XC-Potentiale schon auf dem Niveau der Green-Funktion unabhängiger Teilchen G_0 verwendet werden, um einen möglichst guten Startpunkt für die Iteration der Dyson-Gleichung (2.40) zu erhalten (siehe Kap. 2.4.3).

Die Reaktion des Vielelektronen-Systems auf ein äußeres skalares Potential wird im Rahmen der linearen Response-Theorie durch die inverse dielektrische Funktion ε^{-1} beschrieben, welche nach der Kubo-Formel [24] in engem Zusammenhang mit der Dichtekorrelationsfunktion steht:¹⁶

$$\varepsilon^{-1}(12) = \delta(1-2) + \sum_{s_2 s_3} \int d3 v(1-3) L \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ s_3 & s_2 \end{pmatrix}. \quad (2.43)$$

Die Summe über beide Spinvariablen s_3 und s_2 bringt zum Ausdruck, dass auch für spinpolarisierte Systeme die dielektrische Response allein durch die Fluktuationen der Gesamtelektronendichte – unabhängig vom Spin der Teilchen – bestimmt wird.

Die dielektrische Funktion selbst wird hingegen von der irreduziblen Polarisationsfunktion P regiert,

$$\varepsilon(12) = \delta(1-2) - \sum_{s_2 s_3} \int d3 v(1-3) P \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ s_3 & s_2 \end{pmatrix}. \quad (2.44)$$

Sowohl bei ε als auch bei P handelt es sich um uneigentliche Response-Funktionen, da sie nicht die Reaktion des Systems auf ein externes Störpotential, sondern die Response auf das Gesamtpotential, welches sich aus der Summe von Störpotential und durch die Störung im System induzierten Potential ergibt, beschreiben.¹⁷ Der Zusammenhang zwischen Dichtekorrelations- und Polarisationsfunktion wird durch die Dyson-Gleichung

$$L \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} + \sum_{s_3 s_4} \int d(34) P \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ s_1 & s_3 \end{pmatrix} v(3-4) L \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ s_4 & s_2 \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

vermittelt, wobei der Kern dieser Integralgleichung durch das nackte Coulomb-Potential gegeben ist.

Im Folgenden wird das von Hubbard [25] eingeführte abgeschirmte Coulomb-Potential W eine wichtige Rolle spielen. Hierbei handelt es sich um die um ε^{-1} reduzierte longitudinale Elektron-Elektron-Wechselwirkung:

$$W(12) := \int d3 v(1-3) \varepsilon^{-1}(23). \quad (2.46)$$

Physikalisch entspricht dies einer Renormierung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen im System durch die von allen anderen Elektronen verursachten Abschirmungseffekte. Wie auch beim nackten Coulomb-Potential v handelt es sich bei W um eine rein skalare Größe, die keinerlei Spinabhängigkeit trägt.

2.3.3 Hedins Gleichungssystem und Bethe-Salpeter-Gleichungen

Mit Hilfe der Schwinger'schen Methode der Funktionalableitungen [18] ist es möglich, ein Gleichungssystem aufzustellen, das die bisher eingeführten Größen in Beziehung zueinander setzt. Erste Ansätze hierzu finden sich bereits bei Baym und Kadanoff [26], vollständig wurde das

¹⁶ Die Kubo-Formel stellt den Zusammenhang zwischen Dichtekorrelationsfunktion und inverser dielektrischer Funktion für die jeweiligen retardierten Größen her. Dieser überträgt sich aber auch auf die zeitgeordneten Funktionen.

¹⁷ Dies ist auch der Grund dafür, weshalb der Übergang von der mikroskopischen zur makroskopischen dielektrischen Funktion mit Hilfe der echten Response-Funktion ε^{-1} vollzogen wird (siehe Kap. 2.3.4).

Gleichungssystem von Hedin [3, 4] für nicht spinpolarisierte Systeme angegeben. Die für die Beschreibung magnetischer Systeme notwendigen Erweiterungen sind in [27, 206, 207] dargestellt. Jüngst wurde darüber hinaus eine Verallgemeinerung auf spinabhängige Wechselwirkungen, wie sie z.B. in einigen Modell-Hamilton-Operatoren vorkommen, vorgenommen [28]. Im Ergebnis der Ableitung, für welche auf die Literatur verwiesen wird, ergibt sich ein Integrodifferentialgleichungssystem zur Bestimmung der Green-Funktion G , der Selbstenergie Σ , der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung W , der Polarisationsfunktion P und der Vertexfunktion Γ :

$$G\left(\begin{array}{cc} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array}\right) = G_0\left(\begin{array}{cc} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array}\right) + \sum_{s_3 s_4} \int d(34) G_0\left(\begin{array}{cc} 1 & 3 \\ s_1 & s_3 \end{array}\right) \left[\Sigma\left(\begin{array}{cc} 3 & 4 \\ s_3 & s_4 \end{array}\right) - V_{\text{XC}}\left(\begin{array}{cc} 3 & 4 \\ s_3 & s_4 \end{array}\right) \right] G\left(\begin{array}{cc} 4 & 2 \\ s_4 & s_2 \end{array}\right) \quad (2.47a)$$

$$\Sigma\left(\begin{array}{cc} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array}\right) = -i\hbar \sum_{s_3 s_4} \int d(34) G\left(\begin{array}{cc} 1 & 3 \\ s_1 & s_3 \end{array}\right) \Gamma\left(\begin{array}{cc|c} 3 & 2 & 4 \\ s_3 & s_3 & s_4 \end{array}\right) W(1^+4) \quad (2.47b)$$

$$W(12) = v(1-2) + \sum_{s_3 s_4} \int d(34) v(1-3) P\left(\begin{array}{cc} 3 & 4 \\ s_3 & s_4 \end{array}\right) W(42) \quad (2.47c)$$

$$P\left(\begin{array}{cc} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array}\right) = - \sum_{s_3 s_4} \int d(34) P_0\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 1^+ & 4 & 3 \\ s_1 & s_1 & s_4 & s_3 \end{array}\right) \Gamma\left(\begin{array}{cc|c} 3 & 4 & 2 \\ s_3 & s_4 & s_2 \end{array}\right) \quad (2.47d)$$

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 2 & 3 \\ s_1 & s_2 & s_3 \end{array}\right) &= -\delta(1-2)\delta(1-3)\delta_{s_1 s_2}\delta_{s_1 s_3} \\ &+ \sum_{s_4 s_5 s_6 s_7} \int d(4567) \Xi\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 2 & 5 & 4 \\ s_1 & s_2 & s_5 & s_4 \end{array}\right) P_0\left(\begin{array}{cc|c} 4 & 5 & 7 & 6 \\ s_4 & s_5 & s_7 & s_6 \end{array}\right) \Gamma\left(\begin{array}{cc|c} 6 & 7 & 3 \\ s_6 & s_7 & s_3 \end{array}\right). \end{aligned} \quad (2.47e)$$

Hierbei wurde außerdem die Polarisationsfunktion unabhängiger Teilchen

$$P_0\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 1' & 2 & 2' \\ s_1 & s_1' & s_2 & s_2' \end{array}\right) = -i\hbar G\left(\begin{array}{cc} 1 & 2' \\ s_1 & s_2' \end{array}\right) G\left(\begin{array}{cc} 2 & 1' \\ s_2 & s_1' \end{array}\right) \quad (2.48)$$

zur Abkürzung der Schreibweise eingeführt. Die Vertexfunktion Γ erfüllt die Bethe-Salpeter-Gleichung (2.47e) (BSE von *Bethe-Salpeter equation*) [29, 30], deren Kern durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung

$$\Xi\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 2 & 3 & 4 \\ s_1 & s_2 & s_3 & s_4 \end{array}\right) = -\frac{1}{i\hbar} \frac{\delta\Sigma\left(\begin{array}{cc} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array}\right)}{\delta G\left(\begin{array}{cc} 4 & 3 \\ s_4 & s_3 \end{array}\right)} \quad (2.49)$$

gegeben ist. Dehnt man die Definition der Polarisationsfunktion gemäß

$$P\left(\begin{array}{cc} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array}\right) = P\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 1^+ & 2 & 2^+ \\ s_1 & s_1 & s_2 & s_2 \end{array}\right) \quad (2.50)$$

von der Zweipunkt- auf die Vierpunkt-Funktion aus, so folgt auch für Letztere mit (2.47d) und (2.47e) eine Bethe-Salpeter-Gleichung,¹⁸

$$\begin{aligned} P\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 1' & 2 & 2' \\ s_1 & s_1' & s_2 & s_2' \end{array}\right) &= P_0\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 1' & 2 & 2' \\ s_1 & s_1' & s_2 & s_2' \end{array}\right) \\ &+ \sum_{s_3 s_4 s_5 s_6} \int d(3456) P_0\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 1' & 4 & 3 \\ s_1 & s_1' & s_4 & s_3 \end{array}\right) \Xi\left(\begin{array}{cc|c} 3 & 4 & 6 & 5 \\ s_3 & s_4 & s_6 & s_5 \end{array}\right) P\left(\begin{array}{cc|c} 5 & 6 & 2 & 2' \\ s_5 & s_6 & s_2 & s_2' \end{array}\right). \end{aligned} \quad (2.51)$$

¹⁸ Aus der BSE der Vertexfunktion folgt zunächst eine BSE für die Dreipunkt-Polarisationsfunktion $P\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 1' & 2 & 2^+ \\ s_1 & s_1' & s_2 & s_2 \end{array}\right)$, die dann auf die Vierpunkt-Funktion verallgemeinert wird.

Die Inhomogenität der BSE wird also durch die Polarisationsfunktion unabhängiger Teilchen bestimmt, während der Integrkern durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung gegeben ist.

2.3.4 Makroskopische dielektrische Funktion

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit besteht in der Berechnung optischer Absorptionsspektren und damit in der Bestimmung der dielektrischen Funktion im sichtbaren Wellenlängenbereich (400...800 nm), welcher dem Energieintervall 1.5...3.0 eV entspricht, sowie den angrenzenden Spektralbereichen (0.5...20 eV). Da die Wellenlängen des sichtbaren Lichts im Vergleich zu den atomaren Abständen im Festkörper ($\sim 3 \text{ \AA}$) sehr groß sind, handelt es sich bei der optischen Anregung um eine Störung makroskopischer Natur. Außerdem soll vorausgesetzt werden, dass die Feldstärke der externen Störfelder hinreichend klein ist, um die Gültigkeit der linearen Response-Theorie zu sichern. Dann können die optischen Eigenschaften durch die makroskopische dielektrische Funktion ε_M im optischen Grenzfall verschwindender Photonenwellenvektoren $\mathbf{q} \rightarrow 0$ beschrieben werden.¹⁹

Von der mikroskopischen zur makroskopischen Response: Lokalfeldkorrekturen

Zur näheren Erörterung dieser Problematik wird die retardierte mikroskopische dielektrische Funktion nach (A.7b) und (A.4b) unter Beachtung von (A.5) einer Fourier-Transformation unterworfen,

$$\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - v_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.52)$$

wobei \mathbf{q} einen auf die Brillouin-Zone (BZ) beschränkten Vektor des reziproken Raums repräsentiert, während \mathbf{G} über alle reziproken Gittervektoren läuft. Die in dieser Gleichung auftretende Fourier-Transformierte des Coulomb-Potentials (2.12) ist durch

$$v(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \quad (2.53)$$

gegeben. Die Polarisationsfunktion $P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega)$ erhält man durch Absummutation der Spinvariablen der Zweipunkt-Funktion:

$$P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) := \sum_{ss'} P\left(\begin{array}{c} \mathbf{q} + \mathbf{G} \\ s \end{array} \begin{array}{c} \mathbf{q} + \mathbf{G}' \\ s' \end{array} \middle| \omega\right). \quad (2.54)$$

Wird der Festkörper einem äußeren skalaren Störpotential U^{ext} ausgesetzt, so ist seine Reaktion im Rahmen der linearen Response durch ε^{-1} bestimmt:

$$U^{\text{tot}}(1) = \int d2 \varepsilon^{-1}(12) U^{\text{ext}}(2) \quad \text{bzw.} \quad U_{\mathbf{G}}^{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) U_{\mathbf{G}'}^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.55)$$

Für eine makroskopische Störung gilt zwar $U_{\mathbf{G}}^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{0\mathbf{G}} U_0^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)$, allerdings beeinflusst auch solch ein Potential über die Nichtdiagonalelemente von ε^{-1} die höheren Fourier-Komponen-

¹⁹ Auch Absorptionsspektren im UV-Bereich lassen sich in dieser Näherung noch sehr gut beschreiben.

ten und damit die mikroskopischen Anteile des resultierenden Gesamtpotentials U^{tot} im Kristall. Umgekehrt bedeutet dies für die mikroskopische dielektrische Funktion, dass entsprechend die mikroskopischen Lokalfelder aus höheren Brillouin-Zonen zur Abschirmung beitragen:

$$U_0^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_{0\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) U_{\mathbf{G}'}^{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.56)$$

Die Nichtdiagonalelemente der mikroskopischen dielektrischen Funktion werden infolgedessen Lokalfeldkorrekturen genannt und spiegeln die atomare Struktur des Festkörpers wider.²⁰ Sie können insbesondere für Halbleiter und Isolatoren mit räumlich stark variierender Elektronendichte relevant werden (siehe z.B. für Si die Refn. [7, 31]).

Ist man dagegen an der makroskopischen Response auf eine makroskopische Störung interessiert,

$$U_{\text{M}}^{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_{\text{M}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) U_{\text{M}}^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.57)$$

so erfordert dies die Bestimmung der inversen makroskopischen dielektrischen Funktion $\varepsilon_{\text{M}}^{-1}$. Hierfür seien sowohl das externe als auch das totale makroskopische Potential jeweils durch einen Zusammenhang der Form $U_{\text{M}}(\mathbf{q}, \omega) = U_0(\mathbf{q}, \omega)$ gegeben. Der Vergleich von (2.55) und (2.57) liefert dann

$$\varepsilon_{\text{M}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_{00}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (2.58)$$

eine Beziehung, die unabhängig voneinander von Adler [32] und Wiser [33] gefunden wurde.

Bethe-Salpeter-Gleichung der makroskopischen Polarisationsfunktion

Die Inversion der mikroskopischen dielektrischen Funktion für alle Frequenzen ω zur Berechnung der makroskopischen Response nach Gl. (2.58) ist numerisch sehr aufwendig. Als günstiger erweist es sich, stattdessen nach einer modifizierten Polarisationsfunktion \bar{P} zu suchen, aus der sich ε_{M} durch eine zu (2.52) analoge Gleichung der Form

$$\varepsilon_{\text{M}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - v_0(\mathbf{q}) \bar{P}_{00}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.59)$$

bestimmen lässt. Es ist gezeigt worden [34–38], dass dies in der Tat möglich ist und man dabei für \bar{P} die Dyson-Gleichung

$$\bar{P}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) + \sum_{\mathbf{G}''} P_{\mathbf{G}\mathbf{G}''}(\mathbf{q}, \omega) \bar{v}_{\mathbf{G}''}(\mathbf{q}) \bar{P}_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.60)$$

²⁰ In einem räumlich homogenen System hängt die inverse dielektrische Funktion auch bzgl. ihrer Ortskoordinaten nur von der Differenz der Argumente ab: $\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \varepsilon^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$. Gemäß (A.5) liefern dann nur die Diagonalelemente $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$ nicht verschwindende Beiträge zur Fourier-Reihen-Entwicklung, während Abweichungen von der Homogenität in den Nichtdiagonalelementen zum Ausdruck kommen.

erhält. Den statischen Integralkern dieser Gleichung bildet die amputierte Coulomb-Wechselwirkung

$$\bar{v}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \begin{cases} v(\mathbf{q} + \mathbf{G}) & \mathbf{G} \neq 0 \\ 0 & \mathbf{G} = 0, \end{cases} \quad (2.61)$$

welcher die langreichweitige Fourier-Komponente $\mathbf{G} = 0$ und mithin die Singularität für $\mathbf{q} + \mathbf{G} = 0$ fehlt. Aufgrund der frappierenden Ähnlichkeit von Gl. (2.60) mit der Dyson-Gleichung der Dichtekorrelationsfunktion (2.45) bietet es sich an, für \bar{P} ebenfalls eine Bethe-Salpeter-Gleichung zu formulieren [31, 35, 36, 39],

$$\begin{aligned} \bar{P} \left(\begin{array}{c|c} 1 & 1' \\ s_1 & s_1' \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} 2 & 2' \\ s_2 & s_2' \end{array} \right) &= P_0 \left(\begin{array}{c|c} 1 & 1' \\ s_1 & s_1' \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} 2 & 2' \\ s_2 & s_2' \end{array} \right) \\ &+ \sum_{s_3 s_4 s_5 s_6} \int d(3456) P_0 \left(\begin{array}{c|c} 1 & 1' \\ s_1 & s_1' \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} 4 & 3 \\ s_4 & s_3 \end{array} \right) \bar{\Xi} \left(\begin{array}{c|c} 3 & 4 \\ s_3 & s_4 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} 6 & 5 \\ s_6 & s_5 \end{array} \right) \bar{P} \left(\begin{array}{c|c} 5 & 6 \\ s_5 & s_6 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} 2 & 2' \\ s_2 & s_2' \end{array} \right), \end{aligned} \quad (2.62)$$

deren Integralkern sich aus dem Kern der BSE (2.51) und dem der Dyson-Gleichung (2.60) zusammensetzt,

$$\bar{\Xi} \left(\begin{array}{c|c} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} 4 & 3 \\ s_4 & s_3 \end{array} \right) = \delta(1-2) \delta_{s_1 s_2} \delta(3-4) \delta_{s_3 s_4} \bar{v}(1-3) + \Xi \left(\begin{array}{c|c} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} 4 & 3 \\ s_4 & s_3 \end{array} \right). \quad (2.63)$$

Dieser entspricht bis auf die fehlende Fourier-Komponente im amputierten Coulomb-Potential tatsächlich auch dem Kern der Bethe-Salpeter-Gleichung der Dichtekorrelationsfunktion [26].

2.4 Einteilchen-Anregungen

Neben der Bestimmung von Erwartungswerten eignet sich der Formalismus der Green'schen Funktionen hervorragend zur Untersuchung von Anregungseigenschaften, da die exakten Anregungsenergien des Vielelektronen-Systems durch die Resonanzen der Propagatoren bzw. die Pole der Green-Funktion gegeben sind (vgl. Anhang A.2.1).

2.4.1 Unabhängige Teilchen

Bis zu diesem Punkt gelten alle Aussagen für physikalische Systeme mit beliebiger Spinpolarisation. Von nun an sollen jedoch die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt sowie sämtliche Betrachtungen auf kollinear spinpolarisierte Materialien beschränkt werden. Infolgedessen ist es möglich, eine Einteilchen-Spinor-Wellenfunktion $\xi_\kappa(\mathbf{r}_s)$ zur Quantenzahl κ gemäß

$$\xi_\kappa(\mathbf{r}_s) \rightarrow \xi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}_s) := \varphi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) \eta_m(s) \quad (2.64)$$

in das Produkt aus dem Spinor $\eta_m(s)$ und einer räumlichen Eigenfunktion $\varphi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r})$, welche parametrisch von der Quantenzahl der z -Komponente des Einelektronen-Spins $m = \uparrow, \downarrow$ abhängt, zu zerlegen. Aufgrund der Gitterperiodizität des Kristalls gilt für die räumlichen Anteile der

Wellenfunktionen das Bloch-Theorem [40]. Sie lassen sich deshalb vermöge

$$\varphi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n\mathbf{k}m \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} u_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad \text{mit} \quad u_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.65)$$

durch eine mit einer ebenen Welle modulierte gitterperiodische Funktion $u_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r})$ darstellen. Hierbei bezeichnet die Quantenzahl \mathbf{k} einen Vektor der Brillouin-Zone, während n die Bänder – also die Eigenzustände zum selben \mathbf{k} -Vektor – durchläuft (vgl. Anhang A.1.2). Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit werden n und \mathbf{k} im Folgenden zu einer Quantenzahl $\lambda \equiv n\mathbf{k}$ zusammengefasst. Im Fall unabhängiger Teilchen, in dem sämtliche Wechselwirkungseffekte zwischen den Elektronen lediglich über ein mittleres Feld vermittelt werden, löst die Green-Funktion

$$G_0 \left(\begin{array}{cc} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{array} \middle| z_l \right) = \sum_{m\lambda} \eta_m(s) \frac{\varphi_\lambda^m(\mathbf{r}) \varphi_\lambda^{m*}(\mathbf{r}')}{\hbar z_l - \varepsilon_\lambda^m} \eta_m^*(s') \quad (2.66)$$

die Dyson-Gleichung (2.39), wobei die Wellenfunktionen $\varphi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r})$ der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V^m(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \varphi_\lambda^m(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_{XC}^m(\mathbf{r}\mathbf{r}') \varphi_\lambda^m(\mathbf{r}') = \varepsilon_\lambda^m \varphi_\lambda^m(\mathbf{r}) \quad (2.67)$$

genügen. Naturgemäß ist die Green-Funktion unabhängiger Teilchen $G_{0\lambda\lambda'}^m(z_l) = 1/(\hbar z_l - \varepsilon_\lambda^m) \delta_{\lambda\lambda'}$ diagonal in den Einteilchen-Zuständen.

2.4.2 Quasiteilchen

Wechselwirkende Teilchen

Ungleich komplizierter verhält es sich im Fall wechselwirkender Teilchen: Die Dyson-Gleichung (2.33) impliziert eine Spektraldarstellung der Form²¹

$$G \left(\begin{array}{cc} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{array} \middle| \omega \right) = \sum_{m\lambda} \eta_m(s) \frac{\phi_\lambda^m(\mathbf{r}, \omega) \bar{\phi}_\lambda^{m*}(\mathbf{r}', \omega)}{\hbar\omega - E_\lambda^m(\omega)} \eta_m^*(s') \quad (2.68)$$

für die Green-Funktion. Da die Selbstenergie (2.47b) ein i.A. energieabhängiger, nichthermitescher Operator ist (siehe Kap. 2.3.1), muss für jede Frequenz die Eigenwertgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V^m(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_\lambda^m(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' \Sigma^m(\mathbf{r}\mathbf{r}', \omega) \phi_\lambda^m(\mathbf{r}', \omega) = E_\lambda^m(\omega) \phi_\lambda^m(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.69)$$

separat gelöst werden – eine in der Praxis nicht zu bewältigende Aufgabe. Die in Gl. (2.69) auftretenden Eigenwerte $E_\lambda^m(\omega)$ können aufgrund der Nichthermitizität des Problems komplexe Zahlen sein, während die Eigenfunktionen $\phi_\lambda^m(\mathbf{r}, \omega)$ mit den Eigenfunktionen $\bar{\phi}_\lambda^m(\mathbf{r}, \omega)$ der zu (2.69) adjungierten Gleichung ein Biorthogonalsystem bilden [41].

²¹ Abweichend von der sonst verwendeten Notation werden in diesem Abschnitt aus Gründen der Übersichtlichkeit die infinitesimalen Verschiebungen in den Spektraldarstellungen der kausalen Green'schen Funktionen nicht mit aufgeschrieben. Im Prinzip ist also (im Fall $T = 0$) stets die Ersetzung $\omega \rightarrow \omega + i \operatorname{sgn}(\hbar\omega - \mu)\gamma$ im Nenner der Green-Funktion durchzuführen.

Zustandsdichte und Spektralfunktion

Besonderes Interesse gilt im Rahmen dieser Arbeit Anregungseigenschaften, wie sie mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie (PES) bzw. inversen Photoemissionsspektroskopie (IPES) im Experiment bestimmt werden. Mit Hilfe solcher Techniken ist es möglich, die Zustandsdichte (DOS von *density of states*) sowohl der besetzten als auch der unbesetzten Bänder zu ermitteln.²² Die Schlüsselgröße hierzu stellt die Einteilchen-Spektralfunktion (2.20) dar, welche die Zustandsdichte $D(\hbar\omega)$ des Vielelektronen-Systems vollständig determiniert:

$$D(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{m\lambda} A_{\lambda\lambda}^m(\omega). \quad (2.70)$$

Im Fall nicht wechselwirkender Elektronen reduziert sich die Spektralfunktion in der Einteilchen-Basis auf eine Diagonalmatrix bestehend aus δ -Funktionen an den Einteilchen-Energien $A_{\lambda\lambda}^m = \delta_{\lambda\lambda'} 2\pi \delta(\hbar\omega - \varepsilon_\lambda^m)$. Für ein wechselwirkendes System ergeben sich hingegen Diagonalelemente von sehr viel komplexerer Gestalt:

$$A_{\lambda\lambda}^m(\omega) = \frac{2 |\text{Im} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(\omega)|}{(\hbar\omega - \varepsilon_\lambda^m - \text{Re} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(\omega))^2 + (\text{Im} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(\omega))^2}. \quad (2.71)$$

Quasiteilchen-Näherung

Auch die Zustandsdichten vieler realer Systeme zeigen zumindest in einigen Energiebereichen ausgeprägte Maxima. Dies lässt sich mit Hilfe des Quasiteilchen-Konzepts (vgl. Kap. 2.1.4) interpretieren: Geht man davon aus, dass in der Umgebung der Anregungsenergie $\hbar\omega = \varepsilon_\lambda^m + \text{Re} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(\omega)$ der Imaginärteil der Selbstenergie $\text{Im} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(\omega)$ klein ist, so impliziert Gl. (2.71) die Existenz einer dominanten Peakstruktur bei dieser Energie. Diese sogenannte Quasiteilchen-Energie E_λ^m ist mithin durch die Selbstkonsistenzbedingung

$$E_\lambda^m = \varepsilon_\lambda^m + \text{Re} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(E_\lambda^m/\hbar) \quad (2.72)$$

bestimmt. Nimmt man an, dass die Hauptbeiträge zur Green'schen Funktion aus eben diesen Quasiteilchen-Resonanzen resultieren und darüber hinaus der Imaginärteil der Selbstenergie in der Umgebung der Anregung nur schwach mit der Frequenz variiert, so vereinfacht sich (2.68) zur Quasiteilchen-Green-Funktion [41]

$$G_{\text{QP}} \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \right) = \sum_{m\lambda} \eta_m(s) Z_\lambda^m \frac{\phi_\lambda^m(\mathbf{r}) \bar{\phi}_\lambda^{m*}(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - \tilde{E}_\lambda^m} \eta_m^*(s'), \quad (2.73)$$

wobei die Energien $\tilde{E}_\lambda^m = E_\lambda^m + i Z_\lambda^m \text{Im} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(E_\lambda^m/\hbar)$ und Wellenfunktionen $\phi_\lambda^m(\mathbf{r})$ durch selbstkonsistente Lösung der Quasiteilchen-Gleichung [4]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V^m(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) \right] \phi_\lambda^m(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma^m(\mathbf{r}\mathbf{r}', E_\lambda^m/\hbar) \phi_\lambda^m(\mathbf{r}') = \tilde{E}_\lambda^m \phi_\lambda^m(\mathbf{r}) \quad (2.74)$$

²² Dabei wird eigentlich eine durch Übergangsmatrixelemente modifizierte Zustandsdichte bestimmt, jedoch werden diese Effekte meist vernachlässigt.

zu ermitteln sind. Der in der Green-Funktion (2.73) auftretende Renormierungsfaktor

$$Z_\lambda^m = \left(1 - \frac{\partial \operatorname{Re} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(\omega)}{\partial(\hbar\omega)} \Big|_{\hbar\omega=E_\lambda^m} \right)^{-1}, \quad (2.75)$$

welcher dem Residuum der vollen Green-Funktion an der Quasiteilchen-Energie entspricht, spiegelt das relative spektrale Gewicht der Quasiteilchen-Anregung wider, während sich das verbleibende Gewicht $1 - Z_\lambda^m$ auf Satellitenstrukturen verteilt [4]. Die lineare Entwicklung der Diagonalelemente der Spektralfunktion in der Umgebung des Quasiteilchen-Peaks führt auf ein mit dem Renormierungsfaktor gewichtetes und mit $Z_\lambda^m |\operatorname{Im} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(E_\lambda^m/\hbar)|$ verbreitertes Lorentz-Profil, welches an der Resonanzenergie E_λ^m lokalisiert ist,

$$A_{\lambda\lambda}^m(\omega) = Z_\lambda^m \frac{2 Z_\lambda^m |\operatorname{Im} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(E_\lambda^m/\hbar)|}{(\hbar\omega - E_\lambda^m)^2 + (Z_\lambda^m |\operatorname{Im} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(E_\lambda^m/\hbar)|)^2}. \quad (2.76)$$

Somit liegt eine Interpretation als effektive Einteilchen-Anregung der endlichen Lebensdauer $\tau = \hbar/(Z_\lambda^m |\operatorname{Im} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(E_\lambda^m/\hbar)|)$ nahe. Es ist zu bemerken, dass *a priori* keine Rechtfertigung für die Anwendung der Quasiteilchen-Näherung auf ein Vielteilchen-System existiert; erst der Erfolg der Beschreibung entscheidet über die Zulässigkeit der Methode.

Ideale Quasiteilchen

Die Quasiteilchen-Green-Funktion in der Form (2.73) verletzt die Summenregel der Spektralfunktion (A.26), welche in der Einteilchen-Basis die Gestalt $\int \frac{d(\hbar\omega)}{2\pi} A_{\lambda\lambda'}^m(\omega) = \delta_{\lambda\lambda'}$ annimmt. Grund hierfür ist das durch den Renormierungsfaktor Z_λ^m verminderte spektrale Gewicht der Anregung bei E_λ^m . Um die Gültigkeit der Summenregel auch in der Quasiteilchen-Approximation sicherzustellen, wird in der Regel $Z_\lambda^m = 1$ gesetzt und so dem Quasiteilchen-Peak das volle spektrale Gewicht zugeordnet. Ebenfalls vernachlässigt werden üblicherweise die kleinen Imaginärteile der Selbstenergie $\operatorname{Im} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(\omega) \rightarrow 0$ und damit die Lebensdauererweiterung der Zustände.²³ Die Diagonalelemente der Spektralfunktion $A_{\lambda\lambda}^m = \delta_{\lambda\lambda} 2\pi \delta(\hbar\omega - E_\lambda^m)$ haben dann dieselbe Gestalt wie im Fall unabhängiger Teilchen, man kann also von idealen Quasiteilchen sprechen.

Quasiteilchen-Wellenfunktionen

In die Green-Funktion (2.73) gehen außerdem die Quasiteilchen-Wellenfunktionen $\phi_\lambda^m(\mathbf{r})$ ein. Prinzipiell lassen sich diese nach den Wellenfunktionen des Systems unabhängiger Teilchen, welches durch Vernachlässigung des Selbstenergie-Beitrags in der Quasiteilchen-Gleichung (2.74) bestimmt ist, entwickeln,

$$\phi_\lambda^m(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda'} c_{\lambda\lambda'}^m \varphi_{\lambda'}^m(\mathbf{r}) \approx \varphi_\lambda^m(\mathbf{r}). \quad (2.77)$$

²³ Infolgedessen wird die Quasiteilchen-Gleichung hermitesch und besitzt reelle Eigenwerte. Deshalb braucht auch nicht mehr zwischen $\phi_\lambda^m(\mathbf{r})$ und $\bar{\phi}_\lambda^m(\mathbf{r})$ unterschieden zu werden.

Oft erweist sich jedoch schon die Ersetzung der Quasiteilchen-Wellenfunktion durch die entsprechende Einteilchen-Funktion des Systems unabhängiger Teilchen als sehr gute Näherung.²⁴

Die Entwicklung der Quasiteilchen-Wellenfunktionen ist äquivalent zur Darstellung der Dyson-Gleichung (2.47a) in der Einteilchen-Basis:

$$G_{\lambda\lambda'}^m(z_l) = G_{0\lambda\lambda}^m(z_l) \left[\delta_{\lambda\lambda'} + \sum_{\lambda''} \delta\Sigma_{\lambda\lambda''}^m(z_l) G_{\lambda''\lambda'}^m(z_l) \right] \quad \text{mit} \quad \delta\Sigma_{\lambda\lambda'}^m(z_l) := \Sigma_{\lambda\lambda'}^m(z_l) - V_{XC\lambda\lambda'}^m. \quad (2.78)$$

Man erkennt, dass in der so transformierten Gleichung auch die Nichtdiagonalelemente der vollen Green-Funktion G von Bedeutung sind.²⁵ Wählt man nun V_{XC} derart, dass die Bedingung $|\delta\Sigma_{\lambda\lambda'}^m(z_l)| \ll |\varepsilon_{\lambda'}^m - \varepsilon_{\lambda}^m|$ möglichst gut erfüllt ist, kann man auch für die volle Green'sche Funktion Banddiagonalität annehmen [14]. Dieser Argumentation folgend ergibt sich für die Quasiteilchen-Green-Funktion letztendlich der Ausdruck

$$G_{QP} \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| z_l \right) = \sum_{m\lambda} \eta_m(s) \frac{\varphi_{\lambda}^m(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda}^{m*}(\mathbf{r}')}{\hbar z_l - E_{\lambda}^m} \eta_m^*(s'). \quad (2.79)$$

2.4.3 GW-Approximation

Iteration des fundamentalen Gleichungssystems

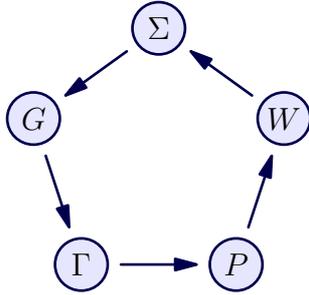


Abb. 2.1: Iterationszyklus zur Lösung des Hedin'schen Gleichungssystems.

Das gekoppelte Integrodifferentialgleichungssystem (2.47) bestimmt im Prinzip die Selbstenergie, welche zur Berechnung der Quasiteilchen-Anregungen des Vielelektronen-Systems benötigt wird, vollständig. Da die Hedin'schen Gleichungen jedoch viel zu komplex für eine selbstkonsistente Lösung sind, ist man auf Näherungen angewiesen. Als sehr erfolgreich hat sich dabei die sogenannte *GW*-Approximation (GWA) der Selbstenergie [3, 4] erwiesen. Systematisch wurde diese Näherung erstmals 1965 von Hedin für das freie Elektronengas untersucht [3], obwohl sich Vorläufer schon früher [26] unter dem Namen *shielded-potential approximation* finden.

Die Grundidee der GWA besteht in der Iteration des fundamentalen Gleichungssystems beginnend mit

$$\Sigma \left(\begin{array}{c} 1 \ 2 \\ s_1 \ s_2 \end{array} \right) = 0. \quad (2.80)$$

Dies zieht unmittelbar die Näherung der Green-Funktion durch die Green-Funktion unabhängiger Hartree-Teilchen nach sich und impliziert eine Vertexfunktion, die lediglich aus dem nackten Vertex

$$\Gamma \left(\begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ s_1 \ s_2 \ s_3 \end{array} \right) = -\delta(1-2) \delta_{s_1 s_2} \delta(1-3) \delta_{s_1 s_3} \quad (2.81)$$

besteht und keine Elektron-Loch-Wechselwirkungseffekte, sogenannte Vertexkorrekturen, beinhaltet, wie sie durch die Variationsableitung der Selbstenergie in Gl. (2.47e) beschrieben werden. Als Konsequenz ergibt sich, eingesetzt in (2.47d), die Polarisationsfunktion in der Näherung

²⁴ Für einfache Halbleiter erzielt man mit dieser Vorgehensweise im Rahmen der *GW*-Approximation (siehe Kap. 2.4.3) sehr gute Ergebnisse [5], während beispielsweise bei Oberflächen die Nichtdiagonalelemente der Entwicklung wichtig werden können [42].

²⁵ Aufgrund der Gitterperiodizität des Kristallelektronenproblems ist die Green-Funktion zwar automatisch diagonal im \mathbf{k} -Vektor, nicht aber im Bandindex.

unabhängiger Teilchen:

$$P\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} = P_0\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} = -i\hbar G\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} G\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ s_2 & s_1 \end{pmatrix}. \quad (2.82)$$

Diese wird auch als *random-phase approximation* (RPA) bezeichnet.²⁶ Die Polarisationsfunktion, welche also in das Produkt zweier Green-Funktionen zerfällt, bestimmt wiederum das abgeschirmte Potential:

$$W(12) = v(1-2) + \sum_{s_3 s_4} \int d(34) v(1-3) P_0\begin{pmatrix} 3 & 4 \\ s_3 & s_4 \end{pmatrix} W(42). \quad (2.83)$$

Nach dieser nullten Iteration des Gleichungssystems folgt in der ersten Iteration für die Selbstenergie

$$\Sigma\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} = i\hbar G\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{pmatrix} W(1^+2) \quad (2.84)$$

und damit die namengebende Gleichung der *GW*-Approximation. An dieser Stelle wird die Iteration, zumindest was die Bestimmung von Quasiteilchen-Anregungen anbelangt, gewöhnlich abgebrochen, sie kann jedoch im Prinzip bis zu beliebiger Ordnung fortgeführt werden [43].

Formal hat die Selbstenergie in der GWA dieselbe Gestalt wie die Selbstenergie in Hartree-Fock-Näherung (HFA) mit dem einzigen Unterschied, dass in der HFA das nackte Coulomb-Potential v anstelle von W steht. Historisch gesehen wurde die GWA zuerst für Systeme mit starker Abschirmung konzipiert, da man davon ausging, dass für diese eine Entwicklung der Selbstenergie nach Potenzen der abgeschirmten Wechselwirkung sehr viel schneller konvergieren sollte als eine Entwicklung nach dem nackten Coulomb-Potential [3, 4].²⁷ Praktisch hat sich aber gezeigt, dass die *GW*-Approximation für eine viel größere Klasse von Materialien eine exzellente Näherung der Selbstenergie darstellt. Aus dem Blickwinkel der Partialsummenmethode betrachtet entspricht die lineare Entwicklung in W einer Summation ausgewählter Selbstenergie-Diagramme bis zu unendlicher Ordnung in v .

Spinstruktur der *GW*-Näherung

Die Ausführungen des letzten Abschnitts zur Iteration der Hedin'schen Gleichungen gelten auch für nichtkollinear spinpolarisierte Systeme. Gleichung (2.84) zeigt auf, dass die Spinstruktur der Selbstenergie vollständig durch die Spinstruktur der Green-Funktion gegeben ist, da das abgeschirmte Potential unabhängig von sämtlichen Spinvariablen ist. Nichtdiagonalelemente der Selbstenergie bzgl. der Spinkoordinaten können deshalb nur bei nichtkollinearem Magnetismus bzw. der Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplungseffekten von Null verschieden sein. Dementsprechend erhält man für kollinear magnetisierte Systeme zwei unabhängige Quasiteilchen-Gleichungen (2.74) für die *up*- und *down*-Komponente des Einteilchen-Spins [206, 207].

Ähnliches gilt auch für die Abschirmung: Da die Polarisationsfunktion in RPA durch das Produkt zweier Green-Funktionen, die im kollinearen Fall spindagonal sind, gegeben ist, sind sämtliche

²⁶ Historisch gesehen wurde der Terminus RPA für die Polarisationsfunktion in Hartree-Näherung geprägt. Heute wird der Begriff jedoch weiter gefasst und schließt alle Näherungen unabhängiger Teilchen ein.

²⁷ Die Betrachtungsweise, die GWA als eine Entwicklung der Selbstenergie nach Potenzen von W zu verstehen, erweist sich als höchst problematisch [43, 44], sobald man über die lineare Ordnung hinausgeht.

Beiträge zur Abschirmung plasmonischer Natur. Nichtsdestotrotz führt auch bei kollinearem Magnetismus die Abschirmung zu einer impliziten Kopplung der Quasiteilchen-Gleichungen von *up*- und *down*-Elektronen: Zum abgeschirmten Potential, welches die Selbstenergie bestimmt, tragen stets alle Elektronen – unabhängig von ihrer Spinausrichtung – gleichermaßen bei (vgl. Kap. 2.5.3).

Praktische Berechnung von Quasiteilchen-Energien

Die strikte Befolgung des Iterationsschemas für die Hedin'schen Gleichungen erfordert in der nullten Näherung die Verwendung der Green-Funktion in Hartree-Approximation. Bei der praktischen Umsetzung wird allerdings stets eine Green-Funktion benutzt, in der schon wesentliche Teile von Austausch und Korrelation in Form eines statischen, ggf. auch nichtlokalen Potentials berücksichtigt werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass eine selbstkonsistente Lösung der Hartree-Gleichungen auf Einteilchen-Zustände und Elektronendichten führt, die weit von der Realität entfernt sind.²⁸ Mit einem im (verallgemeinerten) Kohn-Sham-Formalismus der Dichtefunktionaltheorie bestimmten XC-Potential (siehe Kap. 2.6.2) ist hingegen zumindest eine gute Approximation für die Grundzustandsdichte gesichert.²⁹ Eine solche Wahl von G_0 birgt jedoch das Problem, dass durch die mittels V_{XC} beschriebenen statischen Selbstenergie-Anteile bereits in der nullten Iteration des fundamentalen Gleichungssystems Beiträge zur Vertexfunktion auftreten, die über den nackten Vertex (2.81) hinausgehen. Die Berücksichtigung von Vertexkorrekturen sowohl in der Selbstenergie als auch im abgeschirmten Coulomb-Potential firmiert unter dem Namen *GWT*-Approximation [46] und wurde für ausgewählte Systeme untersucht [47–49]. Standardmäßig werden diese Beiträge jedoch bei der Bestimmung von Quasiteilchen-Energien vernachlässigt [38, 50, 51].

Ein weiteres Problem bei der Berechnung der Anregungseigenschaften besteht darin, dass die Bestimmung der Quasiteilchen-Energien gemäß Gl. (2.72) eigentlich selbstkonsistent zu erfolgen hat. Oft wird die Selbstenergie jedoch in der Umgebung der Einteilchen-Energie ε_λ^m linearisiert und die Quasiteilchen-Energie durch

$$E_\lambda^m = \varepsilon_\lambda^m + Z_\lambda^m \operatorname{Re} \delta \Sigma_{\lambda\lambda}^m(\varepsilon_\lambda^m / \hbar) \quad \text{mit} \quad Z_\lambda^m = \left(1 - \left. \frac{\partial \operatorname{Re} \Sigma_{\lambda\lambda}^m(\omega)}{\partial(\hbar\omega)} \right|_{\hbar\omega = \varepsilon_\lambda^m} \right)^{-1} \quad (2.85)$$

genähert [5]. Zumindest wenn die Quasiteilchen-Korrektur $\Delta_\lambda^m = E_\lambda^m - \varepsilon_\lambda^m$ klein ist, liefert diese Entwicklung bereits sehr gute Ergebnisse.

Neben der bisher beschriebenen, in der Literatur als G_0W_0 -Approximation bekannten Standardmethode, bei der die Selbstenergie mit Hilfe von Kohn-Sham-Wellenfunktionen und -Eigenwerten berechnet wird, gibt es Versuche [52–55], die GWA zu verbessern, indem man zwar die Wellenfunktionen festhält, jedoch die Selbstenergie bzgl. der in ihre Bestimmung einfließenden Quasi-

²⁸ Die Hartree-Näherung berücksichtigt insbesondere nicht die grundlegenden quantenmechanischen Eigenschaften der Elektronen wie das Pauli'sche Ausschließungsprinzip [45].

²⁹ Die Dichtefunktionaltheorie liefert prinzipiell nur Aussagen über Grundzustandseigenschaften. Obwohl den Einteilchen-Wellenfunktionen und -Eigenwerten in dieser Theorie eigentlich keine physikalische Bedeutung zukommt, liefern sie jedoch oft erstaunlich gute Ausgangspunkte für weitergehende Betrachtungen.

teilchen-Eigenwerte anpasst: Je nachdem, ob diese Iteration nur für die Pole in G oder zusätzlich auch in W vorgenommen wird, werden die entsprechenden Varianten als $G_n W_0$ - bzw. $G_n W_n$ -Approximation bezeichnet. Formal entspricht dies einer fortgesetzten Iteration des fundamentalen Gleichungssystems (2.47), allerdings unter Beibehaltung des nackten Vertex.

Allen diesen Schemata inhärent ist jedoch die Fixierung der Wellenfunktionen auf Kohn-Sham-Niveau. Um dieses Defizit zu beheben, wurde die sogenannte *quasiparticle self-consistent GW* (QPSCGW) [56–58] vorgeschlagen, welche ein Selbstkonsistenz-Schema offeriert, bei dem auch die Nichtdiagonalelemente des hermiteschen Anteils der Selbstenergie in die Iteration einbezogen und somit Änderungen der Wellenfunktionen zugelassen werden (vgl. Kap. 2.4.2).

2.5 Zweiteilchen-Anregungen

Die optischen Absorptionseigenschaften eines Festkörpers werden durch die Polarisationsfunktion bestimmt, welche über das Hedin'sche Gleichungssystem (2.47) und Gl. (2.45) in Beziehung zur Dichtekorrelationsfunktion (bzw. der nach Gl. (2.41) eng mit der Dichtekorrelationsfunktion verwandten Zweiteilchen-Green-Funktion) gesetzt werden kann. In der Näherung unabhängiger Teilchen besteht ein optischer Absorptionsprozess aus der Anregung eines einzelnen Elektrons aus einem besetzten in einen vormals leeren Zustand sowie der damit verbundenen Entstehung eines Lochs in den besetzten Bändern. Die volle Zweiteilchen-Green-Funktion enthält jedoch mehr Informationen: Sie berücksichtigt auch die Wechselwirkung zwischen den gebildeten Elektronen und Löchern und trägt somit der möglichen Entstehung von Exzitonen, also gebundenen Elektron-Loch-Paaren, Rechnung [6]. In vielen Materialien kommt es durch den Einfluss exzitonischer Effekte zur Ausbildung isolierter scharfer Peaks unterhalb der Absorptionskante im optischen Spektrum. Darüber hinaus sind Modifikationen im gesamten Absorptionsspektrum in Form einer globalen Rotverschiebung und einer Umverteilung von spektralem Gewicht zu niedrigeren Energien typisch. Die korrekte Beschreibung der Elektron-Loch-Wechselwirkung ist also zur Berechnung der optischen Eigenschaften eines Kristalls unerlässlich.

2.5.1 Transformationen der Polarisationsfunktion

Die Bethe-Salpeter-Gleichung der Polarisationsfunktion (2.62) liefert, obwohl hier auf die Vierpunkt-Funktion verallgemeinert, eigentlich eine Bestimmungsgleichung für die Dreipunkt-Polarisation $\bar{P}\left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{smallmatrix} \middle| \begin{smallmatrix} 3 & 3^+ \\ s_3 & s_3 \end{smallmatrix}\right)$ und hängt dementsprechend nur von drei Zeitargumenten ab.³⁰ Berücksichtigt man außerdem die Energieerhaltung und damit die Homogenität der Zeit, so eröffnet sich die Möglichkeit, die Polarisation auf eine zweifrequente Funktion mit der bosonischen Matsubara-Frequenz ζ_l und der fermionischen Matsubara-Frequenz $z_{l'}$ zu transformieren [63],

$$\bar{P}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r}_1 t_1 & \mathbf{r}'_1 t'_1 \\ s_1 & s'_1 \end{smallmatrix} \middle| \begin{smallmatrix} \mathbf{r}_2 t_2 & \mathbf{r}'_2 t'_2 \\ s_2 & s'_2 \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{(-i\hbar\beta)^2} \sum_{l'} \bar{P}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r}_1 & \mathbf{r}'_1 \\ s_1 & s'_1 \end{smallmatrix} \middle| \begin{smallmatrix} \mathbf{r}_2 & \mathbf{r}'_2 \\ s_2 & s'_2 \end{smallmatrix} \middle| \zeta_l, z_{l'}\right) e^{-iz_{l'}(t_1-t'_1)} e^{-i\zeta_l(t_1-t_2)}. \quad (2.86)$$

³⁰ Im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT von *time-dependent density-functional theory*) [59] ist es hingegen möglich, die Zweipunkt-Polarisationsfunktion direkt zu berechnen. Die Schwierigkeit besteht dann jedoch darin, für die entstehende Dyson-Gleichung einen Integralkern zu finden, der die Elektron-Loch-Wechselwirkung vergleichbar gut wie die BSE beschreibt [38, 60–62].

Die für die optische Absorption relevante einfrequente Polarisation gewinnt man durch Summation über alle fermionischen Matsubara-Frequenzen zurück,

$$\bar{P}\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{r}_1 & \mathbf{r}'_1 \\ s_1 & s'_1 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{r}_2 & \mathbf{r}'_2 \\ s_2 & s'_2 \end{array} \middle| \zeta_l\right) = \frac{1}{-i\hbar\beta} \sum_{l'} \bar{P}\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{r}_1 & \mathbf{r}'_1 \\ s_1 & s'_1 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{r}_2 & \mathbf{r}'_2 \\ s_2 & s'_2 \end{array} \middle| \zeta_l, z_{l'}\right). \quad (2.87)$$

Für die weitere Untersuchung erweist es sich als vorteilhaft, die Polarisationsfunktion mit Hilfe der Einteilchen-Zustände vom Orts- und Spinraum in die sogenannte Bloch-Darstellung zu überführen,

$$\bar{P}\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{r}_1 & \mathbf{r}'_1 \\ s_1 & s'_1 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{r}_2 & \mathbf{r}'_2 \\ s_2 & s'_2 \end{array} \middle| \zeta_l\right) = \sum_{\substack{m_1 m'_1 \\ m_2 m'_2}} \sum_{\substack{\lambda_1 \lambda'_1 \\ \lambda_2 \lambda'_2}} \xi_{\lambda_1}^{m_1}(\mathbf{r}_1) \xi_{\lambda'_1}^{m'_1*}(\mathbf{r}'_1) \bar{P}\left(\begin{array}{c|c} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \lambda_2 & \lambda'_2 \\ m_2 & m'_2 \end{array} \middle| \zeta_l\right) \xi_{\lambda'_2}^{m'_2*}(\mathbf{r}'_2) \xi_{\lambda_2}^{m_2}(\mathbf{r}_2), \quad (2.88)$$

wobei auch in diesem Abschnitt die Beschränkung auf kollineare Spinpolarisation (siehe Kap. 2.4.1) gelten soll. Die Berechnung der dielektrischen Funktion gemäß (2.52) bzw. (2.59) erfordert darüber hinaus die Darstellung der Polarisation im reziproken Raum, welche durch

$$\bar{P}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \zeta_l) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\substack{m_1 m'_1 \\ m_2 m'_2}} \sum_{\substack{\lambda_1 \lambda'_1 \\ \lambda_2 \lambda'_2}} B_{\lambda_1 \lambda'_1}^{m_1 m'_1*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\lambda'_2 \lambda_2}^{m'_2 m_2}(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \bar{P}\left(\begin{array}{c|c} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \lambda_2 & \lambda'_2 \\ m_2 & m'_2 \end{array} \middle| \zeta_l\right) \quad (2.89)$$

gegeben ist. Die hierbei auftretenden Transformationsmatrixelemente sind die sogenannten Bloch-Integrale

$$B_{\lambda \lambda'}^m{}^{m'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) := \sum_s \int d\mathbf{r} \xi_{\lambda}^{m*}(\mathbf{r}_s) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \xi_{\lambda'}^{m'}(\mathbf{r}_s). \quad (2.90)$$

2.5.2 Optische Übergangsmatrixelemente

Auswahlregeln

Die Bloch-Integrale sind verantwortlich für die spektrale Stärke, mit der ein Übergang im optischen Spektrum erscheint. In Kombination mit fundamentalen Eigenschaften der Einteilchen-Wellenfunktionen lassen sich aus ihnen Auswahlregeln für optische Anregungsprozesse ableiten. Eine der wichtigsten ist die Spinauswahlregel: Es wurde bereits dargestellt, dass im Rahmen kollinear Spinpolarisation alle Mechanismen vernachlässigt werden, die zum Umklappen von Elektronenspins führen können. Dementsprechend ist das Bloch-Integral automatisch diagonal in der Spinquantenzahl,

$$B_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}^m{}^{m'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \delta_{mm'} B_{\mathbf{n} \mathbf{k}'}^m{}^{m'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \quad \text{mit} \quad B_{\mathbf{n} \mathbf{k}'}^m{}^{m'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) := \int d\mathbf{r} \varphi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{m*}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \varphi_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'}^m(\mathbf{r}). \quad (2.91)$$

Diese Relation folgt direkt aus der Zerlegung der Einteilchen-Orbitale gemäß Gl. (2.64) in einen räumlichen und einen Spinanteil.

Eine weitere Auswahlregel wird durch die Quasiimpuls-Erhaltung bei der optischen Absorption

impliziert, welche auf die Beziehung

$$B_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}^m(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{q}} \tilde{B}_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}^m(\mathbf{G}) \quad \text{mit} \quad \tilde{B}_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}^m(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{m*}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} u_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'}^m(\mathbf{r}) \quad (2.92)$$

führt. Zur Berechnung der Bloch-Integrale genügt also eine Integration über die Elementarzelle mit dem zellperiodischen Anteil der Wellenfunktionen.

Optischer Grenzfall

Im optischen Limes verschwindender Photonenwellenvektoren $\mathbf{q} \rightarrow 0$ tragen infolge der Impulsauswahlregel (2.92) nur senkrechte Übergänge mit $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ zur Absorption bei. Allerdings bereitet die Auswertung des Bloch-Integrals hier Schwierigkeiten, weil eine Potenzreihenentwicklung des Exponentialfaktors auf den im Fall periodischer Randbedingungen numerisch schwer zu handhabenden Dipol-Operator führt. Da im optischen Grenzfall auch das ebenfalls in die dielektrische Funktion eingehende Coulomb-Potential $e^2/(\varepsilon_0|\mathbf{q}|^2)$ singularär wird, bietet es sich an, das Bloch-Integral und einen Faktor $1/|\mathbf{q}|$ zum optischen Übergangsmatrixelement

$$M_{nn'\mathbf{k}}^m(\hat{\mathbf{q}}) := \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|} B_{\mathbf{k} \mathbf{k} - \mathbf{q}}^m(\mathbf{q}), \quad (2.93)$$

welches nur noch von der Richtung des Wellenvektors $\hat{\mathbf{q}} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$ abhängt, zusammenzufassen. Zur Berechnung des optischen Matrixelements kann einerseits das in der longitudinalen dielektrischen Funktion auftretende Bloch-Integral an zwei infinitesimal verschiedenen \mathbf{k} -Punkten evaluiert werden. Andererseits besteht die Möglichkeit [64], anstelle des Bloch-Integrals den Kommutator $[H, e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}]$ der Exponentialfunktion mit dem Hamilton-Operator $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V_l + V_{nl}$ der Einteilchen-Zustände $|n\mathbf{k}m\rangle$, welcher lokale (V_l) und nichtlokale (V_{nl}) Potentialterme enthalten kann, auszuwerten. Hierbei zeigt sich, dass das optische Matrixelement im Wesentlichen durch den Geschwindigkeitsoperator $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m_0} + \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, V_{nl}]$ bestimmt ist [65]:

$$M_{nn'\mathbf{k}}^m(\hat{\mathbf{q}}) = \hbar \frac{\langle n\mathbf{k}m | \hat{\mathbf{q}} \mathbf{v} | n'\mathbf{k}m \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^m - \varepsilon_{\mathbf{n}'\mathbf{k}}^m}. \quad (2.94)$$

2.5.3 Dielektrische Funktion unabhängiger Quasiteilchen

In der Näherung unabhängiger (Quasi-)Teilchen ist die Polarisationsfunktion durch Gl. (2.48) gegeben. Im Frequenzraum ergibt sich hierfür die Darstellung

$$P_0 \left(\begin{array}{c} \mathbf{r}_1 \mathbf{r}'_1 \\ s_1 s'_1 \end{array} \middle| \begin{array}{c} \mathbf{r}_2 \mathbf{r}'_2 \\ s_2 s'_2 \end{array} \middle| \zeta_l \right) = \frac{1}{\beta} \sum_{l'} G \left(\begin{array}{c} \mathbf{r}_1 \mathbf{r}'_2 \\ s_1 s'_2 \end{array} \middle| z_{l'} + \zeta_l \right) G \left(\begin{array}{c} \mathbf{r}_2 \mathbf{r}'_1 \\ s_2 s'_1 \end{array} \middle| z_{l'} \right). \quad (2.95)$$

Der Wechsel in die Bloch-Darstellung nach (2.88) und das Einsetzen der Lehmann-Darstellung der Green-Funktion (2.79) führen auf

$$P_0 \left(\begin{array}{c} \lambda_1 \lambda'_1 \\ m_1 m'_1 \end{array} \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \lambda'_2 \\ m_2 m'_2 \end{array} \middle| \zeta_l \right) = \frac{1}{\beta} \sum_{l'} \frac{1}{\hbar(z_{l'} + \zeta_l) - E_{\lambda_1}^{m_1}} \delta_{\lambda_1 \lambda'_2} \delta_{m_1 m'_2} \frac{1}{\hbar z_{l'} - E_{\lambda'_1}^{m'_1}} \delta_{\lambda_2 \lambda'_1} \delta_{m_2 m'_1}. \quad (2.96)$$

In dieser Gleichung lässt sich die Summe über die fermionischen Matsubara-Frequenzen unter Zuhilfenahme der Relation

$$\frac{1}{\hbar\beta} \sum_l \frac{1}{z_l - \omega} = f(\hbar\omega) - \frac{1}{2}, \quad (2.97)$$

in der $f(\hbar\omega)$ die Fermi-Funktion (siehe Gl. (A.17)) bezeichnet, sofort ausführen. Im Ergebnis erhält man für die Polarisationsfunktion den Ausdruck

$$P_0 \left(\begin{array}{c|c} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \lambda_2 & \lambda'_2 \\ m_2 & m'_2 \end{array} \middle| \zeta_l \right) = \frac{f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda'_1}^{m'_1}}{E_{\lambda_1}^{m_1} - E_{\lambda'_1}^{m'_1} - \hbar\zeta_l} \delta_{\lambda_1\lambda'_2} \delta_{m_1m'_2} \delta_{\lambda_2\lambda'_1} \delta_{m_2m'_1} \quad (2.98)$$

mit den Besetzungszahlen $f_{\lambda_1}^{m_1} = f(E_{\lambda_1}^{m_1})$. Im reziproken Raum folgt nach (2.89) dementsprechend

$$P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \zeta_l) = \frac{1}{\Omega} \sum_m \sum_{\lambda\lambda'} B_{\lambda\lambda'}^{m\ m^*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\lambda\lambda'}^{m\ m}(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \frac{f_{\lambda}^m - f_{\lambda'}^m}{E_{\lambda}^m - E_{\lambda'}^m - \hbar\zeta_l}. \quad (2.99)$$

Letztendlich führt das Einsetzen von Gl. (2.99) in Gl. (2.52) auf die Ehrenreich-Cohen-Formel [66] der retardierten dielektrischen Funktion:

$$\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{e^2}{\Omega \varepsilon_0 |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \sum_m \sum_{\lambda\lambda'} B_{\lambda\lambda'}^{m\ m^*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\lambda\lambda'}^{m\ m}(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \frac{f_{\lambda}^m - f_{\lambda'}^m}{E_{\lambda}^m - E_{\lambda'}^m - \hbar(\omega + i\gamma)}. \quad (2.100)$$

Diese Spinpolarisation berücksichtigende Darstellung verdeutlicht noch einmal die bereits erwähnte Tatsache, dass zur Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung alle Elektronen unabhängig von ihrer Spinrichtung gleichermaßen beitragen. Darüber hinaus bleibt zu bemerken, dass – in Übereinstimmung mit der Spinauswahlregel – nur solche Übergänge Beiträge zur Polarisation liefern, bei denen der besetzte und der unbesetzte Zustand dieselbe Spinquantenzahl besitzen.

2.5.4 Näherungen der Bethe-Salpeter-Gleichung

Selbstenergie in GW-Approximation

Die Elektron-Loch-Wechselwirkung wird Gl. (2.49) zufolge durch die Variationsableitung der Selbstenergie nach der Green-Funktion bestimmt. Im Sinne einer fortgeführten Iteration der Heidin'schen Gleichungen (2.47) (vgl. Kap. 2.4.3) setzt man die durch (2.84) gegebene Selbstenergie in GW-Approximation ein und erhält [26, 206, 43, 67]

$$\Xi \left(\begin{array}{cc|cc} 1 & 2 & 4 & 3 \\ s_1 & s_2 & s_4 & s_3 \end{array} \right) = -\delta(1-3) \delta_{s_1 s_3} \delta(2-4) \delta_{s_2 s_4} W(1^+2) - G \left(\begin{array}{cc} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{array} \right) \frac{\delta W(1^+2)}{\delta G \left(\begin{array}{cc} 3 & 4 \\ s_3 & s_4 \end{array} \right)}, \quad (2.101)$$

also einen Term, der linear in der abgeschirmten Wechselwirkung ist, sowie einen Term zweiter Ordnung in W resultierend aus der Variationsableitung des Potentials,

$$\frac{\delta W(1^+2)}{\delta G \left(\begin{array}{cc} 3 & 4 \\ s_3 & s_4 \end{array} \right)} = -i\hbar [W(1^+3) W(42) + W(1^+4) W(32)] G \left(\begin{array}{cc} 4 & 3 \\ s_4 & s_3 \end{array} \right). \quad (2.102)$$

Es konnte zumindest für das optische Absorptionsspektrum von Silizium gezeigt werden [67, 208], dass der zweite Beitrag einen vernachlässigbar kleinen Einfluss hat. Auch weil sich die Struktur des BSE-Kerns dadurch erheblich vereinfacht, wird er üblicherweise weggelassen. Insgesamt ergibt sich für den Kern der Bethe-Salpeter-Gleichung der makroskopischen Polarisationsfunktion (2.63) damit

$$\bar{\Xi}\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & 2 & 4 & 3 \\ s_1 & s_2 & s_4 & s_3 \end{array}\right) = \delta(1-2) \delta_{s_1 s_2} \delta(3-4) \delta_{s_3 s_4} \bar{v}(1-3) - \delta(1-3) \delta_{s_1 s_3} \delta(2-4) \delta_{s_2 s_4} W(1^+2). \quad (2.103)$$

Statische Näherung

Während es sich beim amputierten Coulomb-Potential \bar{v} von vornherein um eine statische Größe handelt, ist das abgeschirmte Potential W zeitabhängig. Die daraus folgende Frequenzabhängigkeit des Kerns führt nach Shindo [68] und Zimmermann [63] auf eine Bethe-Salpeter-Gleichung der Form

$$\bar{P}(\zeta_l, z_{l'}) = P_0(\zeta_l, z_{l'}) + \frac{1}{-i\hbar\beta} \sum_{l''} P_0(\zeta_l, z_{l'}) \bar{\Xi}(z_{l'} - z_{l''}) \bar{P}(\zeta_l, z_{l''}), \quad (2.104)$$

deren Frequenzabhängigkeit approximativ behandelt werden kann [63, 68]. Üblicher ist es jedoch, die abgeschirmte Wechselwirkung durch ihren statischen Anteil zu nähern,

$$W(12) \approx W(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \delta(t_1 - t_2). \quad (2.105)$$

Im optischen Spektrum von Silan [208, 69] bewirkt die Berücksichtigung dynamischer Effekte in der BSE lediglich eine leichte Erhöhung der Exzitonen-Bindungsenergien. Für die Beschreibung sogenannter *double excitations* in Molekülen [70] erweist sich die Einbeziehung der Frequenzabhängigkeit des Kerns dagegen als essentiell. Generell sollten dynamische Effekte im Absorptionsspektrum sichtbar werden, wenn die Differenzen aus Zweiteilchen-Anregungsenergie und den Energien der zu dieser Anregung beitragenden Übergänge dieselbe Größenordnung wie die Plasmafrequenz annehmen [69], wie es beispielsweise bei Metallen schon für Zustände nahe der Absorptionskante der Fall ist [71]. Des Weiteren konnte zumindest für einfache *sp*-Halbleiter gezeigt werden, dass sich dynamische Quasiteilchen-Effekte und dynamische Beiträge zur Elektron-Loch-Abschirmung weitgehend gegenseitig aufheben [72].

2.6 Dichtefunktionaltheorie

Obwohl der Formalismus der Green-Funktionen, wie in Kap. 2.2.4 gezeigt, auch zur Berechnung von Grundzustandseigenschaften herangezogen werden kann, hat sich in diesem Anwendungsbereich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [73, 74] stärker etabliert. Grund hierfür ist die durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme belegte Tatsache, dass zur Bestimmung der Eigenschaften des Grundzustands nicht die volle Orts- und Zeitabhängigkeit der Green'schen Einteilchen-Funktion benötigt wird, sondern die Kenntnis der Elektronendichte, also der Diagonale der Green-Funktion, ausreicht. Die Dichtefunktionaltheorie hat sich zum bevorzugten Werkzeug zur Optimierung

atomarer Geometrien sowie zur Berechnung der Gesamtenergie, der Ladungsdichteverteilung und anderer Eigenschaften des Grundzustands entwickelt, da sie im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus eine hocheffiziente numerische Behandlung mannigfaltiger physikalischer Systeme – von Molekülen über Nanostrukturen bis hin zu Festkörpern und ihren Oberflächen – gestattet.

2.6.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

Das theoretische Fundament der Dichtefunktionaltheorie wurde 1964 durch die Theoreme von Hohenberg und Kohn [75] gelegt. Diese erste Arbeit beschränkte sich auf Elektronengase in skalaren externen Potentialen und wurde später durch von Barth und Hedin [76] auf spinpolarisierte Elektronengase, die auch einem äußeren magnetischen Feld unterliegen, erweitert.³¹

Das erste Theorem von Hohenberg und Kohn besagt, dass für ein inhomogenes Elektronengas mit nicht entartetem Grundzustand sowohl der Grundzustand $|\Psi_{\text{gs}}\rangle$ selbst – und damit die Erwartungswerte aller Observablen im Grundzustand wie z.B. die Gesamtenergie E_{gs} – als auch das äußere skalare Potential $V(\mathbf{r})$ eindeutige Funktionale der Grundzustandsdichte $n_{\text{gs}}(\mathbf{r})$ sind:

$$|\Psi_{\text{gs}}\rangle = |\Psi_{\text{gs}}[n_{\text{gs}}]\rangle \quad E_{\text{gs}} = E_{\text{gs}}[n_{\text{gs}}] = \langle \Psi_{\text{gs}}[n_{\text{gs}}] | \hat{H} | \Psi_{\text{gs}}[n_{\text{gs}}] \rangle \quad V(\mathbf{r}) = V[n_{\text{gs}}](\mathbf{r}). \quad (2.106)$$

Unterliegt das Elektronengas hingegen auch dem Einfluss externer Magnetfelder und mithin einem Potential der Form $V_{\text{ss}}(\mathbf{r})$ (siehe Gl. (2.10)), so sind zwar weiterhin der Grundzustand und damit auch die Gesamtenergie Funktionale der Grundzustands-Spindichtematrix $n_{\text{ss}}^{\text{gs}}(\mathbf{r})$, nicht jedoch das äußere Potential, da es eine ganze Klasse von Potentialen gibt, die auf dieselbe Spindichtematrix führen [76].

Für das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem wird unter Verwendung des Rayleigh-Ritz'schen Variationsprinzips gezeigt, dass das Funktional $E[n]$ bei Variation über alle möglichen Dichten bzw. im spinpolarisierten Fall Spindichtematrizen an der Grundzustandsdichte des betrachteten Systems minimal wird:

$$E_{\text{gs}} = E[n_{\text{gs}}] = \min_n E[n] = \min_n \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle. \quad (2.107)$$

Als Nebenbedingung ist hierbei zu fordern, dass nur solche Dichten zugelassen werden, die sich zur Teilchenzahl $N = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})$ aufintegrieren.³²

2.6.2 Kohn-Sham-Formalismus

Praktischen Nutzen erlangen die Hohenberg-Kohn-Theoreme im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus [82], welcher gestattet, die Grundzustandseigenschaften eines Vielteilchen-Systems mit

³¹ Für die Einbeziehung relativistischer Effekte in die Beschreibung des Elektronengases sei auf die Literatur [77–79] verwiesen.

³² Eigentlich dürfen in die Minimierung nur sogenannte V -repräsentable Dichten bzw. Spindichtematrizen einbezogen werden, also solche, die sich als Grundzustandsdichten irgendeines Potentials darstellen lassen. Insbesondere für die praktische Ausführung der Variation ist es jedoch vorteilhaft, die Klasse der Dichten auf beliebige hinreichend gutartige Funktionen auszudehnen. Diesbezügliche Verallgemeinerungen des Hohenberg-Kohn-Theorems finden sich in der Literatur [80, 81].

Hilfe eines Selbstkonsistenz-Schemas zu bestimmen.³³ Der Kerngedanke besteht darin, anstelle des wechselwirkenden Vielteilchen-Systems ein System unabhängiger Teilchen (im Folgenden auch Kohn-Sham-Teilchen genannt) in einem effektiven lokalen Einteilchen-Potential zu betrachten. Dieses effektive Potential wird durch die Bedingung, dass das wechselwirkende und das nicht wechselwirkende System dieselbe Grundzustandsdichte besitzen sollen, fixiert. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, im Rahmen eines sogenannten verallgemeinerten Kohn-Sham-Schemas (gKS von *generalized Kohn-Sham scheme*) [83] ausgewählte Austausch- und Korrelationsanteile vom Effektivpotential abzuspalten und mittels eines evtl. auch nichtlokalen und orbitalabhängigen Einteilchen-Potentials $V_{\text{XC}}^{\text{s}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix}\right)$ explizit zu behandeln.³⁴

Ausgehend von diesem Ansatz lässt sich die Gesamtenergie des Vielelektronen-Systems wie folgt aufteilen:

$$E[n_{ss'}] = T^{\text{s}}[n_{ss'}] + \sum_{ss'} \int d\mathbf{r} V_{ss'}(\mathbf{r}) n_{s's}(\mathbf{r}) + E_{\text{H}}[n_{ss'}] + E_{\text{XC}}[n_{ss'}]. \quad (2.108)$$

Die durch diese Gleichung definierte XC-Energie $E_{\text{XC}}[n_{ss'}]$ enthält sämtliche über die Hartree-Energie $E_{\text{H}}[n_{ss'}]$ hinausgehenden Anteile der Elektron-Elektron-Wechselwirkung $U[n_{ss'}]$ sowie die Differenz der kinetischen Energien des Systems wechselwirkender ($T[n_{ss'}]$) und unabhängiger Teilchen ($T^{\text{s}}[n_{ss'}]$),

$$E_{\text{XC}}[n_{ss'}] = T[n_{ss'}] - T^{\text{s}}[n_{ss'}] + U[n_{ss'}] - E_{\text{H}}[n_{ss'}]. \quad (2.109)$$

Das Energiefunktional der unabhängigen (verallgemeinerten) Kohn-Sham-Teilchen ist hingegen durch

$$E^{\text{s}}[n_{ss'}] = T^{\text{s}}[n_{ss'}] + E_{\text{XC}}^{\text{s}}[n_{ss'}] + \sum_{ss'} \int d\mathbf{r} V_{\text{eff}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix} \middle| n_{ss'}\right) n_{s's}(\mathbf{r}) \quad (2.110)$$

gegeben, wobei $V_{\text{eff}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix} \middle| n_{ss'}\right)$ das noch unbekannte effektive Potential verkörpert und $E_{\text{XC}}^{\text{s}}[n_{ss'}]$ den Beitrag zur XC-Energie bezeichnet, welcher aus dem Einteilchen-Potential $V_{\text{XC}}^{\text{s}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix} \middle| n_{ss'}\right)$ resultiert.

Die Anwendung des zweiten Hohenberg-Kohn-Theorems sowohl auf das Energiefunktional der wechselwirkenden als auch das der nicht wechselwirkenden Teilchen führt auf die (verallgemeinerte) Kohn-Sham-Gleichung³⁵

$$\sum_{s'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \delta_{ss'} + V_{\text{eff}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix} \middle| n_{ss'}\right) \right] \xi_{\kappa}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} \\ s' \end{smallmatrix}\right) + \sum_{s'} \int d\mathbf{r}' V_{\text{XC}}^{\text{s}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix} \middle| n_{ss'}\right) \xi_{\kappa}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r}' \\ s' \end{smallmatrix}\right) = \varepsilon_{\kappa} \xi_{\kappa}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} \\ s \end{smallmatrix}\right), \quad (2.111)$$

eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung für die fiktiven Kohn-Sham-Teilchen mit den Eigenwerten

³³ Die Erweiterung auf spinpolarisierte Systeme wurde durch von Barth und Hedin [76] angegeben.

³⁴ Auch orbitalabhängige Terme können als Dichtefunktionale aufgefasst werden, da der Grundzustand des KS-Systems nach Hohenberg und Kohn ein Funktional der Dichte ist und im Nichtentartungsfall nur aus einer einzigen Slater-Determinante besteht.

³⁵ Die Ähnlichkeit von Gl. (2.111) mit der Quasiteilchen-Gleichung (2.74) rechtfertigt die Deutung der verallgemeinerten Kohn-Sham-Gleichung als Quasiteilchen-Schema mit statischer Selbstenergie.

ε_κ und den Zuständen $\xi_\kappa(\mathbf{r})$ sowie dem effektiven Potential

$$V_{\text{eff}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix} \middle| n_{ss'}\right) = V_{ss'}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}, [n_{ss'}]) \delta_{ss'} + V_{\text{XC}}^{\text{red}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix} \middle| n_{ss'}\right). \quad (2.112)$$

Das lokale reduzierte XC-Potential $V_{\text{XC}}^{\text{red}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix} \middle| n_{ss'}\right)$ ist hierbei durch die Variationsableitung der reduzierten Austausch-Korrelations-Energie nach der Spindichtematrix gegeben,

$$V_{\text{XC}}^{\text{red}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix} \middle| n_{ss'}\right) := \frac{\delta E_{\text{XC}}^{\text{red}}[n_{ss'}]}{\delta n_{s's}(\mathbf{r})} = \frac{\delta(E_{\text{XC}}[n_{ss'}] - E_{\text{XC}}^{\text{s}}[n_{ss'}])}{\delta n_{s's}(\mathbf{r})}. \quad (2.113)$$

Für reale Systeme ist jedoch die funktionale Abhängigkeit der XC-Energie von der Dichte unbekannt, sodass man an dieser Stelle für praktische Rechnungen auf Näherungen zurückgreifen muss, von denen ausgewählte im folgenden Abschnitt diskutiert werden (siehe Kap. 2.6.3). Es ist offensichtlich, dass Gl. (2.111) eine selbstkonsistente Lösung erfordert, da sämtliche die Wechselwirkungseffekte repräsentierenden Potentialterme von der Spindichtematrix abhängen, welche sich durch Summation über die besetzten Einteilchen-Orbitale ergibt:

$$n_{ss'}(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa}^{\text{occ}} \xi_{\kappa}^*\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r}' \\ s' \end{smallmatrix}\right) \xi_{\kappa}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} \\ s \end{smallmatrix}\right). \quad (2.114)$$

Der Kohn-Sham-Formalismus liefert für die exakte Grundzustandsenergie des wechselwirkenden Vielteilchen-Systems den Ausdruck

$$E[n_{ss'}] = \sum_{\kappa}^{\text{occ}} \varepsilon_{\kappa} - E_{\text{H}}[n_{ss'}] + E_{\text{XC}}[n_{ss'}] - \sum_{ss'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \xi^*\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} \\ s \end{smallmatrix}\right) V_{\text{XC}}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{smallmatrix} \middle| n_{ss'}\right) \xi\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{r}' \\ s' \end{smallmatrix}\right) \quad (2.115)$$

mit dem Austausch-Korrelations-Potential $V_{\text{XC}} = V_{\text{XC}}^{\text{s}} + V_{\text{XC}}^{\text{red}}$. Die Gesamtenergie des wechselwirkenden Systems unterscheidet sich von der Bandstruktur-Energie, also der Gesamtenergie des Kohn-Sham-Systems, um die Hartree-Energie und Beiträge vom XC-Funktional.

2.6.3 XC-Funktionale

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, müssen für die praktische Anwendbarkeit des Kohn-Sham-Formalismus adäquate Näherungen für das (reduzierte) Austausch-Korrelations-Funktional gefunden werden, dessen Abhängigkeit von der Elektronendichte unbekannt ist.

LDA und GGA

Die einfachste Näherung ist die Lokal-Dichte-Approximation (LDA), welche bereits von Kohn und Sham [82] vorgeschlagen und später auf spinpolarisierte Systeme verallgemeinert wurde [76, 84]. In der LDA wird die XC-Energiedichte $\epsilon_{\text{XC}}[n_{ss}](\mathbf{r})$ am Ort \mathbf{r} durch die des homogenen Elektronengases der Dichte $n_{ss}(\mathbf{r})$ ersetzt:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n_{ss'}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}(n_{ss}) \Big|_{n_{ss}=n_{ss}(\mathbf{r})}. \quad (2.116)$$

Damit verbleibt lediglich die Bestimmung der XC-Energiedichte des homogenen Elektronengases $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n_{ss})$ als Schwierigkeit: In Ermangelung eines analytischen Ausdrucks ist man allerdings auch hierfür auf Parametrisierungen [85] angewiesen, welche auf Quanten-Monte-Carlo-Simulationen [86] basieren. Für intermediäre Spinpolarisationen müssen diese Resultate darüber hinaus zwischen dem vollständig polarisierten und dem unpolarisierten Fall interpoliert werden [76, 87]. Ursprünglich für Systeme mit räumlich schwach variierender Elektronendichte konzipiert, wird die LDA auch für stark inhomogene Elektronengase, wie sie in Halbleitern und Isolatoren oder auch Molekülen auftreten, erstaunlich erfolgreich angewandt. Generalisierte-Gradienten-Approximationen (GGA) berücksichtigen dagegen bei der Konstruktion von Näherungen für das XC-Funktional neben der lokalen Dichte auch den Dichtegradienten. Von solchen semilokalen Ansätzen verspricht man sich eine Verbesserung gegenüber der LDA bzgl. der Vorhersagekraft für Grundzustandseigenschaften. Da kein eindeutiger Weg zur Konstruktion eines GGA-Funktional existiert, finden verschiedenen Varianten, darunter die besonders prominenten von Perdew und Wang (PW91) [88, 89] sowie Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [90], Verwendung.

Hybridfunktionale

Neben den (semi)lokalen Darstellungen des Austausch-Korrelations-Potentials in der LDA (GGA) können im Rahmen eines verallgemeinerten Kohn-Sham-Schemas auch Hybridfunktionale betrachtet werden, welche auf nichtlokale XC-Potentiale führen. Aus der Quantenchemie stammt die Idee, durch Berücksichtigung eines Fock-Austausch-Beitrags im Funktional eine Verbesserung der Beschreibung der Grundzustandseigenschaften von molekularen Systemen zu erzielen [91]. Für Anwendungen in der Festkörperphysik erscheint hingegen die Verwendung eines abgeschirmten Austausch-Beitrags anstelle des reinen Fock-Austauschs vorteilhaft.³⁶

Das Hybridfunktional von Heyd, Scuseria und Ernzerhof (HSE03) [92]

$$E_{XC}^{\text{HSE03}} = \alpha \left[E_X^{\text{sr}}(\mu) - E_X^{\text{PBE,sr}}(\mu) \right] + E_X^{\text{PBE}} + E_C^{\text{PBE}} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{4} \quad (2.117)$$

basiert auf der teilweisen Ersetzung des kurzreichweitigen Anteils des PBE-Austausch-Funktional $E_X^{\text{PBE,sr}}(\mu)$ durch einen orbitalabhängigen abgeschirmten Austausch-Term,

$$E_X^{\text{sr}}(\mu) = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\kappa\kappa'}^{\text{occ}} \sum_{ss'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\xi_{\kappa}^*(\mathbf{r}') \xi_{\kappa}(\mathbf{r}) \operatorname{erfc}(\mu|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \xi_{\kappa'}^*(\mathbf{r}_s) \xi_{\kappa'}(\mathbf{r}_{s'})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.118)$$

Der Beimischungskoeffizient $\alpha = 1/4$ kann mit störungstheoretischen Argumenten motiviert werden [93]. Als Abschirmfunktion dient in diesem Fall die komplementäre Gauß'sche Fehlerfunktion³⁷ mit dem Parameter $\mu = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$, welcher sowohl für die Eigenschaften von Molekülen als auch von Festkörpern optimiert wurde.³⁸

³⁶ Die explizite Einbeziehung nichtlokaler Austausch-Terme sollte insbesondere für Systeme mit stark lokalisierten Elektronen zu Verbesserungen gegenüber der LDA führen.

³⁷ Die Wahl der Abschirmfunktion im HSE03-Funktional ist nicht physikalisch, sondern durch ihre gute numerische Handhabbarkeit begründet. Ein stärker physikalisch motivierter Abschirmmechanismus kommt z.B. in mit der Thomas-Fermi-Funktion abgeschirmten sX-Funktional [83] (von *screened exchange*) zum Einsatz.

³⁸ Es hat sich später herausgestellt, dass eigentlich ein Wert von $\mu = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ zu bevorzugen ist. Dieses modifi-

Über ihre Relevanz im Rahmen der DFT hinaus erlangen die Hybridfunktionale auch für die Bestimmung von Anregungseigenschaften wachsende Bedeutung. Im Sinne der Interpretation der gKS-Gleichung als approximative Quasiteilchen-Gleichung bietet es sich an, die Lösung von Gl. (2.111) als Startpunkt für die störungstheoretische Behandlung der Quasiteilchen-Gleichung im Rahmen der G_0W_0 -Approximation zu nutzen [55, 96, 97]. Dies wird insbesondere durch die Beobachtung gerechtfertigt, dass der abgeschirmte Austausch-Term des Hybridfunctionals wesentliche Teile der GW -Selbstenergie (2.84) repräsentiert. Der Parameter α nimmt dabei die Rolle einer inversen effektiven Abschirmkonstante ein. Das gKS-Schema lässt sich folglich als approximativer Selbstkonsistenz-Zyklus für die GWA auffassen, welcher auch Änderungen der Wellenfunktionen berücksichtigt. Vergleichbar motiviert ist der Ansatz, die Quasiteilchen-Energien in G_0W_0 aufbauend auf einer selbstkonsistenten statischen COHSEX-Rechnung zu bestimmen [98].

LDA/GGA+ U

Während LDA und GGA bei der Beschreibung von einfachen sp -Halbleitern trotz ihrer Limitierungen sehr erfolgreich sind, versagen sie für Systeme mit stark lokalisierten d - oder f -Elektronen in den Valenzbändern zum Teil völlig. Einen im Vergleich zum gKS-Formalismus mit deutlich geringerem Rechenzeitaufwand verbundenen Weg, dieses Defizit zumindest teilweise zu beheben, offeriert der LDA(GGA)+ U -Ansatz: Für stark lokalisierte Elektronen sollten wesentliche Teile der Elektron-Elektron-Interaktion aus der intraatomaren Wechselwirkung resultieren. Es bietet sich also an, nur für die Elektronen in den d -Bändern einen über die LDA hinausgehenden intraatomaren Term in das Energie-Funktional einzubeziehen.

Ausgehend vom Mehrband-Hubbard-Modell [99–101] wird für die Elektronen der d -Schale ein Hamilton-Operator der Form

$$\hat{H}_{d-d} = \frac{U}{2} \sum_m \sum_{d_i d_j} \hat{n}_{d_i}^m \hat{n}_{d_j}^{-m} + \frac{U-J}{2} \sum_m \sum_{d_i \neq d_j} \hat{n}_{d_i}^m \hat{n}_{d_j}^m \quad (2.119)$$

angenommen. In dieser Gleichung repräsentiert der Hubbard-Parameter U das sphärische Mittel der intraatomaren Coulomb-Abstoßung, während der Parameter J die ebenfalls sphärisch gemittelte Austausch-Wechselwirkung zwischen spinparallelen Elektronen beschreibt. Die Besetzungszahl-Operatoren der d -Zustände $\hat{n}_{d_i}^m$ ergeben sich hierbei aus den Diagonalelementen der zugehörigen Dichtematrix $\hat{n}_{d_i d_j}^m = \hat{a}_{d_j}^{m\dagger} \hat{a}_{d_i}^m$, wobei der Index d_i die Bahndrehimpuls-Projektionen der d -Zustände durchläuft.

In der Literatur existieren verschiedene Vorschläge zur Einbeziehung der d - d -Wechselwirkung in das LDA-Energie-Funktional [102–104]; in dieser Arbeit wird der Ansatz von Dudarev *et al.* [105] verfolgt:

$$E^{\text{LDA}+U} = E^{\text{LDA}} + \frac{U-J}{2} \sum_m \left[\sum_{d_i} n_{d_i d_i}^m - \sum_{d_i d_j} n_{d_i d_j}^m n_{d_j d_i}^m \right]. \quad (2.120)$$

zierte Funktional wird als HSE06 bezeichnet [94]. In den Grenzfällen $\mu \rightarrow 0$ bzw. $\mu \rightarrow \infty$ geht HSE03 in die Funktionale PBE0 [95] bzw. PBE [90] über.

Durch Variation nach der Dichtematrix erhält man das zugehörige Einteilchen-Potential

$$V_{d_i d_j}^m = \frac{\delta E^{\text{LDA}+U}}{\delta n_{d_j d_i}^m} = \frac{\delta E_{\text{LDA}}}{\delta n_{d_j d_i}^m} - \frac{U - J}{2} (2n_{d_i d_j}^m - \delta_{d_i d_j}). \quad (2.121)$$

Es entsteht also ein zusätzlicher orbitalabhängiger Potentialterm mit dem formalen Charakter eines abgeschirmten Austausches, da nur Elektronen derselben Spinprojektion einen Beitrag liefern. Des Weiteren ist bemerkenswert, dass in der Formulierung von Dudarev *et al.* nur die Differenz $U - J$ in das Energiefunktional bzw. das daraus abgeleitete Potential einfließt.³⁹

Das zentrale Problem der LDA+ U -Methode besteht in der Bestimmung des effektiven Wertes für U und J , für dessen Berechnung verschiedene Wege vorgeschlagen wurden. Oft werden U und J allerdings auch als freie Parameter des Funktionals betrachtet. Dementsprechend erweist sich die Wahl der Wechselwirkungsparameter als bedeutende Schwierigkeit bei der Verwendung der LDA+ U -Bandstruktur als Startpunkt für GW -Rechnungen [106–108].

2.6.4 Anregungseigenschaften

Die Dichtefunktionaltheorie ist ihrer Natur nach eigentlich nur zur Bestimmung von Grundzustandseigenschaften geeignet. Insbesondere die Interpretation der Kohn-Sham-Zustände als Einteilchen-Anregungszustände des Festkörpers entbehrt einer direkten physikalischen Begründung. Nichtsdestotrotz werden im Kohn-Sham-Formalismus berechnete Bandstrukturen häufig erfolgreich zur Erklärung grundlegender Strukturen des Anregungsspektrums herangezogen. Eine teilweise Rechtfertigung erfährt diese Vorgehensweise durch die Beobachtung, dass sich die (verallgemeinerte) Kohn-Sham-Gleichung und die Quasiteilchen-Gleichung stark ähneln (vgl. Kap. 2.6.3).

Typisch für Kohn-Sham-Bandstrukturen ist jedoch die oft drastische Unterschätzung des Quasiteilchen-Gaps E_g , welches sich aus der Differenz von Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität ergibt,

$$E_g = \left(E_{\text{gs}}^{(N-1)} - E_{\text{gs}}^{(N)} \right) - \left(E_{\text{gs}}^{(N)} - E_{\text{gs}}^{(N+1)} \right), \quad (2.122)$$

und somit durch die Gesamtenergien des N -, $(N + 1)$ - und $(N - 1)$ -Teilchen-Grundzustands bestimmt ist.⁴⁰ Die Differenz zwischen wahren Quasiteilchen-Gap und Kohn-Sham-Bandlücke E_g^{KS} ist für nichtmetallische Materialien durch die Diskontinuität der Ableitung des Austausch-Korrelations-Funktionalen bei der Teilchenzahl N gegeben,

$$E_g = E_g^{\text{KS}} + \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\left. \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n} \right|_{N-\delta} \right). \quad (2.123)$$

Um zwischen jenen Fehlern, welche im Kohn-Sham-Gap durch Näherungen an das wahre XC-Funktional (z.B. im Rahmen der LDA) induziert werden, und solchen, die Folge der Vernachlässigung der Diskontinuität sind, zu diskriminieren, kann die aus der Dyson-Gleichung (2.40)

³⁹ Aufgrund dessen sind alle in dieser Arbeit angegebenen Werte für U auch ohne zusätzliche Kennzeichnung als Werte für die Differenz $U - J$ zu verstehen.

⁴⁰ Im Rahmen der Δ SCF-Methode (von *self-consistent field*) kann das Gap nach Gl. (2.122) ermittelt werden, alle anderen Eigenschaften des Anregungsspektrums bleiben aber unzugänglich.

abgeleitete Sham-Schlüter-Gleichung [109, 110]

$$\sum_{s_2 s_3} \int d(23) G_0 \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ s_1 & s_2 \end{smallmatrix} \right) \left[\Sigma \left(\begin{smallmatrix} 2 & 3 \\ s_2 & s_3 \end{smallmatrix} \right) - V_{\text{XC}} \left(\begin{smallmatrix} 2 & 3 \\ s_2 & s_3 \end{smallmatrix} \right) \right] G \left(\begin{smallmatrix} 3 & 1^+ \\ s_3 & s_1 \end{smallmatrix} \right) = 0 \quad (2.124)$$

herangezogen werden, welche eine Beziehung zwischen Dichtefunktionaltheorie und Vielteilchen-Störungstheorie herstellt. Hierbei ist G_0 die Green-Funktion unabhängiger Kohn-Sham-Teilchen, welche jedoch die exakte Dichte des wechselwirkenden Systems reproduziert, $G_0 \left(\begin{smallmatrix} 1 & 1^+ \\ s_1 & s_1 \end{smallmatrix} \right) = G \left(\begin{smallmatrix} 1 & 1^+ \\ s_1 & s_1 \end{smallmatrix} \right)$. Mit Hilfe dieser Bestimmungsgleichung für das exakte XC-Potential und der zusätzlichen Näherung der Selbstenergie in GWA konnte gezeigt werden [111, 112], dass in vielen Systemen wesentliche Beiträge zum wahren Quasiteilchen-Gap aus der Diskontinuität des XC-Potentials resultieren. Im Unterschied dazu enthalten mittels eines gKS-Schemas konstruierte Potentiale bereits einen Teil der Diskontinuität [83] und können somit im Vergleich zum klassischen Kohn-Sham-Formalismus auf größere Bandlücken führen [55].

3 Bethe-Salpeter-Gleichung

اِفْتَحْ يَا سَمِيم!

Tausendundeine Nacht

Zentrales Ziel dieser Arbeit ist die Berechnung optischer Absorptionsspektren magnetischer Materialien unter Einbeziehung exzitonischer Effekte. Ein seit den 60-er Jahren des 20. Jahrhunderts etablierter [6, 35] und äußerst erfolgreicher Weg [7–9, 113, 114], die optischen Eigenschaften von Festkörpern zu bestimmen, besteht in der Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung. Jedoch wurde diese Methode bisher nur auf nichtmagnetische und somit spinunpolarisierte Materialien angewandt. Das wichtigste Ziel dieses Kapitels ist es deshalb, die bekannte Ableitung des Formalismus zur Lösung der BSE auf spinpolarisierte Systeme zu erweitern und die sich ergebenden Implikationen zu diskutieren. Mit Hilfe der erhaltenen Gleichungen werden in Kap. 5 und Kap. 6.3 die optischen Absorptionseigenschaften einer Reihe antiferromagnetischer Übergangsmetalloxide sowie des ferromagnetischen Isolators CrBr_3 untersucht.

Darüber hinaus sollen in der hier dargestellten Ableitung der BSE die Probleme angesprochen werden, welche sich aus der Berücksichtigung nichttrivialer Besetzungszahlfaktoren ergeben. Als konkrete Anwendungsfälle hierfür sind eine thermische Besetzung oder auch eine Teilbesetzung von Leitungsbändern, welche beispielsweise durch den Eintrag zusätzlicher Ladungsträger in das Material zustande kommt, denkbar. Dieser Teilaspekt soll jedoch nicht im Fokus der Aufmerksamkeit stehen. Es wird lediglich auf die betreffenden Modifikationen in den Gleichungen hingewiesen. Weitere mit diesem Problemkreis in Zusammenhang stehende Untersuchungen, insbesondere insofern sie numerische Simulationen für konkrete Materialien betreffen, sind gemeinsam mit André Schleife ausgeführt worden. Sie sind aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Der dritte Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit der numerischen Berechnung der gewonnenen analytischen Ausdrücke. Die Lösung der BSE erfordert im Prinzip die kubisch mit dem Rang skalierende Diagonalisierung einer Hamilton'schen Matrix, deren Dimension in der Größenordnung $10^5 \dots 10^6$ liegt. Von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist hierbei eine der jeweiligen konkreten Fragestellung angepasste numerische Umsetzung, da eine direkte Diagonalisierung so großer Matrizen mit den heutigen rechentechnischen Gegebenheiten nicht möglich ist: Ist man allein am optischen Spektrum und nicht an einzelnen Anregungsenergien oder Oszillatorstärken interessiert, reduziert die quadratisch mit dem Rang der Matrix skalierende Zeitentwicklungsmethode von Schmidt *et al.* [115] den numerischen Aufwand erheblich. Liegt der Fokus dagegen auf den Eigenschaften isolierter gebundener Exzitonen-Zustände, so erweist sich die Verwendung einer iterativen Diagonalisierung als vorteilhaft [209]. Für beide Verfahren werden die Verallgemeinerungen hinsichtlich des hier erweiterten Formalismus angegeben.

Schließlich soll noch ein weiterer numerischer Aspekt diskutiert werden: In der Exzitonen-Theorie unterscheidet man zwischen stark gebundenen Frenkel-Exzitonen [116, 117], die ihren Ursprung in flachen Bändern haben und im Ortsraum stark lokalisiert sind, und Wannier-Mott-Exzitonen [118, 119] mit geringeren Bindungsenergien und Ortsraumausdehnungen, die bis zu $\sim 100 \text{ \AA}$ erreichen können. Letztere sind infolgedessen im \mathbf{k} -Raum so stark lokalisiert, dass nur Übergänge aus kleinen Bereichen der Brillouin-Zone zur Ausbildung der gebundenen Zustände beitragen. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich daher mit problemangepassten \mathbf{k} -Raum-Sampling-Techniken, die Wannier-Mott-artige Exzitonen in realen Materialien einer numerisch effizienten Beschreibung zugänglich machen. Die Resultate der Abschnitte 3.3.2 und 3.4 sind Ergebnis der gemeinsamen Arbeit mit Frank Fuchs.

3.1 Bethe-Salpeter-Gleichung als Eigenwertproblem

Der übliche Weg zur Lösung der BSE besteht in der Transformation der inhomogenen Integralgleichung (2.62) in ein Eigenwertproblem, dessen Lösung die Spektraldarstellung der Polarisationsfunktion determiniert [6]. Dieser Ansatz wird auch hier verfolgt und im Hinblick auf die sich aus den eingangs erwähnten Erweiterungen ergebenden Konsequenzen diskutiert.

3.1.1 Bloch-Darstellung

Bloch-Darstellung der Bethe-Salpeter-Gleichung

Zunächst wird die Bethe-Salpeter-Gleichung der makroskopischen Vierpunkt-Polarisationsfunktion (2.62) mit dem Kern (2.103) in statischer Näherung unter Zuhilfenahme der Bloch-Wellenfunktionen gemäß Gl. (2.88) in eine Matrixdarstellung¹ überführt,

$$\begin{aligned} \left\langle \begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \middle| \bar{P}(\zeta_l) \middle| \begin{matrix} \lambda'_2 & \lambda_2 \\ m'_2 & m_2 \end{matrix} \right\rangle &= \left\langle \begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \middle| P_0(\zeta_l) \middle| \begin{matrix} \lambda'_2 & \lambda_2 \\ m'_2 & m_2 \end{matrix} \right\rangle \\ &+ \sum_{\substack{m_3 m'_3 \\ m_4 m'_4}} \sum_{\substack{\lambda_3 \lambda'_3 \\ \lambda_4 \lambda'_4}} \left\langle \begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \middle| P_0(\zeta_l) \middle| \begin{matrix} \lambda_3 & \lambda'_3 \\ m_3 & m'_3 \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} \lambda_3 & \lambda'_3 \\ m_3 & m'_3 \end{matrix} \middle| \Xi \middle| \begin{matrix} \lambda_4 & \lambda'_4 \\ m_4 & m'_4 \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} \lambda_4 & \lambda'_4 \\ m_4 & m'_4 \end{matrix} \middle| \bar{P}(\zeta_l) \middle| \begin{matrix} \lambda'_2 & \lambda_2 \\ m'_2 & m_2 \end{matrix} \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Setzt man die durch Gl. (2.98) gegebene Bloch-Darstellung der Polarisationsfunktion unabhängiger Quasiteilchen in obigen Ausdruck ein, so folgt

$$\begin{aligned} \left\langle \begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \middle| \bar{P}(\zeta_l) \middle| \begin{matrix} \lambda'_2 & \lambda_2 \\ m'_2 & m_2 \end{matrix} \right\rangle &= \frac{f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda'_1}^{m'_1}}{E_{\lambda_1}^{m_1} - E_{\lambda'_1}^{m'_1} - \hbar\zeta_l} \times \\ &\times \left[\delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{m_1 m'_2} \delta_{\lambda_2 \lambda'_1} \delta_{m_2 m'_1} + \sum_{m_3 m'_3} \sum_{\lambda_3 \lambda'_3} \left\langle \begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \middle| \Xi \middle| \begin{matrix} \lambda_3 & \lambda'_3 \\ m_3 & m'_3 \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} \lambda_3 & \lambda'_3 \\ m_3 & m'_3 \end{matrix} \middle| \bar{P}(\zeta_l) \middle| \begin{matrix} \lambda'_2 & \lambda_2 \\ m'_2 & m_2 \end{matrix} \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (3.2)$$

¹ Für die Behandlung der Vierpunkt-Funktion als Matrix ist eine gegenüber der ursprünglichen Darstellung geänderte Reihenfolge der Indizes zu bevorzugen. Die Benutzung der Matrixdarstellung wird im Folgenden durch die Bra-Ket-Schreibweise $\left\langle \begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \middle| \bar{P}(\zeta_l) \middle| \begin{matrix} \lambda'_2 & \lambda_2 \\ m'_2 & m_2 \end{matrix} \right\rangle := \bar{P} \left(\begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \lambda_2 & \lambda'_2 \\ m_2 & m'_2 \end{matrix} \middle| \zeta_l \right)$ gekennzeichnet.

Bloch-Darstellung und Symmetrien des Kerns

Bevor mit der Ableitung des Eigenwertproblems fortgefahren wird, ist es lohnenswert, einige grundlegende Eigenschaften des Integralkerns zu vermerken, die später benötigt werden. Die Transformation des Kerns in die Bloch-Darstellung ergibt

$$\begin{aligned} \left\langle \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \middle| \bar{\Xi} \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda'_2 \\ m_2 \ m'_2 \end{array} \right\rangle &= -\delta_{m_1 m_2} \delta_{m'_1 m'_2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \varphi_{\lambda_1}^{m_1*}(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda_2}^{m_2}(\mathbf{r}) W(\mathbf{r} \mathbf{r}') \varphi_{\lambda'_1}^{m'_1}(\mathbf{r}') \varphi_{\lambda'_2}^{m'_2*}(\mathbf{r}') \\ &+ \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \varphi_{\lambda_1}^{m_1*}(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda'_1}^{m'_1}(\mathbf{r}) \bar{v}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_{\lambda_2}^{m_2}(\mathbf{r}') \varphi_{\lambda'_2}^{m'_2*}(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Aufgrund der berücksichtigten kollinearen Spinpolarisation sind die Matrixelemente der abgeschirmten (W) und nackten (\bar{v}) Coulomb-Wechselwirkung spinabhängig. Dieser Effekt wird allein durch die parametrische Abhängigkeit des Ortsanteils der Wellenfunktionen (2.64) von der Quantenzahl der Spinprojektion induziert. Die eigentlichen Potentiale haben keinerlei Spinor-Charakter. Mit anderen Worten ausgedrückt, trägt die Spinabhängigkeit der Matrixelemente der jetzt zugelassenen unterschiedlichen räumlichen Lokalisation von *up*- und *down*-Elektronen Rechnung.

Wie auch im nichtmagnetischen Fall lassen sich mit Hilfe der Symmetrien der Potentiale bzgl. der Vertauschung ihrer Ortsraumargumente² für die Matrixelemente von $\bar{\Xi}$ die folgenden Relationen zeigen:

$$\begin{aligned} \left\langle \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \middle| \bar{\Xi} \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda'_2 \\ m_2 \ m'_2 \end{array} \right\rangle^* &= \left\langle \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda'_2 \\ m_2 \ m'_2 \end{array} \middle| \bar{\Xi} \middle| \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \right\rangle \quad \text{wegen} \quad \bar{v}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \bar{v}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \\ &= \left\langle \begin{array}{c} \lambda'_1 \ \lambda_1 \\ m'_1 \ m_1 \end{array} \middle| \bar{\Xi} \middle| \begin{array}{c} \lambda'_2 \ \lambda_2 \\ m'_2 \ m_2 \end{array} \right\rangle \quad \text{wegen} \quad W(\mathbf{r} \mathbf{r}') = W(\mathbf{r}' \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.4)$$

3.1.2 Diskussion der Besetzungszahlfaktoren

Ausschluss nicht zur Polarisationsfunktion beitragender Übergänge

Um Informationen darüber zu erhalten, welche Übergänge $|\lambda_1 m_1\rangle \rightarrow |\lambda'_1 m'_1\rangle$ überhaupt Beiträge zur Polarisation eines Materials liefern, wird Gl. (3.2) umgeschrieben,

$$\begin{aligned} &\left(E_{\lambda_1}^{m_1} - E_{\lambda'_1}^{m'_1} - \hbar\zeta_l \right) \left\langle \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \middle| \bar{P}(\zeta_l) \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda_2 \\ m_2 \ m_2 \end{array} \right\rangle \\ &- \left(f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda'_1}^{m'_1} \right) \sum_{m_3 m'_3} \sum_{\lambda_3 \lambda'_3} \left\langle \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \middle| \bar{\Xi} \middle| \begin{array}{c} \lambda_3 \ \lambda'_3 \\ m_3 \ m'_3 \end{array} \right\rangle \left\langle \begin{array}{c} \lambda_3 \ \lambda'_3 \\ m_3 \ m'_3 \end{array} \middle| \bar{P}(\zeta_l) \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda_2 \\ m_2 \ m_2 \end{array} \right\rangle = \\ &\left(f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda'_1}^{m'_1} \right) \delta_{\lambda_1 \lambda'_2} \delta_{m_1 m'_2} \delta_{\lambda_2 \lambda'_1} \delta_{m_2 m'_1}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

² Die Symmetrie des nackten Coulomb-Potentials wird unmittelbar anhand der Definition (2.12) klar. Für das abgeschirmte Potential zeigt man die Invarianz gegenüber der Vertauschung der Ortsargumente mit Hilfe der Darstellung $W(12) = v(1-2) + \sum_{s_3 s_4} \int d(34) v(1-3) L \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ s_3 & s_4 \end{pmatrix} v(4-2)$ sowie der aus Gl. (2.42) ersichtlichen Symmetrie der Dichtekorrelationsfunktion.

Man erkennt, dass im Fall $f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda_1'}^{m_1'} = 0$ oder $f_{\lambda_2'}^{m_2'} - f_{\lambda_2}^{m_2} = 0$ eine Lösung der BSE durch

$$\left\langle \begin{matrix} \lambda_1 & \lambda_1' \\ m_1 & m_1' \end{matrix} \middle| P(\zeta_l) \middle| \begin{matrix} \lambda_2' & \lambda_2 \\ m_2' & m_2 \end{matrix} \right\rangle \equiv 0 \quad (3.6)$$

gegeben ist [14].³ Für alle weiteren Untersuchungen genügt es daher, sich auf den Unterraum zu beschränken, welcher durch $f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda_1'}^{m_1'} \neq 0$ und $f_{\lambda_2'}^{m_2'} - f_{\lambda_2}^{m_2} \neq 0$ definiert wird.

Nun werde der diagonale Operator⁴

$$\left\langle \begin{matrix} \lambda_1 & \lambda_1' \\ m_1 & m_1' \end{matrix} \middle| F^d \middle| \begin{matrix} \lambda_2 & \lambda_2' \\ m_2 & m_2' \end{matrix} \right\rangle = F \left(\begin{matrix} \lambda_1 & \lambda_1' \\ m_1 & m_1' \end{matrix} \right) \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda_1' \lambda_2'} \delta_{m_1' m_2'} \quad (3.7)$$

definiert, für dessen Diagonalelemente gilt:

$$F \left(\begin{matrix} \lambda_1 & \lambda_1' \\ m_1 & m_1' \end{matrix} \right) := -\operatorname{sgn} \left(f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda_1'}^{m_1'} \right) = -\frac{f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda_1'}^{m_1'}}{|f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda_1'}^{m_1'}|} \stackrel{!}{=} \begin{cases} +1 & \text{falls } E_{\lambda_1}^{m_1} > E_{\lambda_1'}^{m_1'} \\ -1 & \text{falls } E_{\lambda_1}^{m_1} < E_{\lambda_1'}^{m_1'} \end{cases}. \quad (3.8)$$

Das letzte Gleichheitszeichen in dieser Definition impliziert die Forderung, dass hier nur Systeme betrachtet werden sollen, deren Besetzung mit zunehmender Energie der Zustände abnimmt. Alle Phänomene, die mit einer Besetzungsinversion zusammenhängen, werden folglich explizit ausgeschlossen.

Das einfachste denkbare Beispiel für eine mit steigender Energie abnehmende Besetzung von Zuständen ist eine thermische Verteilung gemäß der Fermi-Funktion. Die durch endliche Temperaturen induzierten Effekte auf die Besetzungszahlen sollten jedoch für undotierte Halbleiter und Isolatoren vernachlässigbar klein sein, da die fundamentalen Bandlücken typischerweise sehr viel größer als die thermische Verbreiterung der Fermi-Funktion kT sind, welche bei Zimmertemperatur ungefähr 25 meV beträgt. Jedoch kann es aufgrund von Defekten in der Probe oder durch experimentell bedingten Ladungsträgerintrag zu einer teilweisen Besetzung der niedrigsten Leitungsbänder eines Halbleiters kommen. In dieser Situation bewirkt das Pauli'sche Ausschließungsprinzip, dass keine Übergänge aus den Valenzbändern in die nun besetzten Leitungszustände mehr möglich sind, andererseits jedoch neue Anregungen aus den besetzten in die leeren Leitungsbänder hinzukommen.⁵ In diesem Zusammenhang sind auch die Phänomene des Mott-Übergangs, also des Verschwindens exzitonischer Absorptionspeaks an der Kante des optischen Spektrums mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration, und des Mahan-Exzitons, der Ausbildung exzitonentartiger Zustände in der Umgebung der neu entstandenen Fermi-Kante im teilbesetzten Leitungsband, zu nennen (siehe [120] und die dort genannten Referenzen).

Infolge der Restriktion auf den Unterraum der zur Polarisation beitragenden Zustände mit $f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda_1'}^{m_1'} \neq 0$ ist die Matrix F^d nichtsingulär und mithin $(F^d)^{-1}$ definiert. Durch die Ein-

³ Der Fall $f_{\lambda_2'}^{m_2'} - f_{\lambda_2}^{m_2} = 0$ folgt aus der ebenfalls möglichen Darstellung der BSE durch eine Gleichung der Form $\bar{P}(\zeta_l) = P_0(\zeta_l) + \bar{P}(\zeta_l) \Xi P_0(\zeta_l)$.

⁴ Im Folgenden werden alle diagonalen Operatoren durch den Index d gekennzeichnet.

⁵ Darüber hinaus beeinflussen die zusätzlichen Elektronen die Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung im Material. Streng genommen ändert sich infolgedessen auch das Matrixelement von W im Kern der Bethe-Salpeter-Gleichung sowie in der Selbstenergie der Quasiteilchen-Gleichung.

führung einiger weiterer neuer Bezeichnungen⁶

$$\left\langle \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \middle| H^d \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda'_2 \\ m_2 \ m'_2 \end{array} \right\rangle := \left| E_{\lambda_1}^{m_1} - E_{\lambda'_1}^{m'_1} \right| \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda'_1 \lambda'_2} \delta_{m'_1 m'_2} \quad (3.9a)$$

$$\left\langle \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \middle| B^d \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda'_2 \\ m_2 \ m'_2 \end{array} \right\rangle := \left| f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda'_1}^{m'_1} \right| \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda'_1 \lambda'_2} \delta_{m'_1 m'_2} \quad (3.9b)$$

$$\left\langle \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \middle| \sqrt{B^d} \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda'_2 \\ m_2 \ m'_2 \end{array} \right\rangle := \sqrt{\left| f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda'_1}^{m'_1} \right|} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda'_1 \lambda'_2} \delta_{m'_1 m'_2} \quad (3.9c)$$

gelangt man zu einer übersichtlichen Matrixgleichung für die Polarisationsfunktion:

$$\left(F^d H^d - \hbar \zeta_l \mathbb{1} \right) \tilde{P}(\zeta_l) + F^d B^d \Xi \tilde{P}(\zeta_l) = -F^d B^d. \quad (3.10)$$

Symmetrisierung bezüglich der Besetzungszahlen

An diesem Punkt erweist es sich als vorteilhaft, die Bethe-Salpeter-Gleichung bzgl. der Besetzungszahlfaktoren zu symmetrisieren [14]. Zu diesem Zweck wird die neue Funktion \tilde{P} durch $\bar{P}(\zeta_l) =: \sqrt{B^d} \tilde{P}(\zeta_l) \sqrt{B^d}$ definiert und dieser Ausdruck in Gl. (3.10) eingesetzt:

$$\left(F^d H^d - \hbar \zeta_l \mathbb{1} \right) \sqrt{B^d} \tilde{P}(\zeta_l) \sqrt{B^d} + F^d B^d \Xi \sqrt{B^d} \tilde{P}(\zeta_l) \sqrt{B^d} = -F^d B^d. \quad (3.11)$$

Aus der Vertauschbarkeit der diagonalen Matrizen folgt unmittelbar

$$\sqrt{B^d} \left(F^d H^d - \hbar \zeta_l \mathbb{1} \right) \tilde{P}(\zeta_l) \sqrt{B^d} + \sqrt{B^d} F^d \sqrt{B^d} \Xi \sqrt{B^d} \tilde{P}(\zeta_l) \sqrt{B^d} = -\sqrt{B^d} F^d \sqrt{B^d}. \quad (3.12)$$

Da $\sqrt{B^d}$ aufgrund seiner Definition nichtsingulär ist, kann man auch

$$\left(\underbrace{F^d H^d + F^d \sqrt{B^d} \Xi \sqrt{B^d}}_{=: F^d H^h} - \hbar \zeta_l \mathbb{1} \right) \tilde{P}(\zeta_l) = -F^d \quad (3.13)$$

schreiben. Letztendlich erhält man eine neue Bethe-Salpeter-Gleichung,

$$(F^d H^h - \hbar \zeta_l \mathbb{1}) \tilde{P}(\zeta_l) = -F^d, \quad (3.14)$$

mit dem hermiteschen Hamilton-Operator⁷

$$\begin{aligned} \left\langle \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \middle| H^h \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda'_2 \\ m_2 \ m'_2 \end{array} \right\rangle &= \left| E_{\lambda_1}^{m_1} - E_{\lambda'_1}^{m'_1} \right| \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda'_1 \lambda'_2} \delta_{m'_1 m'_2} \\ &+ \sqrt{\left| f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda'_1}^{m'_1} \right|} \left\langle \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \middle| \Xi \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda'_2 \\ m_2 \ m'_2 \end{array} \right\rangle \sqrt{\left| f_{\lambda_2}^{m_2} - f_{\lambda'_2}^{m'_2} \right|}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Im Weiteren soll vorausgesetzt werden, dass H^h positiv definit ist.⁸ Diese physikalisch wohl begründete Annahme ist gleichbedeutend mit der Forderung, dass die Anregungsenergien unabhängiger Elektron-Loch-Paare sehr viel größer sein sollen als die Matrixelemente der Wechselwirkung, $\left| E_{\lambda_1}^{m_1} - E_{\lambda'_1}^{m'_1} \right| \gg \left| \left\langle \begin{array}{c} \lambda_1 \ \lambda'_1 \\ m_1 \ m'_1 \end{array} \middle| \Xi \middle| \begin{array}{c} \lambda_2 \ \lambda'_2 \\ m_2 \ m'_2 \end{array} \right\rangle \right|$. Diese Behauptung wird durch die Tatsache untermauert,

⁶ Aufgrund der positiven Definitheit von B^d ist $\sqrt{B^d}$ wohldefiniert.

⁷ Die Hermitezität von H^h ist eine Konsequenz der Symmetrien des Kerns (vgl. Gl. (3.4)).

⁸ Eine hinreichende Bedingung für diese Annahme wurde von Zimmermann [121] abgeleitet.

dass die experimentell beobachteten Exzitonen-Bindungsenergien stets kleiner als die Bandlücke sind.⁹

3.1.3 Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung

Eigenwertproblem

Um eine Spektraldarstellung der Polarisationsfunktion in Gl. (3.14) zu erhalten, ist nach der Theorie der Green'schen Funktionen die Lösung des nichthermiteschen Eigenwertproblems¹⁰ für den sogenannten exzitonischen Hamilton-Operator $F^d H^h$

$$F^d H^h |\Phi_\Lambda\rangle = E_\Lambda |\Phi_\Lambda\rangle \quad (3.16)$$

erforderlich, dessen Eigenwerte E_Λ und Eigenfunktionen $|\Phi_\Lambda\rangle$ exzitonische Anregungszustände charakterisieren. Trotz der Nichthermitizität des Operators sind die Eigenwerte dieser Gleichung aufgrund der Forderung nach positiver Definitheit für H^h reell. Dabei handelt es sich um eine Eigenschaft aller nichthermiteschen Operatoren, die in ein Produkt aus zwei hermiteschen Operatoren zerfallen, von denen mindestens einer positiv definit ist. In diesem Fall lässt sich das nichthermitesche Eigenwertproblem auf ein hermitesches Eigenwertproblem transformieren, das trivialerweise nur reelle Eigenwerte besitzt:

$$(\sqrt{H^h} F^d \sqrt{H^h})(\sqrt{H^h} |\Phi_\Lambda\rangle) = E_\Lambda (\sqrt{H^h} |\Phi_\Lambda\rangle). \quad (3.17)$$

Eine solche Darstellung ist jedoch hauptsächlich von theoretischem Interesse, da in praktischen Rechnungen der Rang der involvierten Matrizen so groß ist, dass eine Zerlegung $H^h = \sqrt{H^h} \sqrt{H^h}$ nicht durchführbar ist. Deswegen soll in dieser Arbeit ein anderer Weg beschritten werden.

Anstelle des normalen Eigenwertproblems des nichthermiteschen Operators $F^d H^h$ wird das verallgemeinerte Eigenwertproblem des hermiteschen¹¹ Operators $H^h F^d H^h$ mit der positiv definiten Überlappmatrix H^h betrachtet:

$$H^h F^d H^h |\Phi_\Lambda\rangle = E_\Lambda H^h |\Phi_\Lambda\rangle. \quad (3.18)$$

Es ist zu bemerken, dass die beiden Eigenwertgleichungen (3.16) und (3.18) auf dieselben Eigenwerte und Rechtseigenvektoren führen. Die Eigenzustände $|\Phi_\Lambda\rangle$ des verallgemeinerten Problems werden aus praktischen Gründen nicht auf Eins sondern auf den Betrag des zugeordneten Eigenwertes $|E_\Lambda|$ normiert:

$$\langle \Phi_\Lambda | H^h | \Phi_{\Lambda'} \rangle = |E_\Lambda| \delta_{\Lambda\Lambda'} \quad \Rightarrow \quad \mathbb{1} = \sum_\Lambda |\Phi_\Lambda\rangle \frac{1}{|E_\Lambda|} \langle \Phi_\Lambda | H^h. \quad (3.19)$$

⁹ Träfe dies nicht zu, wäre das physikalische System instabil gegenüber der Ausbildung von Exzitonen und es käme zum Auftreten exzitonischer Phasen, die aber nicht beobachtet werden [14].

¹⁰ Im Gegensatz zu H^h selbst ist der Operator $H^{nh} := F^d H^h$ nichthermitisch, denn es gilt: $(F^d H^h)^\dagger = H^{h\dagger} F^{d\dagger} = H^h F^d \neq F^d H^h$.

¹¹ Die Hermitezität folgt aus $(H^h F^d H^h)^\dagger = H^{h\dagger} F^{d\dagger} H^{h\dagger} = H^h F^d H^h$.

Spektraldarstellung der Polarisationsfunktion

Durch Lösung des Eigenwertproblems (3.18) erhält man die Spektraldarstellung des nichtthermischen Operators $F^d H^h$:

$$F^d H^h = \sum_{\Lambda} |\Phi_{\Lambda}\rangle \frac{E_{\Lambda}}{|E_{\Lambda}|} \langle \Phi_{\Lambda}| H^h. \quad (3.20)$$

Multipliziert man darüber hinaus die BSE (3.14) rechtsseitig mit H^h , $(F^d H^h - \hbar\zeta_l \mathbb{1}) \tilde{P}(\zeta_l) H^h = -F^d H^h$, so gelangt man durch Invertierung der erhaltenen Gleichung zu einem Ausdruck für $\tilde{P}(\zeta_l) H^h$:

$$\tilde{P}(\zeta_l) H^h = -\frac{F^d H^h}{F^d H^h - \hbar\zeta_l \mathbb{1}} = -\sum_{\Lambda} \frac{E_{\Lambda}}{E_{\Lambda} - \hbar\zeta_l} |\Phi_{\Lambda}\rangle \frac{1}{|E_{\Lambda}|} \langle \Phi_{\Lambda}| H^h. \quad (3.21)$$

Da die Matrix H^h regulär ist, liefert diese Beziehung auch die Spektraldarstellung von $\tilde{P}(\zeta_l)$:

$$\tilde{P}(\zeta_l) = -\sum_{\Lambda} \text{sgn}(E_{\Lambda}) \frac{|\Phi_{\Lambda}\rangle \langle \Phi_{\Lambda}|}{E_{\Lambda} - \hbar\zeta_l}. \quad (3.22)$$

Schließlich folgt durch Rücktransformation mit $\sqrt{B^d}$ die Spektraldarstellung der Polarisationsfunktion¹² als Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung (3.10),

$$\left\langle \begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \middle| \tilde{P}(\zeta_l) \middle| \begin{matrix} \lambda'_2 & \lambda_2 \\ m'_2 & m_2 \end{matrix} \right\rangle = -\sqrt{|f_{\lambda_1}^{m_1} - f_{\lambda'_1}^{m'_1}|} \sum_{\Lambda} \text{sgn}(E_{\Lambda}) \frac{\Phi_{\Lambda} \left(\begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \right) \Phi_{\Lambda}^* \left(\begin{matrix} \lambda'_2 & \lambda_2 \\ m'_2 & m_2 \end{matrix} \right)}{E_{\Lambda} - \hbar\zeta_l} \sqrt{|f_{\lambda'_2}^{m'_2} - f_{\lambda_2}^{m_2}|}. \quad (3.23)$$

Dielektrische Funktion

Die makroskopische dielektrische Funktion im optischen Grenzfall ergibt sich unter Zuhilfenahme der Gln. (2.59), (2.89) und (2.93) sofort aus der Spektraldarstellung der Polarisationsfunktion,

$$\varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 + \frac{1}{\Omega} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_{\Lambda} \text{sgn}(E_{\Lambda}) \left| \sum_{m\lambda\lambda'} M_{\lambda\lambda'}^m(\hat{\mathbf{q}}) \Phi_{\Lambda} \left(\begin{matrix} \lambda & \lambda' \\ m & m \end{matrix} \right) \sqrt{|f_{\lambda}^m - f_{\lambda'}^m|} \right|^2 \frac{1}{E_{\Lambda} - \hbar(\omega + i\gamma)}. \quad (3.24)$$

An dieser Stelle empfiehlt es sich, ein weiteres Mal die Symmetrie des BSE-Kerns (3.4) auszunutzen, welche die Beziehung

$$\left\langle \begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \middle| F^d H^h \middle| \begin{matrix} \lambda_2 & \lambda'_2 \\ m_2 & m'_2 \end{matrix} \right\rangle^* = -\left\langle \begin{matrix} \lambda'_1 & \lambda_1 \\ m'_1 & m_1 \end{matrix} \middle| F^d H^h \middle| \begin{matrix} \lambda'_2 & \lambda_2 \\ m'_2 & m_2 \end{matrix} \right\rangle \quad (3.25)$$

impliziert. Mit Hilfe dieser Relation kann man zeigen, dass zu jedem positiven Eigenwert ein negativer gleichen Betrags existiert, wobei

$$\Phi_{\Lambda'} \left(\begin{matrix} \lambda_1 & \lambda'_1 \\ m_1 & m'_1 \end{matrix} \right) = \Phi_{\Lambda}^* \left(\begin{matrix} \lambda'_1 & \lambda_1 \\ m'_1 & m_1 \end{matrix} \right) \quad \text{für} \quad E_{\Lambda'} = -E_{\Lambda} \quad (3.26)$$

¹² In die hier angegebene Formel gliedern sich die anfangs ausgeschlossenen Übergänge, die auf $P(\zeta_l) \equiv 0$ führen, mühelos wieder ein.

gilt. Damit ist es möglich, sich bei der Bestimmung der dielektrischen Funktion auf positive Eigenwerte beschränken,

$$\varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 + \frac{1}{\Omega} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_{\Lambda}^{E_{\Lambda} > 0} \left| \sum_{m\lambda\lambda'} M_{\lambda\lambda'}^{m*}(\hat{\mathbf{q}}) \Phi_{\Lambda} \begin{pmatrix} \lambda & \lambda' \\ m & m \end{pmatrix} \sqrt{|f_{\lambda}^m - f_{\lambda'}^m|} \right|^2 \sum_{\beta=\pm 1} \frac{1}{E_{\Lambda} - \beta \hbar(\omega + i\gamma)}. \quad (3.27)$$

Dieser allgemeine Ausdruck berücksichtigt sowohl nichttriviale Besetzungszahlfaktoren als auch Spinpolarisation. Er soll als Grundlage aller weiteren Betrachtungen dienen.

3.1.4 Exzitonischer Hamilton-Operator

Beschränkung auf Halbleiter und Isolatoren bei $T = 0$

Im Folgenden werden die Konsequenzen nichttrivialer Besetzungen der Bänder außer Acht gelassen. Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ geht die Fermi-Funktion in die Heaviside-Funktion über, $f(\hbar\omega) \rightarrow \Theta(\mu - \hbar\omega)$, und man kann sich bei der Untersuchung von Halbleitern und Isolatoren auf vollständig gefüllte Valenzbänder v und leere Leitungsbänder c beschränken. Die Spin- und die Impulsauswahlregel (2.91) und (2.92) bedingen außerdem, dass für die optische Absorption nur Übergänge mit $m_c = m_v$ bzw. $\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v$ eine Rolle spielen, da in allen anderen Fällen die optischen Matrixelemente $M_{\lambda\lambda'}^m(\hat{\mathbf{q}})$ identisch Null sind. Aus Gründen, die im folgenden Abschnitt deutlich werden, soll hier aber noch zwischen m_c und m_v unterschieden werden. Ein optischer Übergang kann also durch die Angabe des Vektors $\left| \begin{smallmatrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m_c & m_v \end{smallmatrix} \right\rangle$ vollständig charakterisiert werden.

Der volle exzitonische Hamilton-Operator zerfällt in dieser Darstellung in den resonanten Anteil H^{res} , der die Übergänge mit positiver Energie beschreibt, den antiresonanten Anteil H^{ares} , der die Übergänge bei negativen Energien umfasst, sowie die durch $\bar{\Xi}$ gegebenen Kopplungsterme zwischen den genannten Unterräumen:

$$F^{\text{d}} H^{\text{h}} = \begin{pmatrix} \left\langle \begin{smallmatrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m_c & m_v \end{smallmatrix} \left| H^{\text{res}} \right| \begin{smallmatrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m'_c & m'_v \end{smallmatrix} \right\rangle & \left\langle \begin{smallmatrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m_c & m_v \end{smallmatrix} \left| \bar{\Xi} \right| \begin{smallmatrix} v'\mathbf{k}' & c'\mathbf{k}' \\ m'_v & m'_c \end{smallmatrix} \right\rangle \\ \left\langle \begin{smallmatrix} v\mathbf{k} & c\mathbf{k} \\ m_v & m_c \end{smallmatrix} \left| \bar{\Xi} \right| \begin{smallmatrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m'_c & m'_v \end{smallmatrix} \right\rangle & \left\langle \begin{smallmatrix} v\mathbf{k} & c\mathbf{k} \\ m_v & m_c \end{smallmatrix} \left| H^{\text{ares}} \right| \begin{smallmatrix} v'\mathbf{k}' & c'\mathbf{k}' \\ m'_v & m'_c \end{smallmatrix} \right\rangle \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Der resonante Teil des Hamilton-Operators ist hierbei durch

$$\begin{aligned} \left\langle \begin{smallmatrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m_c & m_v \end{smallmatrix} \left| H^{\text{res}} \right| \begin{smallmatrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m'_c & m'_v \end{smallmatrix} \right\rangle &= + (E_{c\mathbf{k}}^{m_c} - E_{v\mathbf{k}}^{m_v}) \delta_{c'c'} \delta_{v'v'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{m_c m'_c} \delta_{m_v m'_v} \\ &\quad - \delta_{m_c m'_c} \delta_{m_v m'_v} \left\langle \begin{smallmatrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m_c & m_v \end{smallmatrix} \left| W \right| \begin{smallmatrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m_c & m_v \end{smallmatrix} \right\rangle \\ &\quad + \delta_{m_c m'_c} \delta_{m_v m'_v} \left\langle \begin{smallmatrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m_c & m_c \end{smallmatrix} \left| \bar{v} \right| \begin{smallmatrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m'_c & m'_c \end{smallmatrix} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.29)$$

gegeben, wobei sich die Matrixelemente der abgeschirmten und nackten Coulomb-Wechselwir-

kung wie folgt zusammensetzen:

$$\left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m_c & m_v \end{matrix} \middle| W \middle| \begin{matrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m_c & m_v \end{matrix} \right\rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \frac{e^2 \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\varepsilon_0 |\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{G}| |\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{G}'|} \tilde{B}_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}^{m_c c'}(\mathbf{G}) \tilde{B}_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}^{m_v v'}(\mathbf{G}') \quad (3.30)$$

$$\left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m_c & m_c \end{matrix} \middle| \bar{v} \middle| \begin{matrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m_c' & m_c' \end{matrix} \right\rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{e^2}{\varepsilon_0 |\mathbf{G}|^2} \tilde{B}_{\mathbf{k} \mathbf{k}}^{m_c c'}(\mathbf{G}) \tilde{B}_{\mathbf{k}' \mathbf{k}'}^{m_c' v'}(\mathbf{G}). \quad (3.31)$$

Die inverse dielektrische Funktion wurde dabei gemäß $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}) = \varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}) |\mathbf{q} + \mathbf{G}| / |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|$ bzgl. der reziproken Gittervektoren symmetrisiert.

Tamm-Dancoff-Approximation

Es ist gängige Praxis, im Hamilton-Operator (3.28) die Kopplungsterme zwischen resonantem und antiresonantem Anteil zu vernachlässigen,

$$F^d H^h = \begin{pmatrix} H^{\text{res}} & \bar{\Xi} \\ -\bar{\Xi}^* & H^{\text{ares}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H^{\text{res}} & \bar{\Xi} \\ -\bar{\Xi}^* & -H^{\text{res}*} \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} H^{\text{res}} & 0 \\ 0 & -H^{\text{res}*} \end{pmatrix}. \quad (3.32)$$

Diese sogenannte Tamm-Dancoff-Approximation (TDA) reduziert zunächst den Rang der zu diagonalisierenden Matrix um einen Faktor zwei, da man sich auf die Lösung des Eigenwertproblems

$$H^{\text{res}} |A_\Lambda\rangle = E_\Lambda |A_\Lambda\rangle \quad (3.33)$$

beschränken kann. Darüber hinaus wird der Hamilton-Operator durch die Entkopplung hermitesch. Aufgrund der Relation $H^{\text{ares}} = -H^{\text{res}*}$ determiniert das resultierende Eigenfunktionensystem $|A_\Lambda\rangle$ zugleich auch die Eigenwerte und -vektoren des antiresonanten Beitrags. In der Tamm-Dancoff-Näherung ist die dielektrische Funktion folglich durch

$$\varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 + \frac{1}{\Omega} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_{\Lambda} \left| \sum_{cvm} M_{cvm}^{m c'}(\hat{\mathbf{q}}) A_\Lambda \left(\begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \right) \right|^2 \sum_{\beta=\pm 1} \frac{1}{E_\Lambda - \beta \hbar(\omega + i\gamma)} \quad (3.34)$$

gegeben. Die Summe über Λ umfasst hierbei offensichtlich nur noch positive Eigenwerte.

Typischerweise wird beobachtet, dass die TDA bei der Berechnung der optischen Absorption von Halbleitern und einfachen Molekülen eine sehr gute Näherung darstellt [37, 67, 69], während die Bestimmung der Energieverlustfunktion die Einbeziehung der Kopplungsterme erfordert [122]. In jüngster Vergangenheit zeigte sich jedoch, dass diese Approximation zumindest für organische Moleküle überdacht werden muss [123, 124]. Zur Rechtfertigung der TDA wird oftmals das Argument herangezogen, dass aufgrund der im Vergleich zur Bandlücke kleinen Exziton-Bindungsenergien die Elektron-Loch-Paare und Elektron-Loch-Antipaare energetisch wohl separiert sind und die Kopplung zwischen ihnen deshalb vernachlässigbar ist. Wie noch zu zeigen ist (siehe Kap. 5.2), treten im Anregungsspektrum der in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetalloxide stark gebundene exzitonische Zustände auf, sodass die Validität der Tamm-Dancoff-Approximation für diese Materialien neu zu prüfen ist.

3.2 Spinpolarisation

3.2.1 Beiträge zum optischen Absorptionsspektrum

Wie bereits vermerkt wurde (siehe Kap. 3.1.4), treten im optischen Absorptionsspektrum aufgrund der Auswahlregeln nur Übergänge in Erscheinung, bei denen die Spinquantenzahl in Leitungs- und Valenzband erhalten ist, $m_c = m_v$. Die Absorption eines Photons kann im Rahmen des kollinearen Magnetismus also nicht mit einem Spinumklapp-Prozess in Verbindung gebracht werden.

An dieser Stelle erweist sich die Untersuchung der Spinstruktur des Operators $F^d H^h$ (bzw. hier seines resonanten Anteils H^{res}) als aufschlussreich. Im Spinraum – alle anderen Quantenzahlen seien für den Moment ausgeblendet – ergibt sich infolge der Struktur des Kerns (3.3) die Darstellung [206, 207]

$$\begin{array}{cccc}
 & m'_c=\uparrow m'_v=\uparrow & m'_c=\uparrow m'_v=\downarrow & m'_c=\downarrow m'_v=\uparrow & m'_c=\downarrow m'_v=\downarrow \\
 \begin{array}{l} m_c=\uparrow m_v=\uparrow \\ m_c=\uparrow m_v=\downarrow \\ m_c=\downarrow m_v=\uparrow \\ m_c=\downarrow m_v=\downarrow \end{array} & \left(\begin{array}{cccc}
 E_c^\uparrow - E_v^\uparrow - W^{\uparrow\uparrow} + \bar{v}^{\uparrow\uparrow} & 0 & 0 & \bar{v}^{\uparrow\downarrow} \\
 0 & E_c^\uparrow - E_v^\downarrow - W^{\uparrow\downarrow} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & E_c^\downarrow - E_v^\uparrow - W^{\downarrow\uparrow} & 0 \\
 \bar{v}^{\downarrow\uparrow} & 0 & 0 & E_c^\downarrow - E_v^\downarrow - W^{\downarrow\downarrow} + \bar{v}^{\downarrow\downarrow}
 \end{array} \right). & (3.35)
 \end{array}$$

Formal unterscheidet sich diese Matrix von ihrem Analogon für nichtmagnetische Systeme [69] nur durch die explizite Abhängigkeit ihrer Elemente von den Spinquantenzahlen, was jedoch wichtige Konsequenzen nach sich zieht: Solange die Matrixelemente selbst nämlich für alle Spinprojektionen gleich sind, kann man den Hamilton-Operator durch Einführung der Singulett- und Triplett-Funktionen des Elektron-Loch-Paarspins im Spinraum diagonalisieren [14]:

$$\left(\begin{array}{cccc}
 E_c - E_v - W + \bar{v} & 0 & 0 & \bar{v} \\
 0 & E_c - E_v - W & 0 & 0 \\
 0 & 0 & E_c - E_v - W & 0 \\
 \bar{v} & 0 & 0 & E_c - E_v - W + \bar{v}
 \end{array} \right) \rightarrow \left(\begin{array}{cccc}
 E_c - E_v - W + 2\bar{v} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & E_c - E_v - W & 0 & 0 \\
 0 & 0 & E_c - E_v - W & 0 \\
 0 & 0 & 0 & E_c - E_v - W
 \end{array} \right). \quad (3.36)$$

Da sich zeigen lässt [14], dass lediglich der Singulett-Anteil $E_c - E_v - W + 2\bar{v}$ zum Absorptionsspektrum beiträgt, kann auf diesem Weg eine Reduktion des Rangs des Hamilton-Operators um einen Faktor vier erreicht werden. In spinpolarisierten Systemen erreicht man durch eine entsprechende Transformation keine Verbesserung [206], da die Paarspin-Quantenzahl nicht länger wohldefiniert ist.

Allerdings zeigt Gl. (3.35) auch, dass die optisch relevanten Übergänge mit $m = m_c = m_v$ eine vom Rest des Operators entkoppelte Submatrix bilden. Infolgedessen genügt es, sich bei der Lösung des optischen Problems auf den entsprechenden Unterraum zu beschränken,

$$\sum_{c'v'k'm'} \left\langle \begin{array}{c} ck \ vk \\ m \ m \end{array} \middle| H^{\text{res}} \middle| \begin{array}{c} c'k' \ v'k' \\ m' \ m' \end{array} \right\rangle \left\langle \begin{array}{c} c'k' \ v'k' \\ m' \ m' \end{array} \middle| A_\Lambda \right\rangle = E_\Lambda \left\langle \begin{array}{c} ck \ vk \\ m \ m \end{array} \middle| A_\Lambda \right\rangle. \quad (3.37)$$

Im Vergleich zum spinunpolarisierten Fall hat sich das zu lösende Eigenwertproblem also lediglich um einen Faktor zwei im Rang vergrößert.

3.2.2 Optisch verbotene Spinflip-Übergänge

Der Hamilton-Operator (3.35) enthält neben den soeben diskutierten Beiträgen auch Übergänge, welche mit Spinumklapp-Anregungen verbunden sind. Diese werden lediglich durch die Matrixelemente von W bestimmt, die durch \bar{v} induzierten Lokalfeldeffekte haben keinerlei Einfluss. Auch die über die Tamm-Dancoff-Näherung hinausgehenden Kopplungsterme verschwinden infolge der Spinauswahlregel für die Bloch-Integrale identisch. Die zu lösende Eigenwertgleichung reduziert sich auf die Unterräume

$$\sum_{c'v'k'} \left\langle \begin{matrix} ck & vk \\ m & -m \end{matrix} \middle| H^{\text{res}} \middle| \begin{matrix} c'k' & v'k' \\ m & -m \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} c'k' & v'k' \\ m & -m \end{matrix} \middle| A_\Lambda \right\rangle = E_\Lambda \left\langle \begin{matrix} ck & vk \\ m & -m \end{matrix} \middle| A_\Lambda \right\rangle \quad \text{mit } m = \uparrow, \downarrow. \quad (3.38)$$

Auch wenn solche Anregungen im Fall von ideal kollinearem Magnetismus optisch verboten sind, muss dies in realen Systemen nicht streng gelten, da diese stets auch der Spin-Bahn-Kopplung unterliegen, welche die Spinauswahlregel aufweicht. Es sind also besonders für Festkörper mit schweren Atomen schwache Absorptionslinien im Spektrum denkbar, deren Anregungsenergien in erster Näherung durch obiges Eigenwertproblem beschrieben werden.

3.3 Numerische Methoden

Im Prinzip erfordert die Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung die Bestimmung des Spektrums des Hamilton-Operators $F^d H^h$ und somit die Diagonalisierung der entsprechenden Matrix. Der Rang dieser Matrix $N = 2 N_c N_v N_{\mathbf{k}}$ (mit N_c , N_v , $N_{\mathbf{k}}$ der Anzahl von Leitungs- und Valenzbändern sowie \mathbf{k} -Punkten und dem Faktor 2 für spinpolarisierte Systeme) erreicht auch für einfache Volumenhalbleiter leicht die Größenordnung $10^5 \dots 10^6$. Die Anwendung eines $\mathcal{O}(N^3)$ -skalierenden Diagonalisierungsverfahrens kommt bei den heutigen rechentechnischen Möglichkeiten nicht infrage.¹³ Sowohl zur Berechnung des optischen Spektrums als auch der niedrigsten exzitonen Zustände existieren jedoch $\mathcal{O}(N^2)$ -skalierende Methoden, deren über die Tamm-Dancoff-Approximation hinausgehende Verallgemeinerungen hier angegeben werden.

3.3.1 Spektrum

Schmidt *et al.* [67, 115, 125] konnten zeigen, dass das Eigenwertproblem des hermiteschen exzitonen Hamilton-Operators in der Tamm-Dancoff-Näherung auf ein Anfangswertproblem umgeschrieben werden kann, dessen Lösung die dielektrische Funktion vollständig determiniert. Diese sogenannte Zeitentwicklungsmethode skaliert im Gegensatz zur Diagonalisierung quadratisch mit der Zahl der Paar-Zustände. Allerdings sind im Rahmen dieses Ansatzes keine Eigenwerte und Oszillatorstärken ermittelbar.¹⁴

¹³ Es sei angemerkt, dass schon die Berechnung des Hamilton-Operators selbst und hierbei insbesondere die Bestimmung der Bloch-Integrale, welche die Wechselwirkungsmatrixelemente dominieren, mit erheblichem numerischen Aufwand verbunden ist. Noch rechenzeitintensiver gestaltet sich die Ermittlung der Quasiteilchen-Energien für die oft erforderliche große Zahl symmetrie-inäquivalenter \mathbf{k} -Punkte.

¹⁴ Die einzige Ausnahme hiervon bilden nicht entartete, isolierte, optische erlaubte Anregungen, deren Eigenwert und Oszillatorstärke aus dem zugeordneten Peak im Absorptionsspektrum abgelesen werden kann.

Die Methode lässt sich auch auf das nichthermitesche Eigenwertproblem des Operators $F^d H^h$ anwenden. Um dies zu sehen, schreibt man Gl. (3.24) unter Beachtung von $\sqrt{|f_\lambda^m - f_{\lambda'}^m|} = 1$ etwas um,

$$\varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 + \frac{1}{\Omega} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_{\Lambda} \langle M(\hat{\mathbf{q}}) | \operatorname{sgn}(E_{\Lambda}) \frac{1}{E_{\Lambda} - \hbar(\omega + i\gamma)} | \Phi_{\Lambda} \rangle \langle \Phi_{\Lambda} | M(\hat{\mathbf{q}}) \rangle. \quad (3.39)$$

Der Vektor $|M(\hat{\mathbf{q}})\rangle$ umfasst hier die optischen Matricelemente $M_{nn'\mathbf{k}}^m(\hat{\mathbf{q}})$ aller Paar-Zustände. Durch Einsetzen der Lösung des Eigenwertproblems (3.16) und unter Verwendung der Spektraldarstellung von F^d folgt

$$\begin{aligned} \varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) &= 1 + \frac{1}{\Omega} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_{\Lambda} \langle M(\hat{\mathbf{q}}) | \frac{1}{F^d H^h - \hbar(\omega + i\gamma)} \operatorname{sgn}(E_{\Lambda}) | \Phi_{\Lambda} \rangle \langle \Phi_{\Lambda} | M(\hat{\mathbf{q}}) \rangle \\ &= 1 + \frac{1}{\Omega} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \langle M(\hat{\mathbf{q}}) | \frac{1}{F^d H^h - \hbar(\omega + i\gamma)} F^d | M(\hat{\mathbf{q}}) \rangle. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Der so erhaltene Ausdruck lässt sich mittels eines Zeitintegrals darstellen,

$$\begin{aligned} \varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) &= 1 + \frac{1}{\Omega} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \frac{1}{-i\hbar} \int_0^{\infty} dt \langle M(\hat{\mathbf{q}}) | e^{-\frac{i}{\hbar}(F^d H^h - \hbar(\omega + i\gamma))t} F^d | M(\hat{\mathbf{q}}) \rangle \\ &= 1 + \frac{1}{\Omega} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \frac{1}{-i\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega + i\gamma)t} \langle M(\hat{\mathbf{q}}) | \mu(t) \rangle. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Der zeitabhängige Vektor $|\mu(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(F^d H^h)t} F^d |M(\hat{\mathbf{q}})\rangle$ ist hierbei durch die Lösung des Anfangswertproblems der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator $F^d H^h$ gegeben:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\mu(t)\rangle = F^d H^h |\mu(t)\rangle \quad \text{mit} \quad |\mu(0)\rangle = F^d |M(\hat{\mathbf{q}})\rangle. \quad (3.42)$$

3.3.2 Gebundene Zustände

Besonderes Interesse gilt bei der Untersuchung exzitonischer Anregungen den gebundenen Zuständen unterhalb der Absorptionskante. Die Anzahl dieser Zustände ($n \lesssim 100$) ist sehr viel kleiner als der Rang der exzitonischen Matrix.¹⁵ Es bietet sich daher an, zur Bestimmung ihrer Eigenwerte und Oszillatorstärken (bzw. Eigenfunktionen) iterative Diagonalisierungsschemata zu verwenden [96, 209]. Ein solches iteratives Verfahren offeriert beispielsweise das Schema von Kalkreuter und Simma (KS-CG) [126], welches im Wesentlichen wie $\mathcal{O}(N^2)$ skaliert. Es basiert auf der Minimierung des Ritz-Funktional

$$R[\phi] = \frac{\langle \phi | H^{\text{res}} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (3.43)$$

¹⁵ Das reine Wannier-Mott-Problem besitzt im Prinzip unendlich viele gebundene Zustände. Infolge der für die numerische Lösung des Eigenwertproblems notwendigen Diskretisierung kann jedoch nur eine endliche Zahl von diesen aufgelöst werden.

für einen hermiteschen Operator (in diesem Fall H^{res}) mittels eines Konjugierte-Gradienten-Verfahrens (CG von *conjugate gradient*). Die n kleinsten Eigenwerte $\{E_\Lambda: \Lambda = 1, \dots, n\}$ des Operators ergeben sich durch sukzessive Minimierung des Ritz-Funktional über das orthogonale Komplement des von den schon bestimmten Eigenvektoren aufgespannten Unterraums $\text{span}(\Phi_1, \dots, \Phi_{\Lambda-1})$,

$$E_\Lambda = R[\Phi_\Lambda] = \min_{\{\phi: \phi \perp \text{span}(\Phi_1, \dots, \Phi_{\Lambda-1})\}} R[\phi]. \quad (3.44)$$

Um Fehlerfortpflanzungen zu vermeiden bzw. zu reduzieren, die dadurch induziert werden, dass die Suchvektoren für die Eigenfunktionen zu höheren Eigenwerten orthogonal zu den schon bestimmten Eigenvektoren gewählt werden, wird bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums (siehe Ref. [126]) nach jedem Durchlaufen des CG-Schemas eine Diagonalisierung von H^{res} im Unterraum $\text{span}(\Phi_1, \dots, \Phi_n)$ vorgenommen.¹⁶

Das KS-CG-Verfahren ist eigentlich nur für hermitesche Eigenwertprobleme konzipiert und somit nicht direkt auf den Operator $F^{\text{d}}H^{\text{h}}$ anwendbar. An diesem Punkt zahlt sich jedoch die Umschrift der Eigenwertgleichung nach (3.18) aus, welche auf ein Ritz-Funktional der Form

$$R[\phi] = \frac{\langle \phi | H^{\text{h}} F^{\text{d}} H^{\text{h}} | \phi \rangle}{\langle \phi | H^{\text{h}} | \phi \rangle} \quad (3.45)$$

führt. Mit anderen Worten ausgedrückt, fungiert die positiv definite Matrix H^{h} (vgl. Kap. 3.1.2) als nichttriviales Skalarprodukt bzgl. dessen der Operator $F^{\text{d}}H^{\text{h}}$ hermitesch ist. Unter diesem Blickwinkel betrachtet, lässt sich der in Ref. [126] detailliert dargestellte Algorithmus verallgemeinern, indem man statt des kanonischen ein beliebiges (durch eine positiv definite hermitesche Matrix gegebenes) Skalarprodukt verwendet.

Die gebundenen Zustände des Exziton-Problems werden jedoch nicht durch die niedrigsten, sondern durch die betragskleinsten Eigenwerte des Operators $F^{\text{d}}H^{\text{h}}$ bestimmt, sodass eine Minimierung des Funktional (3.45) nicht zum Ziel führt. Einen Ausweg bietet die Methode des gefalteten Spektrums (FSM von *folded-spectrum method*) [127].¹⁷ Es sei eine Matrix M mit den Eigenwerten ε_i und den Eigenvektoren $|v_i\rangle$ gegeben. Dann folgt unmittelbar, dass die um die Referenzenergie E_0 verschobene und quadrierte Matrix $(M - E_0)^2$ dieselben Eigenfunktionen wie M besitzt, die nun allerdings zum Eigenwert $(\varepsilon_i - E_0)^2$ gehören,

$$M |v_i\rangle = \varepsilon_i |v_i\rangle \quad \Rightarrow \quad (M - E_0)^2 |v_i\rangle = (\varepsilon_i - E_0)^2 |v_i\rangle. \quad (3.46)$$

Diese Tatsache kann man sich bei der Konstruktion des Ritz-Funktional zunutze machen:

$$R[\phi] = \frac{\langle \phi | H^{\text{h}} (F^{\text{d}} H^{\text{h}} - E_0)^2 | \phi \rangle}{\langle \phi | H^{\text{h}} | \phi \rangle}. \quad (3.47)$$

Wählt man $E_0 = 0$, so wird das Funktional R , wie gewünscht, für die betragskleinsten Eigenwerte

¹⁶ Während der reine CG-Algorithmus wie $\mathcal{O}(N^2)$ skaliert, wächst der numerische Aufwand für die Unterraumdiagonalisierung wie $\mathcal{O}(n^3)$, was jedoch wegen $n \ll N$ nicht ins Gewicht fällt.

¹⁷ Anwendung findet die FSM beispielsweise bei der Berechnung der Gap-Zustände von großen Quantenpunkten im Rahmen der DFT [128, 129].

von $F^d H^h$ minimal.¹⁸ Bei der speziellen Form des hier interessierenden Eigenwertproblems besteht die zusätzliche Schwierigkeit, dass sämtliche Eigenwerte von $(F^d H^h)^2$ mindestens zweifach entartet sind, da $F^d H^h$ zu jedem Eigenwert E_Λ einen betragsgleichen Eigenwert umgekehrten Vorzeichens besitzt. Die Eigenfunktionen von $(F^d H^h)^2$ sind deshalb nicht notwendig auch Eigenfunktionen von $F^d H^h$. Um die Unterräume von E_Λ und $-E_\Lambda$ zu entkoppeln, wird deshalb bei der numerischen Umsetzung die Referenzenergie nach jeder Unterraumdiagonalisierung leicht variiert.

3.4 Eigenwertproblem mit variablen \mathbf{k} -Punkt-Gewichten

Um das exzitonische Eigenwertproblem numerisch zu lösen, muss der eigentlich unendlich ausgehende Kristall auf ein endliches Grundgebiet Ω beschränkt werden, welches so groß zu wählen ist, dass die auftretenden Wechselwirkungen hinreichend abgeklungen sind. Besondere Schwierigkeiten entstehen bei der Berechnung Wannier-Mott-artiger Exzitonen: Diese schwach gebundenen Elektron-Loch-Paare mit einem wasserstoffartigen Anregungsspektrum [118] und Bindungsenergien von 1 meV bis zu 500 meV haben typischerweise exzitonische Bohr-Radien von $10 \dots 100 \text{ \AA}$ und erstrecken sich somit über viele tausend Elementarzellen. Entsprechend groß ist das Grundgebiet im Ortsraum zu wählen. Im reziproken Raum tragen dagegen nur Übergänge aus einem relativ eng begrenzten Bereich im Zentrum der Brillouin-Zone zur Ausbildung der Anregung bei. Die Ursache hierfür liegt darin begründet, dass das niedrigste Leitungsband in für das Auftreten von Wannier-Mott-Exzitonen prototypischen Materialien meist ein ausgeprägtes Minimum aufweist (siehe z.B. die Refn. [210, 211]). Deshalb erscheint es vorteilhaft, anstelle eines äquidistanten Samplings der Brillouin-Zone mit extrem hoher \mathbf{k} -Punkt-Dichte inhomogene \mathbf{k} -Punkt-Sätze zu verwenden, um den Rang des zu lösenden Eigenwertproblems nicht unnötig anwachsen zu lassen bzw. das Problem überhaupt behandeln zu können.

3.4.1 Rediskretisierung des reziproken Raums

Zu einer kontinuierlichen \mathbf{k} -Raum-Darstellung gelangt man, indem man in Gl. (3.37) die Summe über die \mathbf{k} -Vektoren gemäß $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{V_{BZ}} d\mathbf{q}$ durch ein Integral ersetzt,

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{c'v'm'V_{BZ}} \int d\mathbf{q}' \left\langle \begin{matrix} c\mathbf{q} & v\mathbf{q} \\ m & m \end{matrix} \middle| H^{\text{res}} \middle| \begin{matrix} c'\mathbf{q}' & v'\mathbf{q}' \\ m' & m' \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} c'\mathbf{q}' & v'\mathbf{q}' \\ m' & m' \end{matrix} \middle| A_\Lambda \right\rangle = E_\Lambda \left\langle \begin{matrix} c\mathbf{q} & v\mathbf{q} \\ m & m \end{matrix} \middle| A_\Lambda \right\rangle. \quad (3.48)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit genügt es hier, den resonanten Anteil des exzitonischen Hamilton-Operators zu betrachten. Die Gestalt des Hamilton-Operators selbst ist bis auf die Ersetzung $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \rightarrow (2\pi)^3/\Omega \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$ identisch mit der in Gl. (3.29) angegebenen. In diesem Abschnitt soll jeweils der Buchstabe \mathbf{q} für die Vektoren der kontinuierlichen und \mathbf{k} für die der diskretisierten Darstellung des reziproken Raums stehen.

Die Rediskretisierung erfolgt durch Zerlegung der Brillouin-Zone in disjunkte, jeweils durch einen

¹⁸ Die FSM kann natürlich auch zur Untersuchung der Eigenwerte und Eigenfunktionen in jedem beliebigen anderen Bereich des Spektrums, der durch eine entsprechende Wahl von E_0 festgelegt wird, genutzt werden.

\mathbf{k} -Punkt repräsentierte Volumina $V_{\mathbf{k}}$ gemäß $V_{\text{BZ}} = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}$. Die zugehörigen Matrixelemente des Hamilton-Operators bzw. die Komponenten der Eigenvektoren erhält man durch Mittelung über die den jeweiligen \mathbf{k} -Punkten zugeordneten Volumina:

$$\left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \middle| H^{\text{res}} \middle| \begin{matrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m' & m' \end{matrix} \right\rangle := \frac{1}{V_{\mathbf{k}}} \frac{1}{V_{\mathbf{k}'}} \int_{V_{\mathbf{k}}} d\mathbf{q} \int_{V_{\mathbf{k}'}} d\mathbf{q}' \left\langle \begin{matrix} c\mathbf{q} & v\mathbf{q} \\ m & m \end{matrix} \middle| H^{\text{res}} \middle| \begin{matrix} c'\mathbf{q}' & v'\mathbf{q}' \\ m' & m' \end{matrix} \right\rangle \quad (3.49a)$$

$$\left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \middle| A_{\Lambda} \right\rangle := \frac{1}{V_{\mathbf{k}}} \int_{V_{\mathbf{k}}} d\mathbf{q} \left\langle \begin{matrix} c\mathbf{q} & v\mathbf{q} \\ m & m \end{matrix} \middle| A_{\Lambda} \right\rangle. \quad (3.49b)$$

Damit nimmt die Eigenwertgleichung in der diskreten Notation die Form

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{c'v'\mathbf{k}'m'} \left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \middle| \tilde{\Xi} \middle| \begin{matrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m' & m' \end{matrix} \right\rangle V_{\mathbf{k}'} \left\langle \begin{matrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m' & m' \end{matrix} \middle| A_{\Lambda} \right\rangle = (E_{\Lambda} - (E_{c\mathbf{k}}^m - E_{v\mathbf{k}}^m)) \left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \middle| A_{\Lambda} \right\rangle \quad (3.50)$$

an. Es handelt sich also wiederum um ein verallgemeinertes Eigenwertproblem, welches lediglich im Fall gleicher \mathbf{k} -Punkt-Gewichte in ein konventionelles Eigenwertproblem übergeht.¹⁹ Die erhaltene Eigenwertgleichung lässt sich jedoch durch eine einfache Renormierung der Eigenvektoren und Matrixelemente mit dem Gewichtungsfaktor $\alpha_{\mathbf{k}}$ gemäß

$$\left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \middle| \tilde{\Xi} \middle| \begin{matrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m' & m' \end{matrix} \right\rangle := \alpha_{\mathbf{k}} \left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \middle| \tilde{\Xi} \middle| \begin{matrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m' & m' \end{matrix} \right\rangle \alpha_{\mathbf{k}'} \quad \text{mit} \quad \alpha_{\mathbf{k}} = \sqrt{V_{\mathbf{k}} \frac{\Omega}{(2\pi)^3}} \quad (3.51a)$$

$$\left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \middle| \tilde{A}_{\Lambda} \right\rangle := \alpha_{\mathbf{k}} \left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \middle| A_{\Lambda} \right\rangle \quad (3.51b)$$

in ein gewöhnliches Eigenwertproblem überführen,

$$\sum_{c'v'\mathbf{k}'m'} \left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \middle| \tilde{\Xi} \middle| \begin{matrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m' & m' \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} c'\mathbf{k}' & v'\mathbf{k}' \\ m' & m' \end{matrix} \middle| \tilde{A}_{\Lambda} \right\rangle = (E_{\Lambda} - (E_{c\mathbf{k}}^m - E_{v\mathbf{k}}^m)) \left\langle \begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \middle| \tilde{A}_{\Lambda} \right\rangle. \quad (3.52)$$

Auch bei der Bestimmung der Oszillatorstärken hat man den variablen \mathbf{k} -Punkt-Gewichten Rechnung zu tragen, sodass sich im Endergebnis anstelle von Gl. (3.34) der folgende Ausdruck für die dielektrische Funktion ergibt:

$$\varepsilon_{\text{M}}(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 + \frac{1}{\Omega} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_{\Lambda} \left| \sum_{c\mathbf{k}v\mathbf{k}m} M_{c\mathbf{k}v\mathbf{k}}^m *(\hat{\mathbf{q}}) \alpha_{\mathbf{k}} \tilde{A}_{\Lambda} \left(\begin{matrix} c\mathbf{k} & v\mathbf{k} \\ m & m \end{matrix} \right) \right|^2 \sum_{\beta=\pm 1} \frac{1}{E_{\Lambda} - \beta \hbar(\omega + i\gamma)}. \quad (3.53)$$

3.4.2 Singularitätskorrektur

Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Berechnung des Matrixelements der abgeschirmten Wechselwirkung W nach Gl. (3.30) für $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$. In diesem Fall wird das Coulomb-Potential singularär, da der Summand mit $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$ in der diskreten Darstellung divergiert. Einen Ausweg aus dieser Situation zeigt jedoch die kontinuierliche Darstellung (3.49a) auf, da anstelle der Punkte \mathbf{k} und \mathbf{k}' eigentlich die Mittelung über die zugeordneten Gebiete des reziproken Raums

¹⁹ Die Beobachtung, dass variable \mathbf{k} -Punkt-Gewichte auf ein verallgemeinertes Eigenwertproblem führen, wurde bereits von Rohlfing und Louie vermerkt [69], jedoch anscheinend nicht weiter verfolgt.

zu betrachten ist. Der entsprechende – als Singularitätskorrektur bezeichnete – Summand des Fourier-transformierten Coulomb-Potentials lautet unter dieser Maßgabe

$$\text{SC}(\tilde{H}^{\text{res}}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_0} \tilde{\varepsilon}_{00}^{-1}(0) \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{V_{\mathbf{k}}} \int_{V_{\mathbf{k}}} d\mathbf{q} \int_{V_{\mathbf{k}}} d\mathbf{q}' \frac{1}{|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|^2} \delta_{cc'} \delta_{vv'} \delta_{mm'}. \quad (3.54)$$

Die \mathbf{k} -Raum-Integrale in diesem Ausdruck müssen numerisch bestimmt werden und sind von der konkreten Form der Volumina $V_{\mathbf{k}}$ abhängig. Wegen des starken Anwachsens des Coulomb-Potentials für $|\mathbf{q} - \mathbf{q}'| \rightarrow 0$ konvergiert die numerische Integration nur sehr langsam. Deshalb wird das sechsdimensionale Integral für zwei verschiedene Sätze von Stützstellen berechnet und anschließend linear auf verschwindenden Stützpunktabstand extrapoliert (siehe Refn. [96, 209]). Da jedoch auch diese Prozedur signifikant Rechenzeit kostet, lässt sich die Methode nur anwenden, solange lediglich eine begrenzte Zahl von verschiedenen Volumina $V_{\mathbf{k}}$ zu behandeln ist.

Ein näherungsweise Ausdruck für die Singularitätskorrektur kann gewonnen werden, indem das sechsdimensionale Integral durch ein dreidimensionales über eine Kugel $S_{\mathbf{k}}$ mit dem Volumen $V_{\mathbf{k}}$ ersetzt wird [114]. Dieses Integral lässt sich dann analytisch ausführen und man erhält

$$\begin{aligned} \text{SC}(\tilde{H}^{\text{res}}) &\approx -\frac{e^2}{\varepsilon_0} \tilde{\varepsilon}_{00}^{-1}(0) \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{S_{\mathbf{k}}} d\mathbf{q} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \delta_{cc'} \delta_{vv'} \delta_{mm'} \\ &= -\frac{e^2}{\varepsilon_0} \tilde{\varepsilon}_{00}^{-1}(0) \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{3V_{\mathbf{k}}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \delta_{cc'} \delta_{vv'} \delta_{mm'}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Allerdings überschätzt die sphärische Approximation den eigentlichen Wert der Singularitätskorrektur betragsmäßig um ca. 30 %.

Beschränkt man sich auf regelmäßige \mathbf{k} -Punkt-Sätze, so sind die \mathbf{k} -Punkt-Volumina durch $V_{\mathbf{k}} = V_{\text{BZ}}/N_{\mathbf{k}}$ gegeben. Mit zunehmender \mathbf{k} -Punkt-Konvergenz nimmt die Singularitätskorrektur proportional zu $N_{\mathbf{k}}^{-1/3}$ ab und verschwindet im Limes unendlicher \mathbf{k} -Punkt-Dichte gänzlich. Im Fall des homogenen Samplings führt die Singularitätskorrektur zu einer festen Verschiebung der exzitonischen Eigenwerte zu niedrigeren Energien. Dies trifft allerdings nicht mehr zu, wenn inhomogene \mathbf{k} -Raum-Abtasttechniken verwendet werden, wie beispielsweise die im nächsten Abschnitt erläuterten hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze.

3.4.3 Hybride \mathbf{k} -Punkt-Sätze

Um der starken Lokalisation von Wannier-Mott-artigen Anregungen im reziproken Raum Rechnung zu tragen und gleichzeitig die Dimension der exzitonischen Matrix so weit zu beschränken, dass das Eigenwertproblem einer numerischen Lösung zugänglich ist, werden oft (siehe z.B. die Refn. [9, 130, 131]) nur Übergänge aus dem Zentrum der Brillouin-Zone bei der Berechnung von Wannier-Mott-Exzitonen berücksichtigt. Bei einem solchen Vorgehen wird jedoch infolge der Vernachlässigung der Randbereiche, die faktisch den größten Teil des Brillouin-Zonen-Volumens einnehmen, eine künstliche Lokalisation des Exzitons im \mathbf{k} -Raum forciert. Die damit verbundenen Schwierigkeiten lassen sich umgehen, indem man stattdessen hybride \mathbf{k} -Punkt-Sätze verwendet.

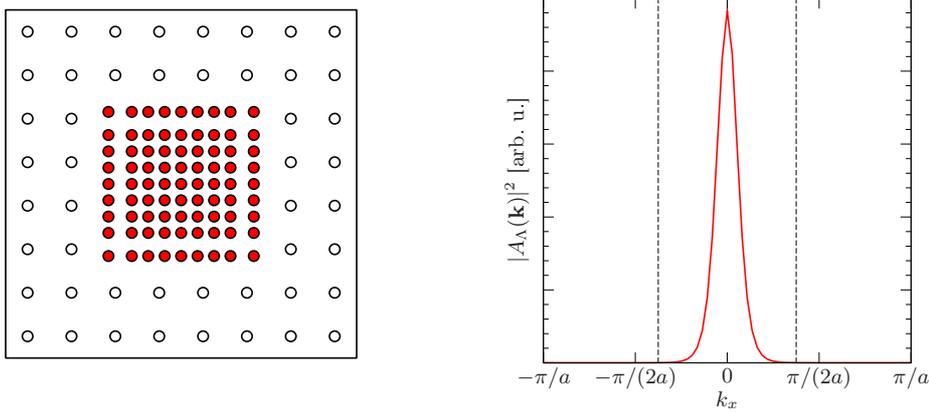


Abb. 3.1: Auf der linken Seite ist der hybride \mathbf{k} -Punkt-Satz mit der Bezeichnung 8:3:21.333 für eine zweidimensionale Brillouin-Zone dargestellt. Die leeren schwarzen Kreise symbolisieren die \mathbf{k} -Punkte des groben Gitters, während die dicht liegenden \mathbf{k} -Punkte des inneren Bereichs durch rot gefüllte Kreise repräsentiert werden. Die rechte Bildhälfte zeigt schematisch die Lokalisation der Exzitonen-Wellenfunktion eines Wannier-Mott-Exzitons in der Brillouin-Zone anhand ihres Betragsquadrats $|A_\Lambda(\mathbf{k})|^2$ für den niedrigsten gebundenen Zustand $\Lambda = 1s$.

Die in dieser Arbeit zum Einsatz kommenden hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze sind nach der folgenden Vorschrift konstruiert: Zunächst wird die gesamte BZ mit einem vergleichsweise groben Gitter mit $N_{k_x}^{\text{outer}}$ Monkhorst-Pack-Punkten [132] in jeder Richtung ausgefüllt. Im nächsten Schritt wird ein durch Monkhorst-Pack-Punkte begrenzter Bereich der Kantenlänge $N_{k_x}^{\text{center}}/N_{k_x}^{\text{outer}}$ (relativ zur Gesamtkantenlänge der BZ) im Zentrum der Brillouin-Zone ausgeschnitten und mit einem dichteren \mathbf{k} -Punkt-Satz abgetastet, welcher so konstruiert ist, dass die Randpunkte der inneren Zone jeweils von einem \mathbf{k} -Punkt erfasst werden. Diese Prozedur gewährleistet, dass die von den \mathbf{k} -Punkten repräsentierten Volumina $V_{\mathbf{k}}$ die Form disjunkter Parallelepipede annehmen, welche die BZ vollständig überdecken. Darüber hinaus wird durch diese Forderung sichergestellt, dass auch in einem sehr großen \mathbf{k} -Punkt-Satz maximal neun verschiedene $V_{\mathbf{k}}$ auftauchen, für die die Singularitätskorrektur gemäß Gl. (3.54) bestimmt werden muss. Abschließend werden die \mathbf{k} -Punkte, die auf dem Rand der inneren Zone liegen, innerhalb der ihnen zugeordneten Volumina zentriert. Für ein derart konstruiertes hybrides \mathbf{k} -Punkt-Gitter soll die folgende Nomenklatur eingeführt werden: $N_{k_x}^{\text{outer}}:N_{k_x}^{\text{center}}:N_{k_x}^{\text{inner,eff}}$. Hierbei bezeichnet $N_{k_x}^{\text{inner,eff}}$ die Zahl von \mathbf{k} -Punkten pro Richtung, die man bräuchte, um die gesamte BZ mit derselben Dichte wie den inneren Bereich abzutasten.²⁰

Ein Nachteil der hier vorgestellten \mathbf{k} -Punkt-Sätze besteht darin, dass die Konvergenz nun bzgl. aller drei Kenngrößen $N_{k_x}^{\text{outer}}$, $N_{k_x}^{\text{center}}$ und $N_{k_x}^{\text{inner,eff}}$ untersucht werden muss.²¹ Darüber hinaus ist für die Berechnung des Matrixelements von W im Prinzip die Kenntnis der inversen dielektrischen Funktion für alle im hybriden \mathbf{k} -Punkt-Satz auftretenden Differenzen $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ nötig. Dies sind i.A. sehr viel mehr \mathbf{q} -Vektoren als bei einem homogenen Sampling der BZ. Für die vorliegende Arbeit ist das aber ohne Belang, da hier stets die dielektrische Modellfunktion nach Bechstedt *et al.* [133, 134], welche nur von $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ abhängt, bzw. eine Abschirmkonstante verwendet wird.

²⁰ Es ist möglich, durch Schachtelung mehrerer hybrider \mathbf{k} -Punkt-Sätze die im Zentrum der Brillouin-Zone erreichbare Sampling-Dichte weiter zu erhöhen.

²¹ Um die Darstellung zu vereinfachen, wird hier davon ausgegangen, dass die Zahl der \mathbf{k} -Punkte entlang der drei Achsen des reziproken Gitters jeweils gleich ist. Für Systeme, bei denen dies nicht der Fall ist, sind zur vollständigen Beschreibung des \mathbf{k} -Punkt-Satzes neun Parameter nötig.

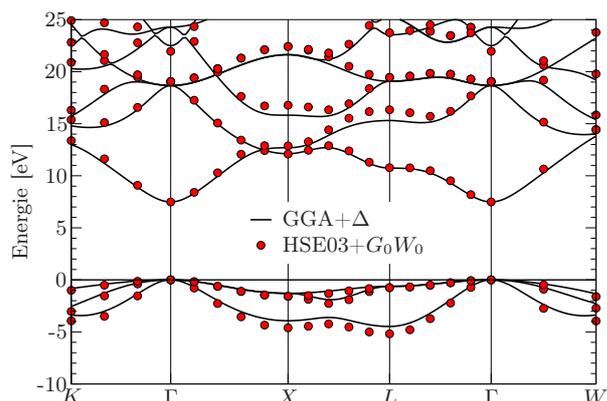


Abb. 3.2: Quasiteilchen-Bandstruktur von MgO. Die roten Punkte verkörpern die mit dem HSE03+ G_0W_0 -Ansatz berechneten Quasiteilchen-Energien. Die schwarzen Linien zeigen die GGA-Bandstruktur mit einem *scissors shift* von $\Delta = 2.98$ eV. Die Dispersion der Quasiteilchen-Bänder wird im Rahmen der GGA bereits sehr gut approximiert.

3.4.4 Beispiel: Wannier-Mott-Exziton in MgO

Die in dieser Arbeit entwickelten Techniken konnten erfolgreich zur Untersuchung des Wannier-Mott-Modells im reziproken Raum [209] sowie zur Berechnung der gebundenen Exzitonen in MgO, ZnO und InN [209, 212, 213] und der optischen Absorptionsspektren von MgO, ZnO und CdO [214] angewendet werden. Exemplarisch seien die Ergebnisse für das Wannier-Mott-Exziton in MgO kurz dargestellt. Die Rechnungen hierzu wurden von Frank Fuchs zur gemeinsamen Diskussion in Ref. [209] beigeleitet.

Bei MgO handelt es sich um einen in der Steinsalz-Struktur kristallisierenden Isolator, dessen fundamentale Bandlücke experimentell zu 7.8 eV [135, 136] bestimmt wurde. Die den im Folgenden diskutierten Rechnungen zugrunde liegende Gitterkonstante beträgt 4.254 Å [137] und wurde im Rahmen der DFT in der GGA ermittelt.²² Abbildung 3.2 zeigt die unter Verwendung des HSE03+ G_0W_0 -Ansatzes berechnete Bandstruktur des Materials.²³ Die am Γ -Punkt lokalisierte direkte Bandlücke ergibt sich dabei in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu 7.5 eV. Das Valenzbandmaximum (VBM), welches von dem O-Atom zuzuordnenden Zuständen dominiert wird, ist dreifach entartet. Es wird von zwei vergleichsweise flachen Bändern sowie einem Band mit geringerer effektiver Masse gebildet, welche allesamt p -Symmetrie aufweisen. Das stark dispersive s -artige Leitungsbandminimum (CBM) setzt sich hingegen gleichermaßen aus Mg- und O-Zuständen zusammen.

Leider ist es mit den heutigen rechen-technischen Gegebenheiten nicht möglich, die Quasiteilchen-Energien mit Hilfe der HSE03+ G_0W_0 -Methode an einer so hohen Zahl von \mathbf{k} -Punkten zu berechnen, wie sie zur Untersuchung der gebundenen Exzitonen vonnöten ist. Deshalb ist es erforderlich, eine numerisch weniger aufwendige Methode zu finden, mit der sich eine vergleichbar gute Beschreibung der Quasiteilchen-Zustände erreichen lässt. Im Fall von MgO, also einem Material ohne besetzte d -Orbitale, liefert schon die GGA eine Bandstruktur, deren Banddispersionen mit den ausgefeilteren HSE03+ G_0W_0 -Resultaten sehr gut übereinstimmen. Allerdings wird im Rahmen der GGA das fundamentale Gap drastisch unterschätzt ($E_g = 4.5$ eV), was auch durch

²² Die Details der numerischen Implementierung werden in Anhang A.3.1 dargelegt. Eine Auflistung sämtlicher Konvergenzparameter findet sich in Anhang A.3.2.

²³ Detaillierte Ausführungen zur Güte dieser Methode finden sich in den Refn. [55, 96]. Sie wird außerdem in Kap. 4 und Kap. 6.2 für eine Reihe von Materialien mit teilbesetzten d -Schalen evaluiert.

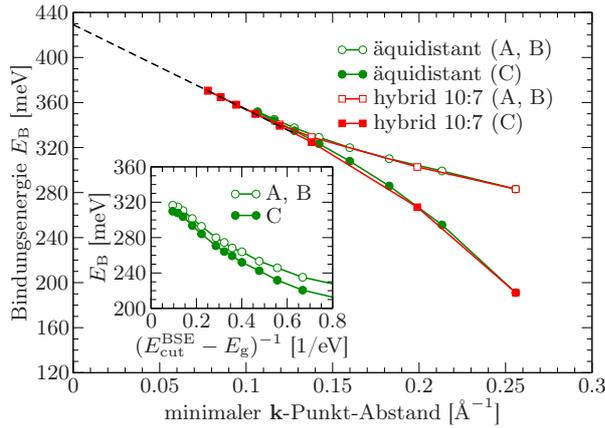


Abb. 3.3: Konvergenz der Bindungsenergie für die $1s$ -Zustände der Wannier-Mott-artigen Exzitonen in MgO. Das kleine Bild zeigt die Konvergenz mit dem BSE-Cutoff für einen Satz von $16 \times 16 \times 16$ regelmäßigen \mathbf{k} -Punkten. Im großen Bild ist die Abhängigkeit der Bindungsenergie vom \mathbf{k} -Punkt-Sampling für reguläre (grün) und hybride (rot) \mathbf{k} -Punkt-Sätze dargestellt ($E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} = 13$ eV). Die Bindungsenergien der hybriden Sätze, welche alle zur Klasse $10:7:N_{k_x}^{\text{inner,eff}}$ gehören, wurden auf verschwindenden \mathbf{k} -Punkt-Abstand extrapoliert (schwarze gestrichelte Linie). Leere Symbole kennzeichnen jeweils die A- und B-Exzitonen, gefüllte die C-Exzitonen.

eine darauf aufbauende G_0W_0 -Rechnung ($E_g = 6.8$ eV) nicht vollständig korrigiert werden kann. Wie Abb. 3.2 zeigt, lässt sich jedoch durch einen einfachen *scissors shift*²⁴ der in GGA berechneten Leitungsbänder um $\Delta = 2.98$ eV eine sehr gute Übereinstimmung mit den HSE03+ G_0W_0 -Quasiteilchen-Energien erzielen.²⁵ Da im Folgenden im Wesentlichen Bindungsenergien studiert werden, ist die exakte Größe der Bandlücke ohnehin von untergeordneter Bedeutung.

Die in den Exzitonen-Hamilton-Operator²⁶ einfließenden Matrixelemente von W werden unter Zuhilfenahme des in Ref. [133] erläuterten Modells der dielektrischen Funktion berechnet, welches von der Elektronendichte im System sowie der statischen elektronischen dielektrischen Konstante ϵ_∞ abhängt. Der in GGA für die dielektrische Konstante ermittelte Wert von 3.16 [137] befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment ($\epsilon_\infty = 2.94$ [138]). Für die Berechnung der exzitonenischen Matrix wird hier der Wert $\epsilon_\infty = 3.0$ verwendet. Um die Dimension der exzitonenischen Matrix zu begrenzen, erweist sich die Einführung einer Cutoff-Energie $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}}$ für die zum Eigenwertproblem beitragenden Paar-Zustände als notwendig (siehe Anhang A.3.1).

Infolge der dreifachen Entartung des VBMs ist in MgO mit der Ausbildung von drei Wannier-Mott-artigen Exzitonen (im Folgenden als A, B und C bezeichnet) zu rechnen. Abbildung 3.3 zeigt die Konvergenz für die $1s$ -Zustände dieser Exzitonen in Abhängigkeit von der BSE-Cutoff-Energie sowie vom \mathbf{k} -Punkt-Sampling. Für ein reines Wannier-Mott-Exziton ist die Bindungsenergie proportional zu $(E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} - E_g)^{-1}$ [209]. Das kleine Bild in Abb. 3.3 zeigt jedoch, dass dies in einem realen System wie MgO höchstens approximativ gilt. Für hinreichend hohe Cutoff-Energien weist die Kurve jedoch ein Sättigungsverhalten auf, was auf eine gute Konvergenz bzgl. dieses Parameters hinweist. Bei einem Cutoff von 13 eV, also $(E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} - E_g)^{-1} = 0.117$ eV⁻¹, beträgt der

²⁴ Bei einem *scissors shift* handelt es sich um eine Verschiebung der Leitungsbänder um einen festen Betrag zu höheren Energien. Dies kann als einfachste denkbare Näherung für die Quasiteilchen-Korrekturen verstanden werden. Nicht berücksichtigt wird dabei jedoch eine eventuelle \mathbf{k} -Dispersion der Matrixelemente der Selbstenergie sowie die Tatsache, dass die Quasiteilchen-Korrekturen i.A. für die höheren Leitungsbänder größer ausfallen. Die wichtigsten Beiträge zum exzitonenischen Eigenwertproblem kommen jedoch im hier interessierenden Fall aus einem kleinen Bereich der Brillouin-Zone und den das Gap begrenzenden Bändern, sodass die Anwendung des *scissors*-Operators gerechtfertigt erscheint.

²⁵ Darüber hinaus gehen natürlich auch die Quasiteilchen-Wellenfunktionen in die Berechnung des exzitonenischen Hamilton-Operators ein. Eine quantitative Aussage über deren Güte zu gewinnen, ist jedoch schwierig bis unmöglich. Dies ist nicht zuletzt der Tatsache geschuldet, dass die einzelne Wellenfunktion keine physikalische Observable darstellt.

²⁶ Alle Ergebnisse in diesem Abschnitt wurden unter Verwendung der Tamm-Dancoff-Näherung berechnet.

zu erwartende Fehler in der Bindungsenergie weniger als 10 meV.

Als wesentlich interessanter erweist sich der ebenfalls in Abb. 3.3 dargestellte Einfluss des \mathbf{k} -Punkt-Samplings auf die Bindungsenergie. Bei geringen Sampling-Dichten beobachtet man, dass zwar das A- und das B-Exziton nahezu entartet sind, das C-Exziton jedoch infolge der geringeren Masse des dritten Valenzbandes eine deutlich kleinere Bindungsenergie besitzt. Mit zunehmender Konvergenz verschwindet dieser Effekt und alle drei Exzitonen sind energetisch quasi entartet, wie es aufgrund der Symmetrie der beitragenden Bänder zu erwarten ist. Im Wannier-Mott-Modell findet man einen linearen Zusammenhang zwischen dem Abstand zweier benachbarter \mathbf{k} -Punkte und der Bindungsenergie E_B des Exzitons [209]. Für sehr hohe \mathbf{k} -Punkt-Dichten kann ein analoges Verhalten auch in MgO beobachtet werden (siehe Abb. 3.3). Um in den Bereich der linearen Abhängigkeit vorzustoßen, ist jedoch ein sehr feines Abtasten der BZ notwendig, wie es sich mit regulären \mathbf{k} -Punkt-Sätzen nicht mit vertretbarem Rechenaufwand erreichen lässt. An diesem Punkt kommen die Vorteile der in Abschnitt 3.4.3 erläuterten hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze voll zum Tragen.

Durch lineare Extrapolation auf verschwindenden \mathbf{k} -Punkt-Abstand erhält man eine gemittelte Bindungsenergie für das A-, B- und C-Exziton von $E_B = 429$ meV.²⁷ Eine Abschätzung mit Hilfe des Wannier-Mott-Modells liefert in guter Übereinstimmung mit diesem Ergebnis einen Wert von 460 meV.²⁸ Beide Resultate sind jedoch deutlich größer als die bekannten experimentellen Werte von 80 meV [135] bzw. 145 meV [136]. Als mögliche Ursache hierfür ist zu nennen, dass die experimentell beobachtete Exzitonen-Bindungsenergie in derselben Größenordnung wie die longitudinale optische Phononen-Frequenz des Materials $\omega_{LO} = 89$ meV [138] liegt. Die Energiebereiche der Gitterschwingungen und der elektronischen Anregungen sind also hier nicht mehr entkoppelt, sodass die Gitterpolarisierbarkeit partiell zur Abschirmung beiträgt. Einen Hinweis darauf gibt die Tatsache, dass die statische dielektrische Konstante $\epsilon_s = 9.83$ [138] sehr viel größer als ϵ_∞ ist. Nimmt man einen Effektivwert von $\epsilon_0 = 6.0$ für die Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung an [140], so reduziert sich die Exzitonen-Bindungsenergie auf 100 meV. Eine abschließende Klärung der Ursache für die Überschätzung der Bindungsenergie bedarf jedoch weitergehender Untersuchungen. Für weitere Erläuterungen, insbesondere zu den höheren gebundenen Zuständen der Wannier-Mott-artigen Exzitonen, sei auf Ref. [209] verwiesen.

²⁷ Aus früheren Studien [8, 139], die die Berechnung der gesamten dielektrischen Funktion zum Ziel haben, können deutlich geringere Werte für die Bindungsenergien abgelesen werden. Dies ist jedoch auf ein für die Beschreibung der gebundenen Zustände zu geringes \mathbf{k} -Punkt-Sampling zurückzuführen. Insbesondere die Aufspaltung des Exzitonen-Peaks, welche bei dem in Ref. [8] verwendeten Satz von $10 \times 10 \times 10$ \mathbf{k} -Punkten nach Abb. 3.3 ca. 90 meV betragen sollte, ist wahrscheinlich auf diesen Effekt zurückzuführen. Es konnte gezeigt werden [214], dass eine solche Aufspaltung in der Tat künstlich ist.

²⁸ Die in das Wannier-Mott-Modell eingehenden effektiven Massen der beitragenden Bänder $m_c^{\text{eff}} = 0.37 m_0$, $m_{v_A}^{\text{eff}} = m_{v_B}^{\text{eff}} = 2.26 m_0$ und $m_{v_C}^{\text{eff}} = 0.44 m_0$ wurden anhand der HSE03-Bandstruktur bestimmt, wobei über die Massen der drei mit der Ausbildung von A-, B- und C-Exziton verbundenen Valenzbänder gemittelt wurde.

4 Elektronische Struktur der Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO

Failure is simply the opportunity to
begin again, this time more intelligently.

Henry Ford

Die Übergangsmetalloxide (TMO von *transition-metal oxide*) MnO, FeO, CoO und NiO bilden eine Gruppe von Verbindungen, welche aufgrund der chemischen Ähnlichkeit ihrer Kationen vergleichbare strukturelle, magnetische und elektronische Eigenschaften aufweisen. Charakteristisches Merkmal dieser Oxide und gleichzeitig größte Schwierigkeit für die korrekte theoretische Beschreibung sind die teilbesetzten $3d$ -Schalen der Kationen. Alle vier Substanzen besitzen infolge des Auftretens ungepaarter Elektronen eine paramagnetische Hochtemperaturphase und gehen unterhalb ihrer jeweiligen Néel-Temperatur (siehe Tab. 4.1) in den antiferromagnetischen Zustand über. Trotz der nur teilweise gefüllten $3d$ -Orbitale sind sie sowohl in der antiferromagnetischen als auch der paramagnetischen Phase Isolatoren [141, 142]. Die theoretische Erklärung des isolierenden Verhaltens sowie die korrekte Vorhersage der gemessenen Bandlücken und Photoemissionsspektren stellen eine besondere Herausforderung an die Festkörpertheorie dar, da die unterschiedlich stark lokalisierten d - und sp -Zustände gleichermaßen gut beschrieben werden müssen. Infolgedessen sind diese Materialien im Laufe der letzten Jahrzehnte zu prototypischen Testsystemen für neue Methoden zur Bestimmung der Elektronenstruktur von Festkörpern avanciert.

In diesem Kapitel soll einerseits ein Beitrag zur Klärung der elektronischen Eigenschaften der TMOs geliefert werden, andererseits bildet das Verständnis des Einteilchen-Anregungsspektrums natürlich die grundlegende Voraussetzung zur Untersuchung der optischen Absorptionseigenschaften, welche in Kap. 5 folgt. Wesentliche Teile der in Abschnitt 4.2 dargelegten Ergebnisse wurden in Ref. [215] veröffentlicht.

4.1 Kristallstruktur und magnetische Ordnung

In der paramagnetischen Hochtemperaturphase kristallisieren die vier hier untersuchten Übergangsmetalloxide in der Steinsalz-Struktur. Einzig FeO tritt unter Normalbedingungen in der nichtstöchiometrischen Wüstit-Struktur Fe_xO ($x < 1$) mit Fe-Defizit auf.¹ Bei Unterschreiten

¹ Die wechselnde Zusammensetzung erschwert den Vergleich der für die stöchiometrische Verbindung FeO gewonnenen theoretischen Resultate mit den experimentellen Messwerten für Fe_xO , da eine Extrapolation auf $x = 1$ nicht immer möglich ist.

	MnO	FeO	CoO	NiO
Néel-Temperatur (Exp.) [K]	118	198	292	523
Gitterkonstante (GGA) [Å]	8.87	8.526	8.390	8.377
Gitterkonstante (Exp.) [Å]	8.863	8.666	8.499	8.341
rhomb. Verzerrung (GGA) [°]	+1.74	-6.15	-6.01	+0.33
rhomb. Verzerrung (Exp.) [°]	+0.60	< 0	tetrag.	+0.08

Tab. 4.1: Strukturparameter der Übergangsmetalloxide. Die experimentellen Werte für die Gitterparameter entstammen den Refn. [144–147]. Für die leicht tetragonal (tetrag.) verzerrte Elementarzelle von CoO ist die Gitterkonstante einer gleich großen kubischen Zelle angegeben. Die rhomboedrischen (rhomb.) Verzerrungswinkel entsprechen den Differenzen der Winkel zwischen zwei Basisvektoren der relaxierten und der kubischen konventionellen Elementarzelle. Die Néel-Temperaturen sind Ref. [148] entnommen.

der jeweiligen Néel-Temperatur kommt es zur Ausbildung der antiferromagnetischen Ordnung AFII [143] (siehe Abb. 4.1). Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die effektiven atomaren Spinmomente der Kationen innerhalb der (111)-Ebenen der kubischen Elementarzelle des Kristalls parallel anordnen, zwei benachbarte Ebenen jedoch umgekehrte Spinrichtungen aufweisen. Die magnetische Elementarzelle ist infolgedessen doppelt so groß wie die chemische.

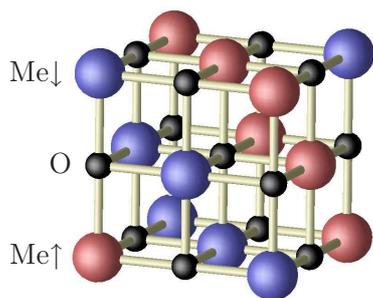


Abb. 4.1: Antiferromagnetische Ordnung AFII. Die großen Kugeln repräsentieren die Metallatome mit aufwärts (rot) bzw. abwärts (blau) gerichtetem Spin. O-Atome werden durch kleine schwarze Kugeln dargestellt.

Der magnetische Phasenübergang führt außerdem zu einer rhomboedrischen Verzerrung der kubischen Elementarzelle entlang der [111]-Richtung. Im Fall von MnO und NiO entspricht diese einer Stauchung: Die entgegengesetzt polarisierten ferromagnetischen Schichten nähern sich einander an. Für FeO wird dagegen eine Streckung beobachtet. Bei CoO ist der rhomboedrischen Verzerrung eine weit stärkere tetragonale überlagert [144]. Die experimentellen Gitterparameter der antiferromagnetischen Phase sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Die im Rahmen der GGA ermittelten Gitterkonstanten (siehe Tab. 4.1) stimmen für MnO und NiO sehr gut mit den experimentellen Resultaten überein. Auch bei CoO und FeO liegt die Abweichung unter 2 %, jedoch zeigt sich eine für die GGA untypische Unterschätzung der gemessenen Werte.² Größere Abweichungen treten bei den rhomboedrischen Verzerrungswinkeln auf, deren Richtung zwar für MnO, NiO und FeO richtig vorhergesagt, deren Betrag allerdings (besonders im Fall von FeO) deutlich überschätzt wird. Statt der dominierenden tetragonalen Verzerrung in CoO ergibt sich eine starke Streckung in [111]-Richtung. Als wesentlicher Grund für die inkorrekten Vorhersagen für CoO und FeO ist die mangelhafte Beschreibung der Elektronenstruktur dieser Oxide in der GGA zu nennen, welche anstelle eines Isolators metallisches Verhalten prognostiziert (vgl. Kap. 4.2.1). Die erhaltene Ladungsdichteverteilung spiegelt somit nicht die realen Gegebenheiten wider, was sich natürlich auch auf die berechneten Strukturparameter auswirkt.

In seiner von der Autorin betreuten Diplomarbeit [149] hat Andreas Schrön u.a. die relative energetische Ordnung von MnO in der Steinsalz- sowie der Zinkblende- und Wurtzit-Struktur

² Für die meisten Volumenhalbleiter liefern LDA-Rechnungen Gitterkonstanten, die leicht (bis zu 2 %) unter den experimentellen Werten liegen, während die GGA die Bindungslängen um bis zu 1 % überschätzt [97].

untersucht.³ Dabei wurden die Gesamtenergien für die in Ref. [150] vorgeschlagenen magnetischen Ordnungen, welche sich jeweils durch ihre Nächste- und Übernächste-Nachbarn-Konfigurationen unterscheiden, ermittelt. In Übereinstimmung mit früheren Resultaten [206, 151] ergibt sich auch unter Einbeziehung der größeren Anzahl magnetischer Konfigurationen die Ordnung AFII als die innerhalb der Steinsalz-Struktur günstigste, was sich gut anhand des Super-Austausch-Modells begründen lässt [152, 153]. Überraschenderweise und im Widerspruch zum experimentellen Befund ist die Wurtzit-Struktur (und auch die Zinkblende-Struktur) im Rahmen der GGA gegenüber der Steinsalz-Struktur energetisch bevorzugt. Dasselbe Ergebnis erhält man bei Verwendung des HSE03- und des Hartree-Fock-Funktional, wobei der energetische Abstand zwischen den Strukturen allerdings kleiner ist als in der GGA. Lediglich mit Hilfe der GGA+ U -Methode und eines vergleichsweise großen Wertes von $U \gtrsim 4$ eV kann eine Umkehrung der energetischen Reihenfolge von Steinsalz- und Wurtzit-Struktur erreicht werden. Da selbst die alle Austausch-Effekte enthaltende Hartree-Fock-Rechnung die energetische Ordnung der GGA bestätigt, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass eine ungenügende Beschreibung der Korrelationsanteile in der GGA und im HSE03-Funktional die Ursache für dieses Verhalten ist.

Unter der Maßgabe dieser Befunde erscheint es ratsam, für die Untersuchung der Anregungseigenschaften, auf denen in dieser Arbeit der Schwerpunkt liegt, die experimentellen Gitterkonstanten zu verwenden, wie sie in Tab. 4.1 aufgeführt sind. Die kleinen Abweichungen von der idealen Steinsalz-Struktur werden im Weiteren vernachlässigt. Dadurch wird u.a. die Symmetrieklassifikation der Zustände vereinfacht.⁴

4.2 Elektronische Anregungen

Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, gestaltet sich die Berechnung der Elektronenstruktur für die hier betrachteten Übergangsmetalloxide besonders schwierig. Historisch gesehen wurden sie als prototypische Mott-Hubbard-Isolatoren betrachtet.⁵ Später zeigten genauere Untersuchungen, dass die fundamentale Bandlücke nicht notwendig von besetzten und unbesetzten d -Orbitalen aufgespannt wird, sondern dass auch die gefüllten O $2p$ -Zustände bzw. die leeren $4s$ -Zustände der Kationen in der Nähe des VBMs bzw. CBMs liegen. Die hier studierten Oxide können deshalb im Zaanen-Sawatzky-Allen-Phasendiagramm [155] in den intermediären Bereich zwischen Mott-Hubbard- und Ladungstransfer-Isolatoren eingeordnet werden.⁶

³ Wichtig ist die Untersuchung von MnO in der Wurtzit-Struktur, welche wie auch die Zinkblende-Struktur unter natürlichen Bedingungen nicht vorkommt, vor allem in Zusammenhang mit der Legierungsbildung von MnO mit Stoffen wie ZnO, die unter Normalbedingungen in der Wurtzit-Struktur kristallisieren.

⁴ Darüber hinaus konnte für CoO ein großer Einfluss der stark überschätzten rhomboedrischen Verzerrung auf die relative energetische Anordnung der Zustände in der Bandstruktur und insbesondere auf die Bandlücke festgestellt werden. Ursache hierfür sind die verschiedenen Volumendeformationspotentiale der sp - und d -Zustände. Im Gegensatz zu den sp -Bändern werden die stark lokalisierten d -Orbitale von Änderungen der Gitterkonstante kaum beeinflusst, sodass es zu Umordnungen in der Bandstruktur kommt.

⁵ Der Begriff des Mott-Isolators ist dabei in der Literatur nicht eindeutig fixiert. Brandow [154] listet drei konkurrierende Definitionen auf: (i) Systeme, bei denen die „konventionelle“ Bloch'sche Bandstrukturtheorie, nach der teilbesetzte Bänder zu metallischem Verhalten führen, versagt; (ii) Systeme, bei denen die Gap-Bildung durch einen intraatomaren Wechselwirkungsparameter U nach dem Hubbard-Modell [99–101] charakterisiert werden kann; (iii) Systeme, die sich verhalten wie NiO.

⁶ Nach anderen Abschätzungen der Wechselwirkungsparameter sind sie sogar als Ladungstransfer-Isolatoren zu betrachten [156].

Mitunter werden die Übergangsmetalloxide auch den sogenannten „stark korrelierten“ Systemen zugerechnet. Aus der Perspektive der Vielteilchen-Störungstheorie bezeichnet starke Korrelation das Versagen des Quasiteilchen-Bildes: Es kommt nicht mehr zur Ausbildung langlebiger teilchenartiger Anregungen, stattdessen machen die Satellitenstrukturen den überwiegenden Teil des spektralen Gewichts aus (siehe Kap. 2.4.2). Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, können die untersuchten Oxide in diesem Sinne nicht als stark korreliert bezeichnet werden, da sich ihre Photoemissionsspektren durchaus mit Hilfe des Quasiteilchen-Konzepts erklären lassen. Gemäß anderen, eher praktisch motivierten Definitionen wird starke Elektronenkorrelation mit dem Versagen des (LDA/GGA+)*GW*-Ansatzes (siehe z.B. Ref. [108]) oder der Notwendigkeit zur Berücksichtigung starker intraatomarer Wechselwirkungsbeiträge (etwa im Sinne des Hubbard-Parameters U) gleichgesetzt (siehe z.B. Ref. [157]). Nach dieser – in der vorliegenden Arbeit nicht unterstützten – Sichtweise ließen sich die hier behandelten Systeme durchaus als stark korreliert bezeichnen.

4.2.1 Quasiteilchen-Anregungen in der *GW*-Approximation

Wahl des *GW*-Startpunktes

Terakura *et al.* [158, 159] konnten zeigen, dass es möglich ist, mit Hilfe der DFT in der LDA eine endliche Bandlücke für die antiferromagnetische Ordnung AFII von MnO und NiO zu erhalten. Die Ursache hierfür liegt darin begründet, dass das Gap bei MnO zwischen den durch die Austausch-Aufspaltung energetisch getrennten *up*- und *down-d*-Orbitalen liegt. Im Fall von NiO fällt das Gap dagegen in die Lücke zwischen den durch die Kristallfeldaufspaltung separierten t_{2g} - und e_g -Zuständen des Minoritätsspinkanal. Bei CoO und FeO führt der lokale Ansatz zur Behandlung von XC allerdings auf ein Metall, da hier das Fermi-Niveau innerhalb der teilweise besetzten t_{2g} -Bänder des Minoritätsspinkanal liegt. Im Vergleich zu den experimentellen Werten (siehe Tab. 4.4) sind die erhaltenen Bandlücken für MnO und NiO jedoch um eine Größenordnung zu klein. Dieser Befund ändert sich auch dann nicht qualitativ, wenn man anstelle der LDA die semilokale GGA verwendet (siehe z.B. Ref. [160] und Tab. 4.4).

Die Standardmethode zur Bestimmung von Quasiteilchen-Anregungsenergien basiert auf der störungstheoretischen Lösung der Quasiteilchen-Gleichung (2.74) ausgehend von den KS-Eigenwerten und -Wellenfunktionen in LDA oder GGA (siehe auch Kap. 2.4.3). Dieser sogenannte LDA/GGA+ G_0W_0 -Ansatz hat sich insbesondere für *sp*-Halbleiter als ausgesprochen erfolgreich erwiesen, wobei lediglich eine leichte Tendenz zur Gap-Unterschätzung beobachtet wird [54]. Anders verhält es sich bei den hier untersuchten Materialien MnO und NiO, wo auch eine Berücksichtigung von *GW*-Korrekturen auf bei weitem zu kleine Bandlücken führt (siehe Tab. 4.4).⁷ Als Grund hierfür ist die starke Unterschätzung der Bandlücken in der GGA zu nennen, durch die der störungstheoretische Ansatz seine Gültigkeit verliert. So betragen die *GW*-Korrekturen für das Gap bis zu 80 % des Ausgangswertes und liegen somit weit jenseits des für die Störungstheorie als sinnvoll zu erachtenden Bereichs.

⁷ Für CoO und FeO wurden aufbauend auf der GGA keine *GW*-Korrekturen berechnet, da die Elektronenstruktur in der GGA nicht einmal qualitativ richtig beschrieben wird.

	GGA	HSE03	GGA+ U	Experiment
MnO	4.3	4.5	4.5	4.58 [145]
FeO	3.4	3.6	3.6	3.32 [147], 4.2 [161]
CoO	2.4	2.7	2.6	3.35 [162], 3.8 [147, 163], 3.98 [144]
NiO	1.3	1.6	1.5	1.90 [145, 147]

Tab. 4.2: Lokales magnetisches Moment der Übergangsmetallatome in Einheiten von μ_B . Angegeben ist das vom Spin verursachte Moment. Die experimentellen Vergleichswerte enthalten darüber hinaus noch Beiträge, die aus der Orbitalbewegung der Elektronen resultieren.

Das Versagen der GGA+ G_0W_0 -Methode kann nun aber nicht einfach mit der Ungültigkeit der Quasiteilchen-Theorie an sich gleichgesetzt werden. Es ist vielmehr der unangemessenen Wahl des Startpunktes für die störungstheoretische Lösung der Quasiteilchen-Gleichung geschuldet. Der Ansatz kann verbessert werden, in dem anstelle der GGA das gKS-Funktional HSE03 (siehe Kap. 2.6.3) verwendet wird [55, 96]. Das nichtlokale Hybridfunktional HSE03 berücksichtigt einen statisch abgeschirmten Austausch-Anteil ähnlich dem, der in der GW-Selbstenergie enthalten ist.⁸ Deshalb ergeben sich im Vergleich zur GGA größere Bandlücken. Ein wesentlicher Beitrag zur Selbstenergie wird also schon in die selbstkonsistente Lösung der zugehörigen gKS-Gleichung einbezogen.⁹

Lokales magnetisches Moment und Lokalisation der Zustände

Darüber hinaus kann bei Verwendung des HSE03-Functionals ein weiterer Nachteil der (semi)lokalen Ansätze behoben werden. LDA und GGA eignen sich sehr gut zur Beschreibung der Grundzustandseigenschaften von sp -Halbleitern mit räumlich vergleichsweise schwach variierender Ladungsdichte, weisen jedoch Defizite bei der Beschreibung stark lokalisierter Valenzelektronen, wie der d -Zustände im Fall der Übergangsmetalloxide, auf. Insbesondere der Lokalisationsgrad der d -Orbitale wird unterschätzt, was zu signifikanten Änderungen der Wellenfunktionen, welche in die Bestimmung der Quasiteilchen-Korrekturen einfließen, führen kann.

Dies zeigt sich auch anhand integraler Größen, wie dem den Übergangsmetallatomen zuzuordnenden lokalen magnetischen Moment. In Tab. 4.2 sind die in GGA erhaltenen Werte für das magnetische Moment aufgeführt, welche sich in guter Übereinstimmung mit früheren Rechnungen [160] befinden, die experimentellen Werte jedoch unterschätzen. Die Berücksichtigung räumlich nichtlokaler Wechselwirkungsanteile im XC-Funktional HSE03 resultiert in etwas größeren magnetischen Momenten, die näher am experimentellen Befund liegen. Beim Vergleich mit gemessenen Werten ist zu beachten, dass diese stets auch das (in den Rechnungen nicht berücksichtigte) durch den Bahndrehimpuls der Elektronen verursachte magnetische Moment einschließen, welches insbesondere bei CoO einen signifikanten Beitrag zur Gesamtmagnetisierung liefert.

⁸ In der GW-Selbstenergie liefert der abgeschirmte Austausch den Hauptbeitrag zur Öffnung der Quasiteilchen-Bandlücke.

⁹ Einen weiteren Hinweis für den potentiellen Erfolg dieser Methode liefert die Tatsache, dass selbstkonsistente GW-Schemata vernünftige Werte für die Bandlücken von MnO und NiO prognostizieren [56].

ϵ_∞	GGA		HSE03		Experiment
	mik.	mak.	mik.	mak.	
MnO	8.6	8.4	4.1	4.0	4.95 [165]
FeO			4.5	4.4	
CoO			4.4	4.3	5.3 [166]
NiO	25.5	25.3	4.7	4.5	5.7 [166, 167]

Tab. 4.3: Elektronische statische dielektrische Konstante ϵ_∞ . Die angegebenen Werte wurden mit (mak.) und ohne (mik.) Berücksichtigung von Lokalfeldkorrekturen berechnet.

Dielektrische Konstanten und fundamentale Bandlücken

Die mittels des gKS-Schemas HSE03 bestimmten Bandlücken sind in Tab. 4.4 aufgelistet. Im Gegensatz zur GGA wird, in Übereinstimmung mit dem Experiment, auch für CoO und FeO isolierendes Verhalten vorhergesagt. Verglichen mit den GGA-Resultaten sind die mit Hilfe des HSE03-Funktionalen berechneten Bandlücken deutlich größer und liegen bereits in derselben Größenordnung wie die experimentell bestimmten Gaps.¹⁰ Somit kann die HSE03-Bandstruktur als vielversprechender Ausgangspunkt für die störungstheoretische Berechnung von Quasiteilchen-Korrekturen betrachtet werden.

Wesentlich für die Ausbildung von Quasiteilchen in einem Vielelektronen-System ist die Renormierung der Wechselwirkung durch die wellenvektor- und frequenzabhängige inverse dielektrische Funktion. Als Maß für die Stärke der Abschirmung des Coulomb-Potentials kann die mikroskopische statische elektronische dielektrische Konstante betrachtet werden. In Tab. 4.3 sind die mit dem GGA- und dem HSE03-Funktional in RPA berechneten Werte der dielektrischen Konstanten angegeben. Um den Vergleich mit experimentellen Daten zu ermöglichen, werden die durch Inversion der mikroskopischen dielektrischen Funktion und Anwendung der Adler-Wiser-Beziehung (2.58) bestimmten makroskopischen Konstanten, welche auch Lokalfeldeffekte berücksichtigen (siehe Kap. 2.3.4), ebenfalls aufgeführt. Generell ist zu beobachten, dass der Unterschied zwischen den mikroskopischen und makroskopischen Konstanten für die hier untersuchten Materialien sehr klein ist – ein Effekt, der sich bei der Berechnung des optischen Absorptionsspektrums bestätigt (siehe Ref. [207] und Abb. 5.3). Typischerweise stimmen die GGA-Konstanten in RPA für viele Halbleiter sehr gut mit den experimentellen Werten überein [54, 55], was im Wesentlichen auf eine Fehlerkompensation durch die gleichzeitige Vernachlässigung von Quasiteilchen-Korrekturen und exzitonischen Effekten zurückzuführen ist. Bei den hier untersuchten Materialien ist dies allerdings nicht der Fall: Infolge der extremen Unterschätzung der Bandlücken in der GGA liegen die Absorptionskanten bei viel zu niedrigen Energien, was zu große Werte für die dielektrischen Konstanten nach sich zieht. Besonders deutlich ist dies bei NiO zu beobachten. Im Vergleich zu den GGA-Resultaten sind die mit dem HSE03-Funktional berechneten dielektrischen Konstanten deutlich kleiner und stimmen gut mit dem Experiment überein, wobei sich, wie auch bei gewöhnlichen Halbleitern [55], eine leichte Tendenz zur Unterschätzung der gemessenen Werte offenbart.

¹⁰ Die erhaltenen Werte stimmen gut mit anderen Rechnungen [164] überein.

Gap	MnO		FeO		CoO		NiO	
	ind.	dir.	ind.	dir.	ind.	dir.	ind.	dir.
GGA	0.7	1.1		0.0		0.0	0.6	0.8
GGA+ G_0W_0	1.7	2.1					1.1	1.4
HSE03	2.6	3.2	2.1	2.2	3.2	4.0	4.1	4.5
HSE03+ G_0W_0	3.4	4.0	2.2	2.3	3.4	4.5	4.7	5.2
GGA+ $U+\Delta$	4.3	4.9	2.9	3.0	4.3	4.7	4.1	4.5
Exp. (Photoem.)	3.9 ± 0.4 [168]				2.5 ± 0.3 [169]		4.3 [170]	
Exp. (Leitf.)	3.8... 4.2 [171]				3.6 ± 0.5 [172]		3.7 [173]	
Exp. (opt. Abs.)	3.6... 3.8 [174]		2.4 [175]		2.8 [176]		3.7 [177]	
					5.43 [178]		3.87 [178]	

Tab. 4.4: Indirekte (ind.) und direkte (dir.) Bandlücken der Übergangsmetalloxide. Die experimentellen Werte entstammen Photoemissions- (Photoem.), Leitfähigkeits- (Leitf.) und optischen Absorptionsmessungen (opt. Abs.). Alle Werte sind in eV angegeben.

Die Berücksichtigung von Quasiteilchen-Korrekturen nach dem G_0W_0 -Ansatz aufbauend auf der HSE03-Bandstruktur führt zu einer weiteren Öffnung der Bandlücke (siehe Tab. 4.4). Im Prinzip sollten die so berechneten indirekten Gaps mit den aus kombinierten XPS+BIS-Messungen (XPS von *X-ray photoemission spectroscopy* und BIS von *bremssstrahlung-isochromat spectroscopy*) gewonnenen experimentellen Resultaten übereinstimmen. Die Ableitung von Gap-Werten aus den Photoemissionsintensitäten gestaltet sich jedoch bei den hier betrachteten Oxiden schwierig, da die Zustandsdichte oberhalb der Leitungsbandkante nur sehr langsam anwächst. Darüber hinaus können bei nichtmetallischen Proben infolge von Aufladungseffekten Probleme bei der relativen Ausrichtung der XPS- und BIS-Spektren auftreten. Der Vergleich von Quasiteilchen-Gaps mit den Ergebnissen optischer Absorptionsmessungen erfordert dagegen besondere Vorsicht bei der Interpretation der experimentellen Daten im Hinblick auf eventuelle verbotene Übergänge im Bereich der Absorptionskante [179] bzw. exzitonische Effekte.

Im Fall von MnO führen die Quasiteilchen-Korrekturen zu einer substantiellen Öffnung der Bandlücke um 0.8 eV, wodurch eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Photoemissions-, Leitfähigkeits- und optischen Absorptionsmessungen erzielt werden kann (siehe Tab. 4.4). Auch bei NiO haben die GW -Korrekturen einen signifikanten Einfluss auf die Bandlücke. Der hier berechnete Wert von 4.7 eV überschätzt das aus Photoemissionsdaten bestimmte Gap leicht.¹¹ Für FeO scheint bereits die selbstkonsistente Lösung der gKS-Gleichung mit dem HSE03-Funktional eine sehr gute Approximation für das Quasiteilchen-Gap zu liefern, da die GW -Korrekturen mit 0.1 eV bemerkenswert klein ausfallen. Leider steht zum Vergleich mit experimentellen Daten nur ein auf optischen Absorptionsmessungen basierender Wert der Bandlücke für die nichtstöchiometrische Wüstit-Struktur zur Verfügung. Nichtsdestotrotz stimmt dieser gut mit dem berechneten Gap überein. Einzig im Fall von CoO ergibt sich kein klares Bild, da hier die verfügbaren Messwerte über einen großen Energiebereich streuen.

¹¹ Faleev *et al.* [56] finden mit Hilfe der selbstkonsistenten QPSCGW-Methode (siehe Kap. 2.4.3) vergleichbare Werte für die Bandlücken von MnO (3.5 eV) und NiO (4.8 eV).

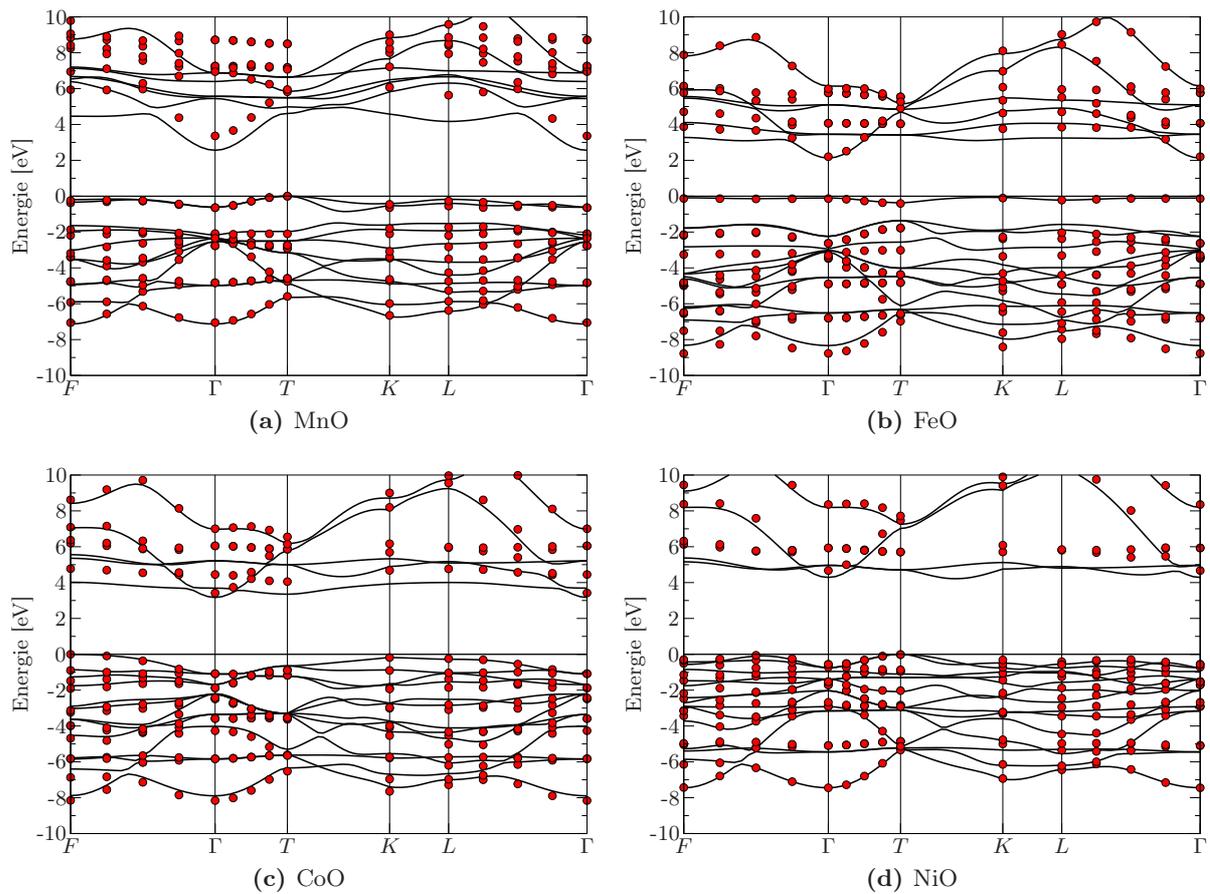


Abb. 4.2: Quasiteilchen-Bandstrukturen der Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO. Die roten Punkte zeigen die Quasiteilchen-Energien, welche mit Hilfe des G_0W_0 -Ansatzes aufbauend auf der HSE03-Bandstruktur (schwarze Linien) berechnet wurden. Als Nullpunkt der Energieskala dient jeweils das VBM. Die Nomenklatur der Hochsymmetriepunkte in der Brillouin-Zone folgt Ref. [151].

Quasiteilchen-Bandstrukturen

Abbildung 4.2 zeigt die gemäß dem HSE03- sowie dem HSE03+ G_0W_0 -Ansatz berechneten Bandstrukturen der untersuchten Übergangsmetalloxide. Alle vier Materialien sind indirekte Halbleiter. Das CBM befindet sich jeweils am Γ -Punkt und gehört zu einem relativ stark dispersiven Band, welches am Γ -Punkt s -symmetrisch ist. Es setzt sich aus Zuständen zusammen, die ihren Ursprung sowohl an den Übergangsmetallkationen als auch an den O-Atomen haben. Energetisch nur wenig oberhalb des CBMs liegen die nahezu dispersionslosen unbesetzten d -Zustände der Übergangsmetallatome. Die Position des VBMs variiert von Material zu Material: Bei MnO und NiO befindet es sich am T -Punkt, bei CoO dagegen am F -Punkt. Im Fall von FeO ist das oberste besetzte Band praktisch dispersionsfrei. Im Valenzbandbereich ist eine starke Hybridisierung der besetzten $3d$ -Zustände mit den dispersiven $2p$ -Bändern des Sauerstoffs zu beobachten. Insbesondere wird anhand der Bandstrukturen deutlich, dass eine Klassifikation als Mott-Hubbard- oder Ladungstransfer-Isolator zu kurz greift, da in allen Fällen sowohl d -artige als auch nicht d -artige Bänder in die Gap-Bildung involviert sind.

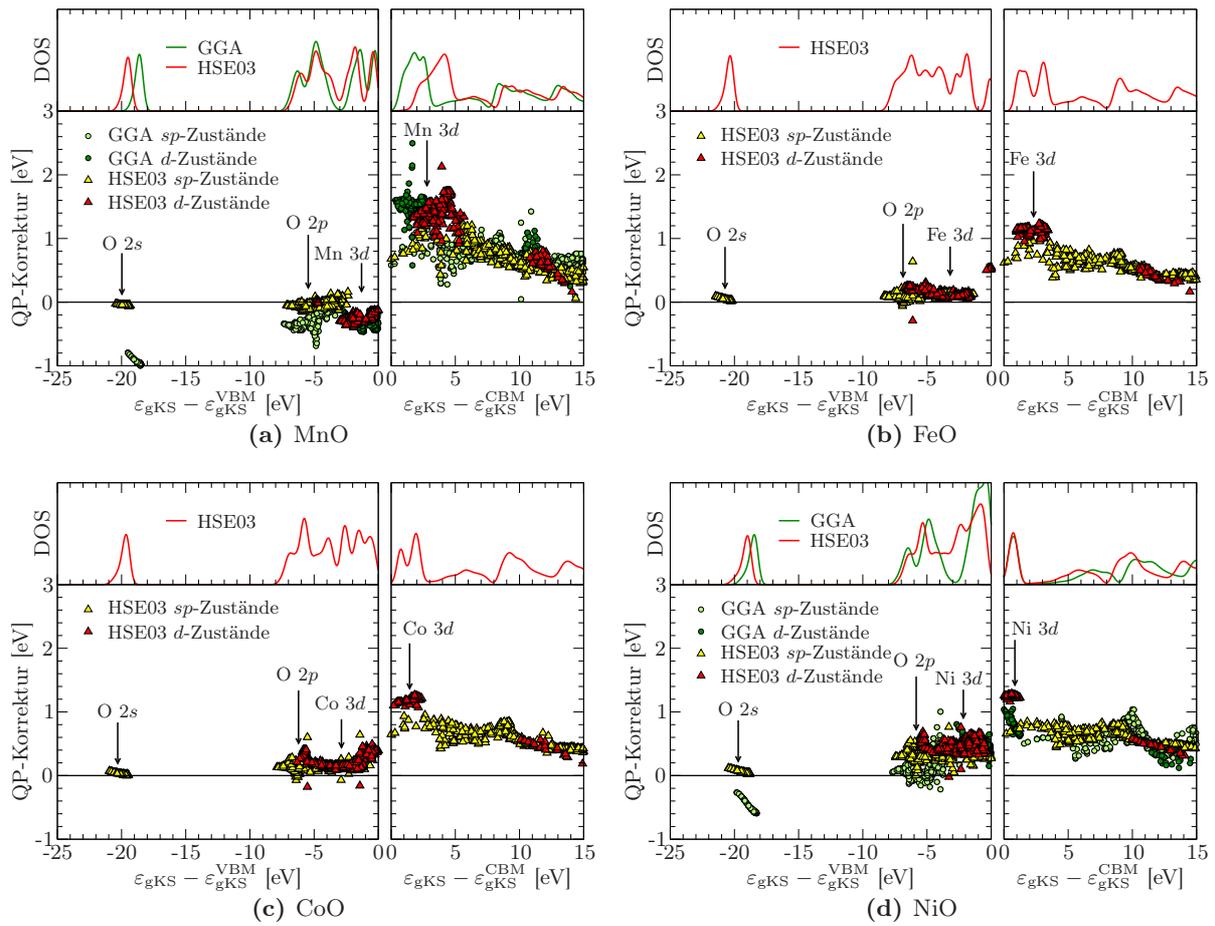


Abb. 4.3: Quasiteilchen-Korrekturen in der G_0W_0 -Näherung aufbauend auf den (g)KS-Eigenwerten in GGA und HSE03 für die Oxide MnO, FeO, CoO und NiO. Kreise symbolisieren die QP-Korrekturen in Bezug auf die GGA für Zustände mit mehr als 50 % sp -Anteil (hellgrün) bzw. überwiegendem d -Charakter (dunkelgrün). Dreiecke repräsentieren die Korrekturen basierend auf dem HSE03-Funktional für Zustände mit über 50 % d -Beiträgen (rot) bzw. dominierenden sp -Anteilen (gelb). Zur Orientierung sind in den oberen Bildteilen jeweils die mit Hilfe der genannten (g)KS-Schemata berechneten Zustandsdichten dargestellt. Die Abszissenwerte im Valenzbandbereich beziehen sich auf das VBM. Für den Leitungsbandbereich dient hingegen das CBM als Nullpunkt.

Quasiteilchen-Korrekturen

Um zu einem detaillierten Verständnis des Einflusses des Startpunkts der GW -Rechnung auf die Quasiteilchen-Bandstruktur zu gelangen, ist eine Analyse der Quasiteilchen-Korrekturen hilfreich. Dabei bietet es sich an, die stark lokalisierten d -artigen Zustände und die sp -Zustände getrennt voneinander zu betrachten.¹² In Abb. 4.3 sind die Quasiteilchen-Korrekturen für die vier Oxide und die beiden verwendeten GW -Startpunkte GGA und HSE03 dargestellt.

Dabei fällt zunächst ins Auge, dass die energetisch tief liegenden O $2s$ -Zustände bei Verwendung des GGA-Startpunkts durch die Quasiteilchen-Korrekturen um ca. 1 eV (MnO) bzw. 0.5 eV (NiO) zu niedrigeren Energien verschoben werden, während die GW -Korrekturen aufbauend auf einer HSE03-Rechnung bei allen vier TMOs fast verschwinden. Somit liegt die Schlussfolgerung nahe,

¹² Die Unterscheidung zwischen d -artigen und sp -Zuständen ist aufgrund der auftretenden Hybridisierungen nicht streng möglich. Für die nachfolgende Diskussion werden Zustände, deren Charakterprojektion mehr als 50 % d -Anteil liefert, als d -artig, alle anderen als sp -artig eingestuft.

dass der HSE03-Ansatz die stark gebundenen Zustände besser beschreibt.¹³ Im oberen Valenzbandbereich, der von O $2p$ -Zuständen und den besetzten d -Zuständen der Kationen dominiert wird, beobachtet man eine leichte Reduktion der Quasiteilchen-Korrekturen für den Startpunkt HSE03 im Vergleich zur GGA. Insgesamt ist festzuhalten, dass der Einfluss der GW -Korrekturen hier eher gering ausfällt. Im Leitungsbandbereich erfahren besonders die d -Zustände relativ große Verschiebungen zu höheren Energien, während der Einfluss der GW -Korrekturen auf die sp -Zustände geringer ist. Dies hat zur Folge, dass sich die Bandlücke durch die Berücksichtigung von Quasiteilchen-Korrekturen zwar nur wenig öffnet, jedoch signifikante Verschiebungen in der von d -Zuständen dominierten Zustandsdichte auftreten. Als Fazit bleibt zu konstatieren, dass die Quasiteilchen-Korrekturen der Übergangsmetalloxide im Vergleich zu sp -Halbleitern, bei denen sich die GW -Korrekturen oftmals mit Hilfe eines einfachen *scissors shifts* beschreiben lassen (siehe z.B. Ref. [96] und Abb. 3.2), eine komplexere Struktur aufweisen.

Photoemissionsspektren und Zustandsdichten

In Abb. 4.4 werden die Quasiteilchen-Zustandsdichten der Übergangsmetalloxide mit den experimentellen XPS- und BIS-Spektren verglichen. Zusätzlich sind jeweils die partiellen Zustandsdichten der d -Zustände gekennzeichnet. Da für die bei XPS-Experimenten verwendeten Photonenenergien die Photoionisationsquerschnitte der d -Zustände der Metallatome viel größer sind als die der O $2p$ -Orbitale, wird hauptsächlich die partielle Zustandsdichte Ersterer gemessen.

Im Fall von MnO stimmt die in HSE03+ G_0W_0 berechnete Zustandsdichte sehr gut mit den experimentellen Befunden überein. Insbesondere können der dominante Peak im XPS-Spektrum sowie die sich bei höheren Energien anschließende Schulter mit den besetzten t_{2g} - und e_g -Zuständen identifiziert werden. Die breite Struktur im BIS-Spektrum zwischen 6 und 9 eV ist auf die leeren d -Zustände mit t_{2g} - und e_g -Symmetrie zurückzuführen. Im Vergleich zu den HSE03+ G_0W_0 -Resultaten weist die GGA+ G_0W_0 -DOS eine vergleichbare Peak-Struktur auf, allerdings wird die Breite der Bandlücke deutlich unterschätzt.

Auch bei NiO reproduzieren die Quasiteilchen-Rechnungen die markante Doppel-Peak-Struktur des XPS-Spektrums, welche ebenfalls von den d -Zuständen der Kationen hervorgerufen wird. Der einzige Peak in den BIS-Daten wird von den unbesetzten e_g -Orbitalen der Ni-Atome verursacht. Während dessen energetische Position in GGA+ G_0W_0 stark unterschätzt wird, liegt er in der HSE03+ G_0W_0 -DOS im Vergleich zum Experiment ca. 1 eV zu hoch. Ein ähnliches Resultat erhalten auch Faleev *et al.* [56] mit ihrem selbstkonsistenten Ansatz. Eine mögliche Ursache für diese Abweichung könnte in der Vernachlässigung von Vertex-Korrekturen innerhalb der GWA bestehen [58].

Während die GGA bei der Vorhersage des Photoemissionsspektrums von CoO offensichtlich völlig versagt, stimmen die HSE03+ G_0W_0 -Resultate gut mit den nahezu strukturlosen XPS- und BIS-Daten überein. Die partielle Zustandsdichte der d -Zustände zeigt im Valenzbandbereich denselben Intensitätsabfall in Richtung kleinerer Energien wie das gemessene Spektrum. Die Position der breiten Struktur im Leitungsbandbereich kann wiederum den unbesetzten d -Zuständen

¹³ Ein ähnliches Verhalten wird auch für die stark gebundenen O $2s$ -Zustände in ZnO sowie die tief liegenden d -Zustände in InN beobachtet [55, 96].

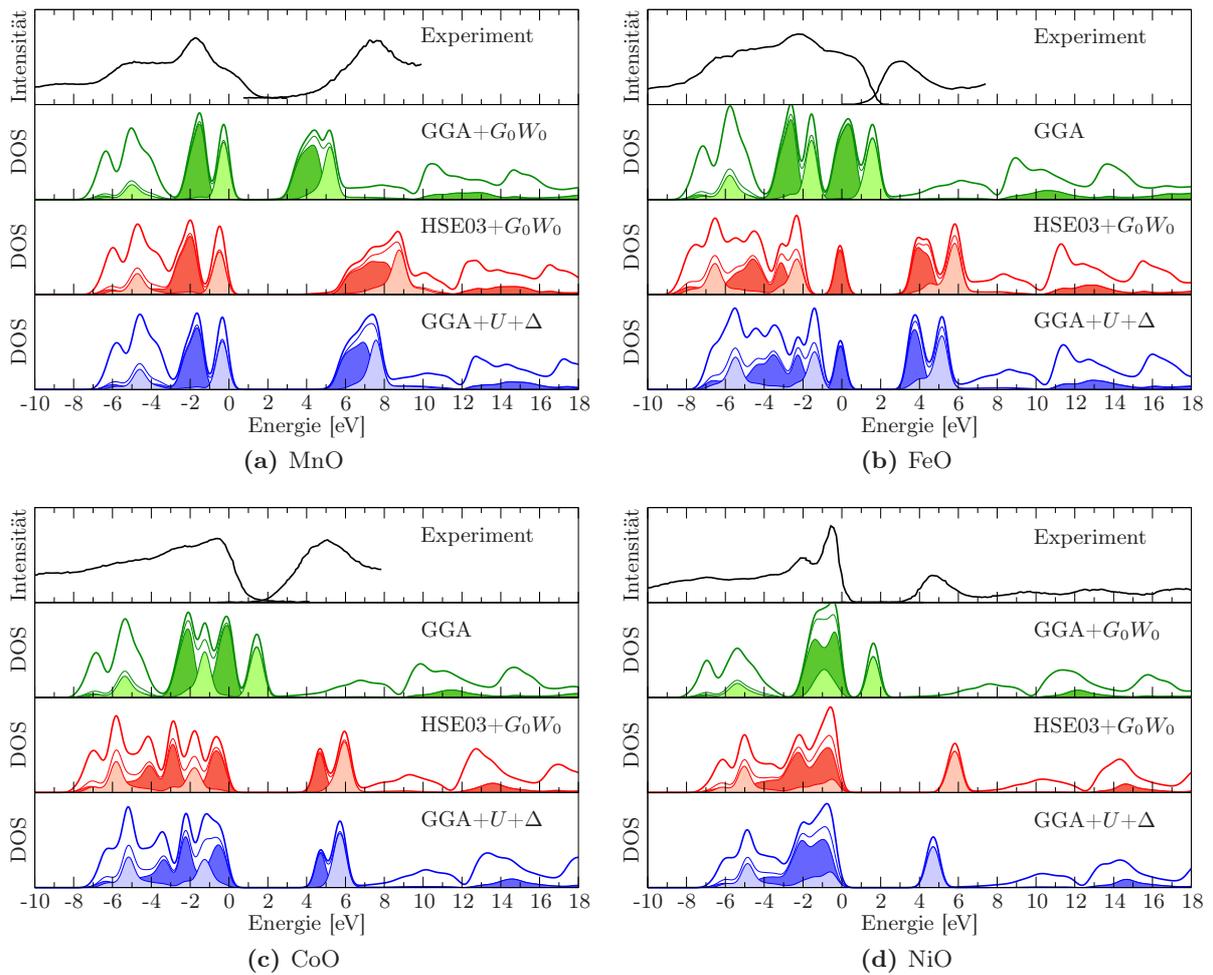


Abb. 4.4: Zustandsdichten von MnO, FeO, CoO und NiO berechnet in den Näherungen GGA(+ G_0W_0) (grün) und HSE03+ G_0W_0 (rot). Zum Vergleich sind in den oberen Teilen der Bilder die experimentellen XPS+BIS-Daten [168–170, 180] (ebenso wie die DOS in beliebigen Einheiten) dargestellt. Darüber hinaus werden jeweils die GGA+ U -Zustandsdichten einschließlich *scissors shift* Δ (blau) gezeigt (siehe Tab. 4.5 für die Werte von U und Δ). Die Beiträge der partiellen DOS der d -Zustände (dünne Linien) mit t_{2g} - (dunkel gefüllte Flächen) und e_g -Symmetrie (hell gefüllte Flächen) zu den Gesamtzustandsdichten (dicke Linien) sind besonders hervorgehoben. Zum besseren Vergleich mit dem Experiment wurden die berechneten DOS mit einer Gauß-Kurve der vollen Halbwertsbreite 0.6 eV gefaltet. Der Nullpunkt der Energieskala markiert das VBM.

zugeordnet werden. Van Elp *et al.* [169] bestimmen aus ihren (in Abb. 4.4(c) dargestellten) gemessenen Daten einen Wert von (2.5 ± 0.3) eV für die fundamentale Bandlücke, welcher deutlich geringer ist als das HSE03+ G_0W_0 -Gap (siehe Tab. 4.4). Allerdings unterliegen die gemessenen Kurven einer sehr großen experimentellen Verbreiterung (1.0 eV für die XPS und 0.8 eV für die BIS), sodass die Ableitung eines Zahlenwertes für die fundamentale Bandlücke aus diesen Daten mit erheblichen Unsicherheiten verbunden ist.

Auch bei FeO können die wesentlichen Strukturen des Röntgen-Photoemissionsspektrums anhand der HSE03+ G_0W_0 -DOS verstanden werden. Die Schulter an der Valenzbandoberkante wird durch den sehr flachen besetzten t_{2g} -Zustand des Minoritätsspinkanal hervorgerufen. Insgesamt weist das stark verbreiterte gemessene Spektrum einen nahezu plateau-artigen Verlauf auf, der darauf zurückzuführen ist, dass sich die d -Zustände fast gleichmäßig über den gesamten Valenzbandbe-

reich verteilen. Verglichen mit der berechneten DOS suggeriert das BIS-Spektrum ein deutlich geringeres Quasiteilchen-Gap. Leider leiten Zimmermann *et al.* [180] aus ihren Messergebnissen keinen Wert für die Bandlücke ab und kommentieren auch nicht die relative Ausrichtung ihrer XPS- und BIS-Daten. Das in HSE03+ G_0W_0 berechnete Gap stimmt jedoch sehr gut mit dem anhand optischer Absorptionmessungen ermittelten Wert (siehe Tab. 4.4) überein.

Ein wichtiger Punkt, der bei der Ableitung von Bandlücken aus den Photoemissionsspektren der Übergangsmetalloxide stets zu berücksichtigen ist, ist der sehr flache Anstieg der Zustandsdichte oberhalb des CBMs. Als Ursache hierfür ist die relativ starke Dispersion des s -artigen niedrigsten Leitungsbandes zu nennen, dessen Zustandsdichte im Vergleich zu den d -Bändern sehr gering ist. Die gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Quasiteilchen-Rechnungen und den experimentellen Spektren legt nahe, dass das Anregungsspektrum der Übergangsmetalloxide, wie eingangs des Kapitels erwähnt, durchaus mit Hilfe des Quasiteilchen-Konzepts interpretierbar ist. Die Übergangsmetalloxide können also nicht als stark korreliert bezeichnet werden, insofern man damit das Versagen des Quasiteilchen-Bildes meint.

4.2.2 Vergleich mit dem GGA+ U + Δ -Ansatz

Im folgenden Kapitel sollen die optischen Absorptionseigenschaften der Übergangsmetalloxide untersucht werden. Die dazu notwendige Berechnung des exzitonischen Hamilton-Operators (siehe Kap. 3) erfordert die Bestimmung der Quasiteilchen-Eigenwerte und -Wellenfunktionen für eine große Zahl symmetrie-inäquivalenter Zustände. Der mit der HSE03+ G_0W_0 -Methode verbundene hohe numerische Aufwand¹⁴ ist hierfür nicht durchzuhalten. Daraus erwächst die Notwendigkeit, nach Möglichkeiten zur Berechnung des Quasiteilchen-Spektrums zu suchen, die mit deutlich geringerem Rechenaufwand verbunden sind.

In Kap. 3.4.4 wurde für den sp -Isolator MgO gezeigt, dass eine GGA-Rechnung mit einem zusätzlichen *scissors shift* Δ die HSE03+ G_0W_0 -Energien sehr gut reproduzieren kann. Wie aus den vorangegangenen Abschnitten ersichtlich ist, trifft das für die Übergangsmetalloxide nicht mehr zu.¹⁵ Einen Ausweg aus diesem Dilemma bietet die LDA/GGA+ U -Methode (siehe Kap. 2.6.3). Sie skaliert numerisch genauso günstig wie die (semi)lokalen XC-Funktionale und berücksichtigt die starke intraatomare Wechselwirkung der lokalisierten d -Elektronen in Form des effektiven Parameters U . Der durch das U vermittelte Wechselwirkungsanteil zur verbesserten Beschreibung der lokalisierten Zustände besitzt die formale Gestalt eines nichtlokalen intraatomaren orbitalabhängigen abgeschirmten Austausch-Terms. Damit weist das GGA+ U -Funktional bzgl. der beschriebenen physikalischen Effekte eine gewisse Ähnlichkeit zum HSE03-Funktional auf, da auch bei Letzterem der kurzreichweitige abgeschirmte Austausch eine wichtige Rolle spielt.

¹⁴ Eine Ursache für den hohen numerischen Aufwand ist die Einbeziehung eines nichtlokalen Fock-Anteils in die selbstkonsistente Lösung der gKS-Gleichung bei Verwendung des HSE03-Funktional. Darüber hinaus erfordert die Berechnung der Abschirmfunktion für die GW -Korrekturen die Berücksichtigung einer großen Zahl unbesetzter Bänder.

¹⁵ Der GGA+ Δ -Ansatz versagt auch für Systeme mit vollständig besetzten d -Orbitalen wie InN [209], ZnO oder CdO [212, 214].

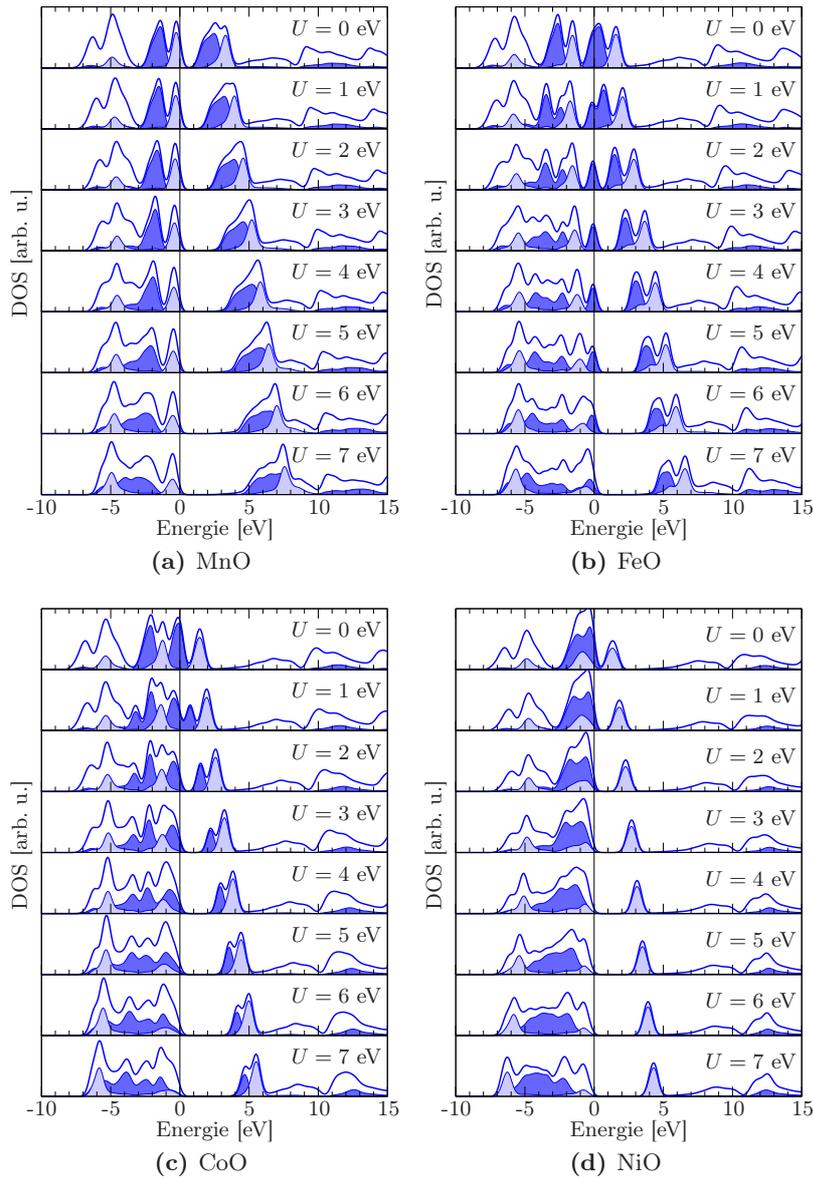


Abb. 4.5: Zustandsdichten der Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO berechnet nach dem GGA+ U -Schema mit verschiedenen Werten für $U = 0 \dots 7$ eV. Die Beiträge der t_{2g} - und e_g -Zustände sind durch dunkel bzw. hell gefüllte Flächen markiert. Alle Zustandsdichten wurden mit einer Gauß-Kurve der vollen Halbwertsbreite 0.6 eV gefaltet. Als Energienullpunkt dient das VBM.

Quasiteilchen-Energien

Das zentrale Problem der Methode besteht in der Wahl des Wechselwirkungsparameters. In Abb. 4.5 sind die Zustandsdichten der Übergangsmetalloxide für einen großen Wertebereich von $U = 0 \dots 7$ eV dargestellt. In Übereinstimmung mit den aus dem Hubbard-Modell resultierenden Erwartungen beobachtet man, dass sich mit zunehmendem U die besetzten d -Zustände zu niedrigeren, die unbesetzten dagegen zu höheren Energien verschieben. Für große Werte von U , wie sie häufig in der Literatur vorgeschlagen werden (siehe z.B. die Refn. [102, 156]), führt dies zu einer vollständigen Umordnung des elektronischen Anregungsspektrums: Die Valenzbandoberkante wird nicht länger durch die d -Zustände dominiert, sondern – in eindeutigen Widerspruch zu den experimentellen Befunden – überwiegend von den O $2p$ -Bändern gebildet.

Zudem sind auch für große U (zumindest bei MnO und NiO) die Bandlücken immer noch deutlich kleiner als die experimentellen Gaps. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das CBM, wie in

	MnO	FeO	CoO	NiO
U	2.0	3.0	3.0	3.0
Δ	3.0	1.5	2.5	2.0

Tab. 4.5: Intraatomarer Wechselwirkungsparameter U und *scissors shift* Δ in eV.

Abschnitt 4.2.1 gezeigt, von einem s -artigen Band gebildet wird, während die Zustände nahe der Valenzbandoberkante einen signifikanten p -Anteil enthalten. Diese nicht d -artigen Zustände werden jedoch nur indirekt über den Selbstkonsistenz-Zyklus von U beeinflusst und ändern deshalb ihre relative energetische Position im Vergleich zur reinen GGA-Zustandsdichte kaum.

Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit wird U derart gewählt, dass eine möglichst gute Übereinstimmung der HSE03+ G_0W_0 -Valenzband-Zustandsdichte mit der DOS der besetzten Bänder in GGA+ U erreicht wird (vgl. Abb. 4.5). Die so erhaltenen Werte für den intraatomaren Wechselwirkungsparameter sind in Tab. 4.5 aufgelistet.¹⁶ Darüber hinaus werden die unbesetzten Zustände durch einen *scissors shift* Δ – als einfachste Näherung der Quasiteilchen-Korrektur – verschoben, um auch die energetische Lage der Leitungsbänder der HSE03+ G_0W_0 -Rechnung möglichst genau wiederzugeben. Die Werte für Δ finden sich ebenfalls in Tab. 4.5. Anhand von Abb. 4.4 wird deutlich, dass mit Hilfe der hier geschilderten Prozedur durch die Einführung von lediglich zwei Parametern eine überraschend gute Übereinstimmung zwischen den Zustandsdichten in der HSE03+ G_0W_0 - und der GGA+ U + Δ -Näherung erreicht werden kann. Insbesondere die Position und das relative spektrale Gewicht der von den t_{2g} - und e_g -Zuständen verursachten dominanten Peaks in der DOS können mit dem GGA+ U + Δ -Ansatz gut reproduziert werden, wobei die Gesamtbreite des Valenzbandbereichs in der GGA+ U + Δ -Näherung etwas geringer ausfällt. Die größten Abweichungen zwischen den beiden Methoden ergeben sich für die fundamentale Bandlücke (siehe Tab. 4.4), da sich die relative energetische Lage des s - und der d -artigen Leitungsbänder in der GGA+ U + Δ - und der HSE03+ G_0W_0 -Rechnung unterscheidet. Für die Zustandsdichte selbst – wie auch für die Berechnung optischer Absorptionsspektren – ist dies jedoch von untergeordneter Bedeutung, da den mit dem s -artigen Band verbundenen Anregungen nur ein sehr geringes spektrales Gewicht zukommt.

Quasiteilchen-Wellenfunktionen

Als letzter Punkt verbleibt die Frage nach der adäquaten Beschreibung der Quasiteilchen-Wellenfunktionen mit Hilfe des GGA+ U -Ansatzes, da diese bei der Berechnung der optischen Absorptionseigenschaften in die Bestimmung der Matrixelemente des exzitonischen Hamilton-Operators einfließen (vgl. Gl. (3.3)). Generell erweist sich eine Evaluierung der Qualität der Einteilchen-Wellenfunktionen als schwierig, da diese selbst keine physikalischen Observablen darstellen. Hybertsen und Louie [5] untersuchten die GW -Quasiteilchen-Wellenfunktionen von Si an einigen Hochsymmetriepunkten der Brillouin-Zone und fanden für den Betrag des Überlapps mit den KS-Orbitalen in LDA einen Wert von mehr als 99.9 %. Diese Zahl wird häufig zitiert und als Rechtfertigung zur Verwendung der LDA-Wellenfunktionen bei der Berechnung der Wechselwir-

¹⁶ Die beschriebene Prozedur beschränkt die Genauigkeit von U auf ~ 1 eV.

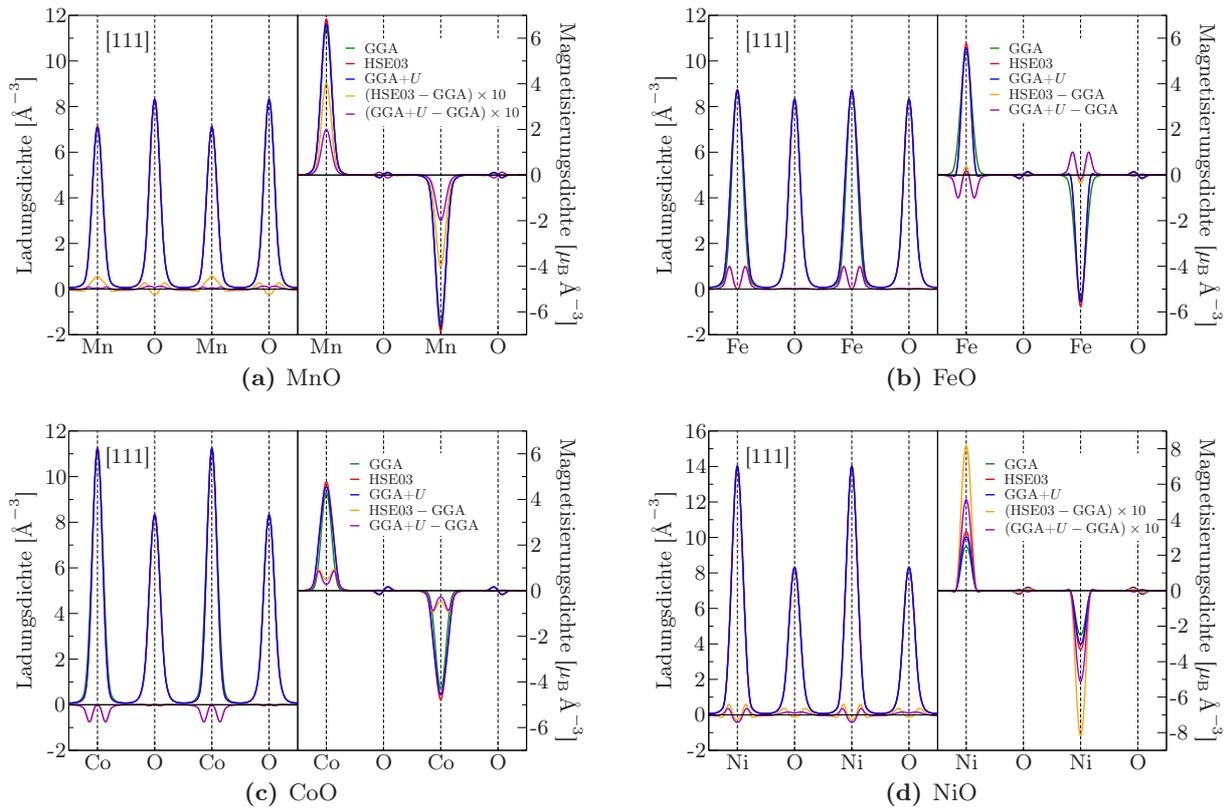


Abb. 4.6: Verlauf von Ladungs- und Magnetisierungsdichte entlang der kubischen [111]-Richtung für MnO, FeO, CoO und NiO. Aufgetragen sind jeweils die Resultate für die Funktionale GGA, HSE03 und GGA+ U (mit U gemäß Tab. 4.5) sowie die Differenzen der HSE03- und GGA+ U -Dichten zu den GGA-Dichten. Bei MnO und NiO wurden diese Differenzen zur besseren Darstellbarkeit um den Faktor zehn vergrößert.

kungsmatrixelemente in der BSE herangezogen.

Schon die Definition von Kriterien zur Bewertung der Güte der Gesamtheit der Wellenfunktionen ist schwierig. Letztendlich ist man auf den Vergleich von integralen Größen wie Ladungsdichten, magnetischen Momenten oder Absorptionsspektren mit experimentellen Ergebnissen angewiesen, um Indizien für die Qualität der Beschreibung der Wellenfunktionen zu finden. Daraus Rückschlüsse auf die Qualität einzelner Wellenfunktionen zu ziehen, ist praktisch unmöglich.¹⁷

Um einen globalen Eindruck von der räumlichen Verteilung der besetzten Zustände zu erhalten, sind in Abb. 4.6 die Ladungs- und Magnetisierungsdichten der Valenzelektronen entlang der [111]-Richtung der kubischen Elementarzelle mit Schnitt durch die Atompositionen aufgetragen.¹⁸ Im Fall von MnO und NiO sind die Ladungsdichten in GGA, HSE03 und GGA+ U praktisch nicht voneinander unterscheidbar. Auch die Magnetisierungsdichten sind nahezu gleich, wobei die Größe des atomaren magnetischen Moments der Kationen in der GGA etwas geringer ist als mit den anderen Methoden. Für CoO und FeO zeigt die GGA-Ladungsdichte dagegen deutliche Abweichungen von den mit dem HSE03- und dem GGA+ U -Ansatz berechneten Er-

¹⁷ Erschwerend kommt hinzu, dass sich bei der Verwendung unterschiedlicher Funktionale die Hybridisierungen der Zustände derart stark ändern können, dass mitunter nicht einmal eine Zuordnung der Eigenwerte möglich ist.

¹⁸ Genauer gesagt sind jeweils die Pseudoladungs- und Pseudomagnetisierungsdichten dargestellt.

gebnissen, welche nahezu deckungsgleich sind. Grund hierfür ist die inkorrekte Vorhersage eines metallischen Grundzustands in der GGA und die damit einhergehende veränderte Besetzung der Zustände. Die Funktionale HSE03 und GGA+ U führen darüber hinaus auch auf sehr ähnliche Magnetisierungsdichten, die sich wiederum deutlich von der GGA unterscheiden.

5 Optische Eigenschaften der Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO

If we knew what it was we were doing,
it would not be called research, would it?

Albert Einstein

Durch Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung können bereits seit mehreren Jahrzehnten mit Hilfe von parameterabhängigen Modellrechnungen [31, 35, 39] bzw. seit 1998 auch mit Hilfe von *ab-initio*-Simulationen [7–9] die optischen Eigenschaften von Festkörpern unter Berücksichtigung von exzitonischen und Quasiteilchen-Effekten bestimmt werden. Allerdings beschränkten sich diese Rechnungen bisher auf Systeme mit spingepaarten Elektronen. Isolatoren mit teilweise besetzten Bändern, welche eine inhärente Spinpolarisation und eine unterschiedliche Lokalisation von *up*- und *down*-Elektronen aufweisen, konnten nicht behandelt werden. Mit den in Kap. 3 vorgestellten Erweiterungen des theoretischen Formalismus auf Systeme mit kollinearere Spinpolarisation sind nun auch die optischen Absorptionseigenschaften nichtmetallischer magnetischer Festkörper einer Untersuchung mit den Methoden der Vielteilchen-Störungstheorie zugänglich.

Als prototypische Materialklasse für die magnetischen Isolatoren dienen die antiferromagnetischen Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO, deren elektronische Struktur im vorangegangenen Kapitel eingehend untersucht wurde. Im Folgenden werden die optischen Absorptionsspektren der genannten Oxide sowie die gebundenen Frenkel-artigen Exzitonen unterhalb der Absorptionskante berechnet und diskutiert.

5.1 Optische Absorptionsspektren

5.1.1 Dielektrische Funktion mit exzitonischen Effekten

In Abb. 5.1 sind die Imaginärteile der dielektrischen Funktionen der Übergangsmetalloxide aufgetragen, welche sowohl in der Näherung unabhängiger Quasiteilchen als auch durch Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung in der TDA mit Berücksichtigung von exzitonischen und Lokalfelddefekten berechnet wurden. Sämtliche Spektren wurden mit Hilfe der Zeitentwicklungsmethode basierend auf den Elektronenstrukturen in der GGA+ U + Δ -Näherung (siehe Kap. 4.2.2) bestimmt. Soweit nicht anders vermerkt, wird die Elektron-Loch-Abschirmung durch die dielektrische Modellfunktion (A.35) beschrieben, wobei jeweils die experimentellen Werte für ϵ_∞ angenommen werden, welche Tab. 4.3 zu entnehmen sind.¹ Die verwendeten Konvergenzparameter werden in

¹ Für FeO existiert lediglich ein experimenteller Referenzwert von $\epsilon_\infty = 11.1$, welcher am nichtstöchiometrischen System Fe_xO [184] gemessen wurde. Dieser weicht deutlich vom chemischen Trend ab, welcher aus Tab.

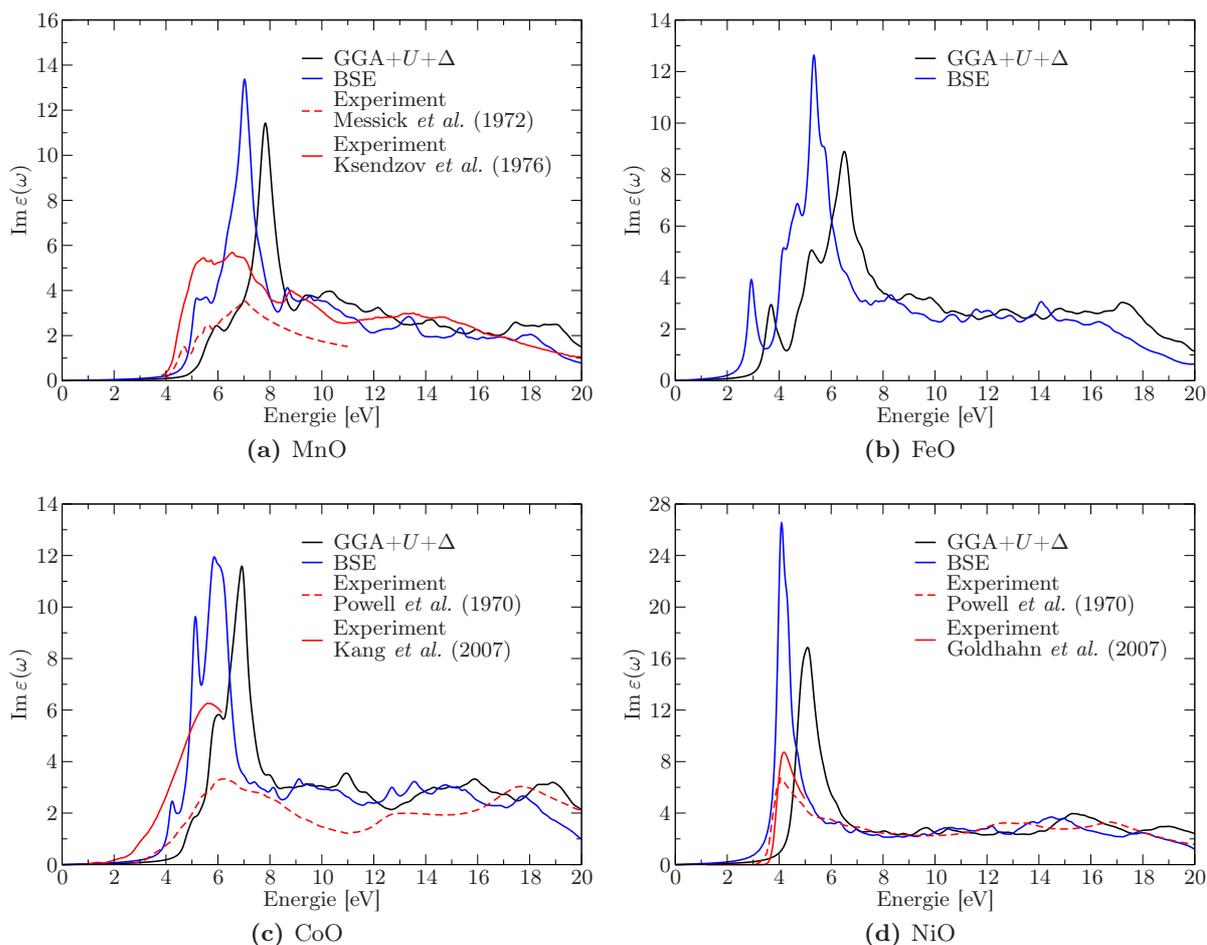


Abb. 5.1: Imaginärteile der dielektrischen Funktionen $\varepsilon(\omega)$ der Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO. Gezeigt sind die RPA-Spektren basierend auf der GGA+ $U+\Delta$ -Bandstruktur (schwarz) sowie die BSE-Spektren unter Einschluss von exzitonischen und Lokalfeldefekten (blau). Die Verbreiterung der berechneten Spektren beträgt $\gamma = 0.15$ eV. Die experimentellen Spektren (rote durchgezogene und gestrichelte Linien) sind den Refn. [177, 178, 181–183] entnommen.

Anhang A.3.2 näher spezifiziert.

Generell findet man für spinpolarisierte Systeme dieselben Effekte, welche auch bei nichtmagnetischen Materialien beobachtet werden: Infolge der Attraktivität der Elektron-Loch-Wechselwirkung kommt es zu einer Rotverschiebung des gesamten Absorptionsspektrums im Vergleich zum RPA-Resultat.² Darüber hinaus wird spektrales Gewicht zu niedrigeren Energien umverteilt. Diese Effekte sind für alle hier untersuchten Materialien deutlich erkennbar. Besonders die starke Rotverschiebung der dominanten Peaks in den Absorptionsspektren um ~ 1 eV ist auffällig. Alle vier Oxide zeichnen sich durch einen weitestgehend plateau-artigen Verlauf des Imaginärteils der dielektrischen Funktion aus. Lediglich im niederenergetischen Bereich treten markante Absorpti-

4.3 sowohl für die berechneten als auch die gemessenen dielektrischen Konstanten der Übergangsmetalloxide ersichtlich wird. Unter der Annahme, dass diese Abweichung auf die nichtstöchiometrische Zusammensetzung des Materials zurückzuführen ist, wird für die Berechnung der Spektren stattdessen ein Wert von $\varepsilon_\infty = 5.0$ angesetzt.

² Der Begriff RPA-Spektrum wird hier und im Folgenden mit dem Spektrum unabhängiger Quasiteilchen nach dem GGA+ $U+\Delta$ -Ansatz (inklusive *scissors shift*) gleichgesetzt.

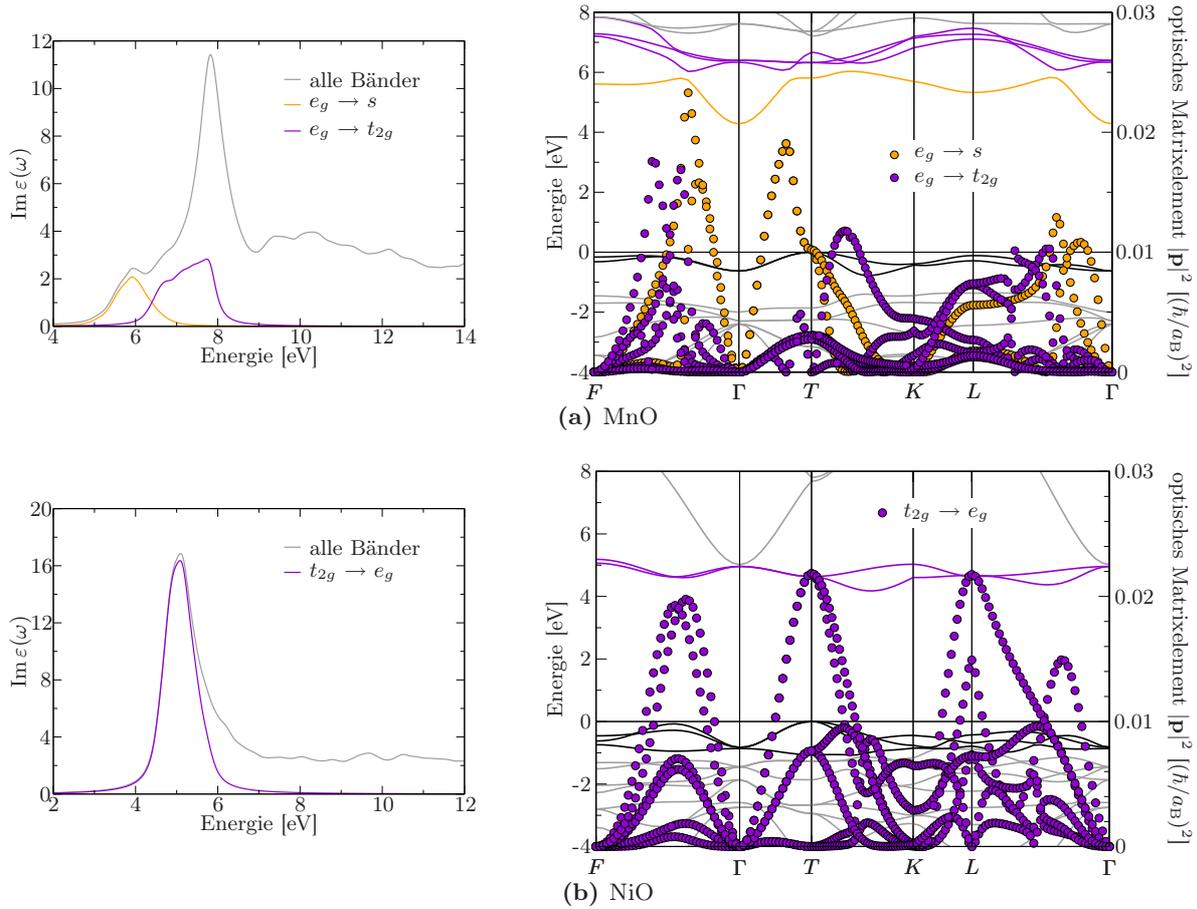


Abb. 5.2: Beiträge optisch „verbotener“ Übergänge zum niederenergetischen Teil der Absorptionsspektren von MnO und NiO. In den linken Bildhälften sind jeweils die RPA-Spektren mit einer Verbreiterung von $\gamma = 0.15$ eV dargestellt (grau). Für MnO sind die Beiträge zur optischen Absorption, die aus Übergängen von den an Γ e_g -symmetrischen Valenzbändern (in der Bandstruktur schwarz markiert) in das s -artige Leitungsband (orange) und die t_{2g} -symmetrischen Leitungsbander (violett) resultieren, besonders gekennzeichnet. Analoges gilt im Fall von NiO für die Übergänge aus den t_{2g} -symmetrischen Valenzbändern (in der Bandstruktur schwarz) in die e_g -Leitungsbander (violett). In die Bandstrukturen in den rechten Bildhälften sind zusätzlich die Betragsquadrate der zu diesen Übergängen gehörigen optischen Matrixelemente $|\mathbf{p}|^2$ (orange / violette Punkte) eingezeichnet.

onsmaxima auf, für welche zu wesentlichen Teilen die partiell besetzten d -Zustände verantwortlich sind. Das relative spektrale Gewicht dieser Peaks wird durch die Berücksichtigung exzitonicer Effekte deutlich erhöht. Vergleiche mit experimentellen Daten erweisen sich als schwierig, da die verfügbaren gemessenen Spektren insbesondere hinsichtlich der Oszillatorstärken teilweise um einen Faktor zwei voneinander abweichen (siehe Abb. 5.1). Überwiegende Einigkeit besteht jedoch von experimenteller Seite her hinsichtlich der charakteristischen Peak-Positionen. Diese können mit Hilfe der durch Lösung der BSE ermittelten Spektren gut reproduziert werden. Gleiches gilt für den allgemeinen Verlauf der dielektrischen Funktionen sowie die Höhe der Plateaus bei größeren Absorptionsfrequenzen.

Aus Platzgründen wird die nachfolgende detaillierte Diskussion der Spektren nur für die beiden prominentesten Vertreter der Reihe der antiferromagnetischen Übergangsmetalloxide, MnO und NiO, geführt. Da die untersuchten Effekte bei CoO und FeO in sehr ähnlicher Form auftreten, stellt dies jedoch keine prinzipielle Einschränkung dar.

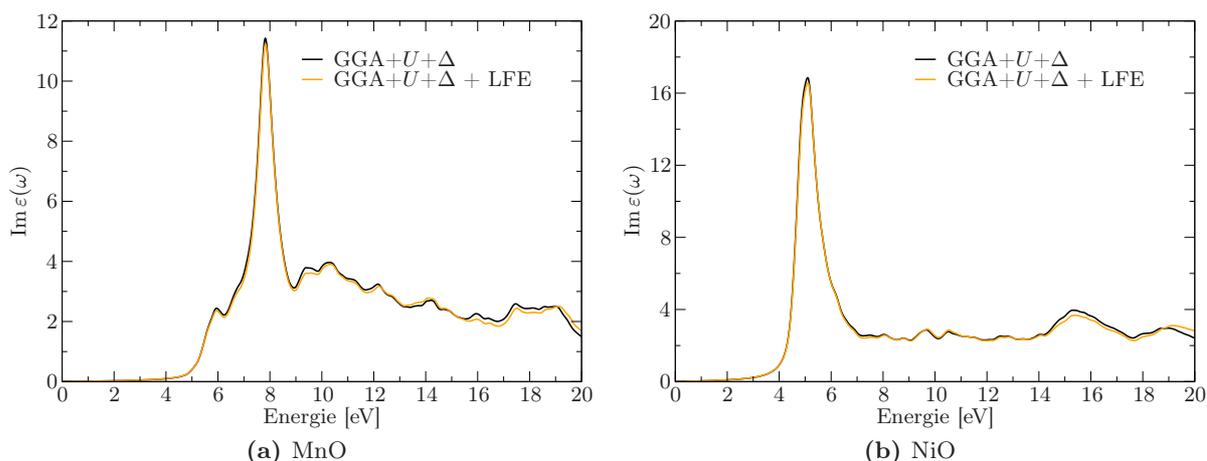


Abb. 5.3: Einfluss der Lokalfeldefekte (LFE) auf die Imaginärteile der dielektrischen Funktionen von MnO und NiO. Orange (mit LFE) ist die makroskopische, schwarz die mikroskopische dielektrische Funktion dargestellt. Beide wurden basierend auf der GGA+ $U+\Delta$ -Bandstruktur in RPA berechnet. Die Verbreiterung der Spektren beträgt $\gamma = 0.15$ eV.

5.1.2 Beitragende Übergänge und Auswahlregeln

Abbildung 5.2 zeigt, dass wesentliche Beiträge zum niederenergetischen Bereich des Absorptionsspektrums – sowie bei NiO obendrein der einzige markante Peak im gesamten Imaginärteil der dielektrischen Funktion – fast ausschließlich auf Übergänge zwischen am Γ -Punkt d -symmetrischen Bändern bzw. zwischen s - und d -symmetrischen Bändern zurückzuführen sind. Dies erscheint zunächst verwunderlich, da solche Übergänge aufgrund der Orbitalauswahlregel $\Delta l = \pm 1$ optisch verboten sein sollten. Zwar sind die entsprechenden Anregungen, wie das Auftragen der optischen Übergangsmatrixelemente über der Bandstruktur in Abb. 5.2 offenbart, tatsächlich am Hochsymmetriepunkt Γ dipol-verboten. Abseits vom Γ -Punkt sind sie jedoch dipol-erlaubt, wenn auch die Oszillatorstärken gemessen an den Übergangsmatrixelementen gewöhnlicher sp -Übergänge immer noch vergleichsweise schwach sind (siehe z.B. Ref. [211]). Aufgrund der hohen kombinierten Zustandsdichte der beteiligten Bänder bilden sich dennoch signifikante Peaks im Absorptionsspektrum aus.

5.1.3 Lokalfeldefekte

In Abbildung 5.3 sind die Imaginärteile der mikroskopischen und makroskopischen dielektrischen Funktionen von MnO und NiO in der RPA aufgetragen. Die makroskopischen Funktionen wurden durch Lösung des Eigenwertproblems des exzitonischen Hamilton-Operators unter Vernachlässigung der Matrixelemente des abgeschirmten Coulomb-Potentials W mittels der Zeitentwicklungsmethode [115] bestimmt. Es zeigt sich, dass der Einfluss der Lokalfeldefekte für MnO und NiO (wie auch für die hier nicht dargestellten Materialien CoO und FeO) verschwindend gering ist. Diese Beobachtung ist konsistent mit den geringen Unterschieden, die für die mikroskopischen und makroskopischen statischen elektronischen dielektrischen Konstanten gefunden werden (vgl. Tab. 4.3). Es ist in Anbetracht der starken Ionizität der Übergangsmetalloxide und der damit verbundenen sehr inhomogenen Ladungsdichteverteilung zunächst etwas überraschend, dass die

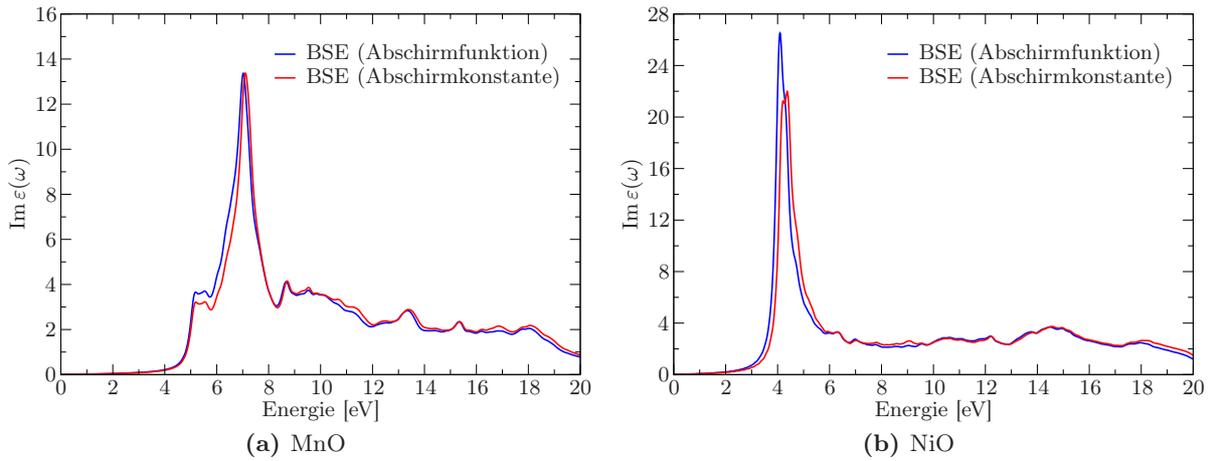


Abb. 5.4: Einfluss der Beschreibung der Abschirmung des Coulomb-Potentials in der BSE auf die optischen Absorptionsspektren von MnO und NiO. Die blauen Kurven wurden unter Verwendung der dichte- und wellenvektorabhängigen Abschirmfunktion nach Bechstedt *et al.* [133] berechnet. Für die rot dargestellten Spektren wurde die Abschirmung lediglich durch eine Konstante modelliert. Die Verbreiterung der Spektren beträgt $\gamma = 0.15$ eV.

Einflüsse der Lokalfeldeffekte nicht größer ausfallen. Allerdings weisen die TMOs insgesamt eine niedrige Polarisierbarkeit auf, wodurch es plausibel erscheint, dass auch die Lokalfeldkorrekturen klein sind.

5.1.4 Beschreibung der Abschirmung

Im Prinzip müsste zur Beschreibung der Abschirmung des Coulomb-Potentials in der statischen Näherung die volle statische mikroskopische dielektrische Funktion $\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, 0)$ verwendet werden. Aufgrund des hohen numerischen Aufwands, welcher mit der Berechnung dieser Größe verbunden ist, werden in die hier durchgeführten Simulationen stets nur die Diagonalelemente $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$ einbezogen. Die \mathbf{q} -Abhängigkeit der dielektrischen Funktion wird mit Hilfe des Modells nach Bechstedt *et al.* [133] beschrieben (siehe auch Gl. (A.35)).³ Um die Abhängigkeit der berechneten Spektren von der Wahl der Abschirmfunktion zu bewerten, wurde die optische Absorption darüber hinaus mit Hilfe einer konstanten Abschirmung ermittelt (siehe Abb. 5.4).⁴ Für beide Modelle der Abschirmung zeigen sich nur geringe Unterschiede in den Absorptionsspektren. Dies legt nahe, dass zumindest im Interband-Bereich der optischen Absorption die Terme mit großen \mathbf{q} -Vektoren keine bedeutende Rolle bei der Abschirmung der Wechselwirkung spielen.

5.1.5 Tamm-Dancoff-Approximation

Zum Abschluss soll noch die Gültigkeit der Tamm-Dancoff-Näherung für die hier erstmals untersuchte Materialklasse der magnetischen Isolatoren untersucht werden. Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion wird die in Kap. 3.3.1 dargestellte Verallgemeinerung der Zeitentwicklungsmethode angewandt. Wie Abb. 5.5 zeigt, reihen sich die Übergangsmetalloxide nahtlos in

³ Ein Vergleich der funktionalen Abhängigkeit der mit Hilfe des HSE03-Funktionalen berechneten dielektrischen Funktion von NiO mit dem Fit durch das genannte Modell ist in Abb. 5.9 dargestellt.

⁴ Die dabei verwendete Konstante ε_∞ ist dieselbe, welche auch in der Modellfunktion zum Einsatz kommt.

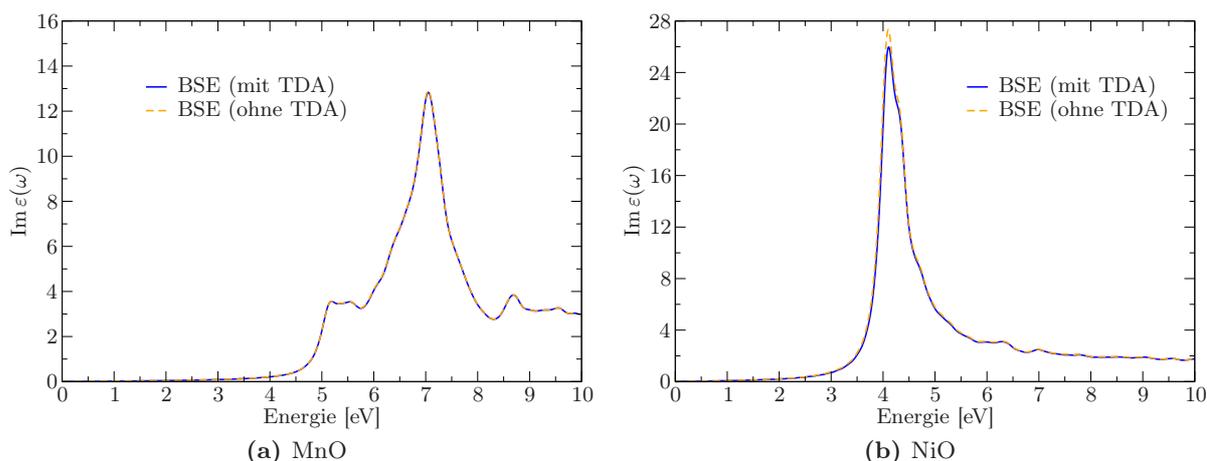


Abb. 5.5: Durch Lösung der BSE bestimmte Imaginärteile der dielektrischen Funktionen von MnO und NiO mit (blau) und ohne (orange gestrichelt) Verwendung der Tamm-Dancoff-Approximation (TDA). Die hier dargestellten dielektrischen Funktionen wurden aufgrund des bei Berücksichtigung der Kopplungsterme erhöhten Speicherbedarfs mit einem reduzierten Cutoff von $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} = 10$ eV berechnet. Die Verbreiterung der Spektren beträgt $\gamma = 0.15$ eV.

die große Klasse der Materialien ein, für die der Einfluss der nichthermiteschen Kopplungsterme auf das optische Spektrum vernachlässigbar klein ist.⁵ Dieser Effekt ist für den Interband-Bereich nicht unerwartet, da hier die resonanten und antiresonanten Übergänge energetisch weit auseinander liegen. Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass die Kopplungsterme stets dann klein sind, wenn exzitonische und plasmonische Anregungen energetisch wohlsepariert sind [124].

5.2 Gebundene Zustände

Das augenfälligste Merkmal der elektronischen Struktur der hier untersuchten Übergangsmetalloxide sind die den Magnetismus hervorrufenden teilbesetzten d -Zustände, welche jeweils stark an ihrem Ursprungsatom lokalisiert sind. In allen vier Oxiden ist der Majoritätsspinkanal voll besetzt. Bei FeO, CoO und NiO befinden sich zusätzlich ein, zwei bzw. drei Elektronen in den t_{2g} -Zuständen des Minoritätsspinkanals, während die e_g -Orbitale der Minoritätsspinrichtung in allen vier Materialien unbesetzt sind. Aufgrund der geringen Dispersion der d -Bänder und der starken intraatomaren Coulomb-Wechselwirkung ist mit der Ausbildung von Frenkel-Exzitonen zu rechnen, welche um die Übergangsmetallionen lokalisiert sind. Da es sich hierbei im Wesentlichen um intraatomare d - d -Anregungen handelt, sind die zugeordneten Exzitonen dunkel und allenfalls mit sehr geringen Oszillatorstärken im Absorptionsspektrum detektierbar.

5.2.1 Dunkle Exzitonen

Die detaillierte Untersuchung der gebundenen exzitonischen Zustände wird hier am Beispiel von NiO durchgeführt. Für NiO findet man zwölf gebundene Exzitonen, welche aus den Übergängen

⁵ Die TDA erweist sich für alle bisher untersuchten Volumenhalbleiter als sehr gute Näherung. Lediglich bei organischen Molekülen sind nennenswerte Einflüsse der Kopplungsterme bekannt (vgl. die in Abschnitt 3.1.4 zitierten Referenzen).

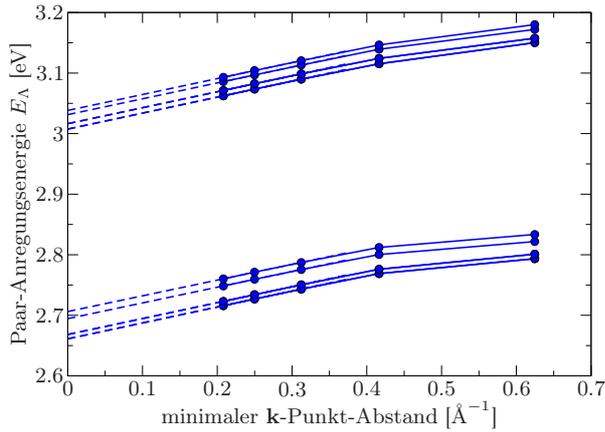


Abb. 5.6: Konvergenz der Paar-Anregungsenergien E_λ der zwölf gebundenen Exzitonen in NiO mit dem \mathbf{k} -Punkt-Satz. Die Eigenwerte wurden für eine Cutoff-Energie von $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} = 10$ eV berechnet. Die Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung wurde mittels einer dielektrischen Konstanten von $\epsilon_\infty = 5.7$ beschrieben. Die gestrichelten Linien zeigen die Extrapolation der Paar-Anregungsenergien auf verschwindenden \mathbf{k} -Punkt-Abstand.

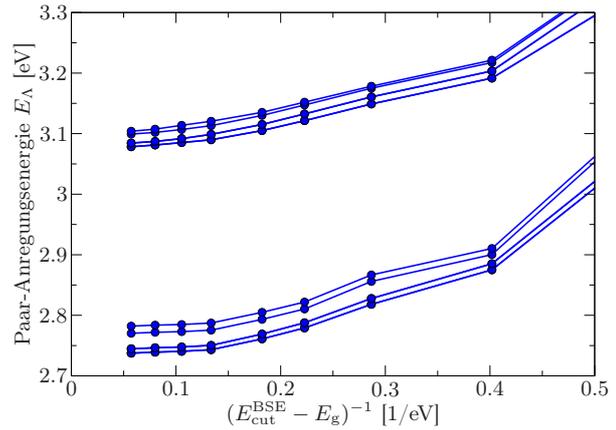


Abb. 5.7: Konvergenz der Paar-Anregungsenergien E_λ der zwölf gebundenen Exzitonen in NiO mit der Cutoff-Energie $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}}$ des exzitonenischen Hamilton-Operators. Die Brillouin-Zone wurde hierbei mit einem Satz von $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten abgetastet. Die Abschirmung des Coulomb-Potentials wurde mit Hilfe einer dielektrischen Konstanten von $\epsilon_\infty = 5.7$ modelliert. Das Gap der zugrunde liegenden GGA+ U -Rechnung beträgt $E_g = 2.5$ eV.

von den drei t_{2g} - in die zwei e_g -Zustände des Minoritätsspinkanal an den zwei Kationen der magnetischen Elementarzelle resultieren. Bei MnO treten keine Frenkel-artigen Exzitonen auf, da alle mit intraatomaren d - d -Anregungen verbundenen optischen Übergänge infolge der Auswahlregel für den Einteilchen-Spin dipol-verboden sind.⁶ Da die d - d -Anregungen auch in den anderen Oxiden aufgrund der Orbitalauswahlregel verschwindende Oszillatorstärke besitzen, führt eine Berechnung des Absorptionsspektrums mit Hilfe der Zeitentwicklungsmethode nicht zum Ziel. Stattdessen kommt die iterative Diagonalisierung (vgl. Ref. [209] bzw. Kap. 3.3.2) zum Einsatz. Diese hat überdies den Vorteil, dass sie direkten Zugriff auf die Eigenwerte und damit die Anregungsenergien bietet.

Konvergenz der Paar-Anregungsenergien

In den Abbn. 5.6 bzw. 5.7 ist die Konvergenz der exzitonenischen Eigenwerte mit dem verwendeten \mathbf{k} -Punkt-Satz sowie der BSE-Cutoff-Energie dargestellt. Im Gegensatz zu Wannier-Mott-artigen Paar-Anregungen (siehe Kap. 3.4.4) konstituieren sich Frenkel-Exzitonen aus Übergängen, welche sich über die gesamte Brillouin-Zone verteilen. Infolgedessen reichen bei Letzteren deutlich kleinere \mathbf{k} -Punkt-Sätze aus, um in den Bereich linearer Konvergenz der Paar-Anregungsenergien mit der Zahl der verwendeten Sampling-Punkte entlang eines reziproken Gittervektors vorzudringen (vgl. dazu die Abbn. 5.6 und 3.3). Aus der Extrapolation der Eigenwerte auf verschwindenden \mathbf{k} -Punkt-Abstand folgt, dass der vom Sampling der Brillouin-Zone induzierte Fehler für die Paar-Anregungsenergien bei der Verwendung von $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten ≤ 0.1 eV ist. Für die Konver-

⁶ Wie bereits eingangs erwähnt, sind im Fall von MnO die d -Orbitale des Majoritätsspinkanal vollständig gefüllt, während die des Minoritätsspinkanal allesamt unbesetzt sind. Aufgrund dessen gibt es keine spin-erlaubten intraatomaren Einteilchen-Anregungen, die zur Ausbildung eines Exzitons beitragen.

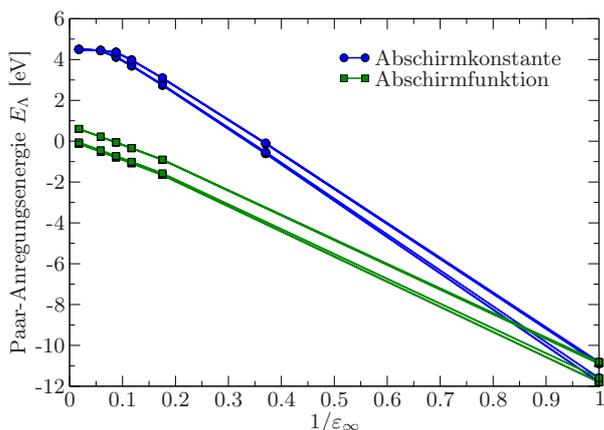


Abb. 5.8: Abhängigkeit der Paar-Anregungsenergien E_A der zwölf gebundenen Exzitonen in NiO von der dielektrischen Konstante. Gezeigt sind die Eigenwerte, welche mit einer einfachen Abschirmkonstante ϵ_∞ (blau) sowie der Modellfunktion (A.35) (grün) ermittelt wurden. Für alle Rechnungen wurden eine Cutoff-Energie von 20 eV sowie ein Satz von $8 \times 8 \times 8$ regulären \mathbf{k} -Punkten benutzt.

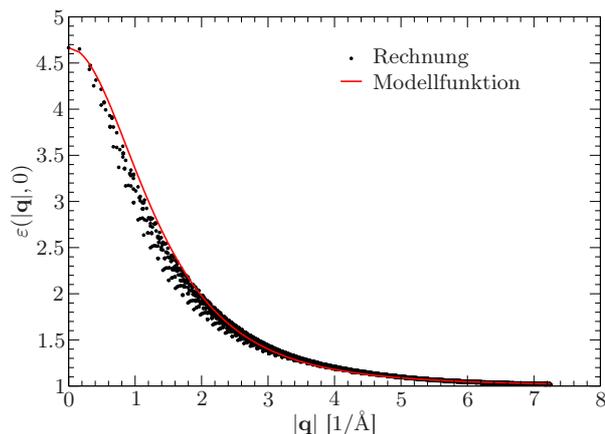


Abb. 5.9: Vergleich der aufbauend auf der HSE03-Bandstruktur in RPA bestimmten mikroskopischen statischen dielektrischen Funktion $\epsilon(|\mathbf{q}|, 0)$ (schwarze Punkte) mit der dielektrischen Modellfunktion gemäß Gl. (A.35) (rote Linie) für NiO. Abweichend von der sonst verwendeten Notation ist $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ hier nicht auf die Brillouin-Zone beschränkt.

genz mit der Cutoff-Energie setzt bei $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} > 10$ eV eine Sättigung ein.⁷ Allen nachfolgenden Rechnungen liegt, soweit nicht explizit anders vermerkt, ein Satz von $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten sowie ein Cutoff von $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} = 20$ eV zugrunde.

Einfluss der Abschirmfunktion

Als gleichermaßen überraschend und problematisch erweist sich die Tatsache, dass die Wahl der Abschirmfunktion einen großen Einfluss auf die Bindungsenergien der Frenkel-Exzitonen hat. In Abb. 5.8 sind die Paar-Anregungsenergien der gebundenen Zustände in NiO sowohl für die Modellierung der Abschirmung mittels der dielektrischen Funktion (A.35) als auch für eine konstante Abschirmung über der verwendeten dielektrischen Konstante ϵ_∞ aufgetragen. Im Fall der dielektrischen Modellfunktion, welche eigentlich die statische Abschirmung in RPA sehr gut beschreibt (siehe Abb. 5.9), beobachtet man, dass sie für realistische Werte von ϵ_∞ exzitonische Bindungsenergien liefert, welche die Größe des fundamentalen Gaps erreichen oder gar überschreiten, was als unphysikalisch zu betrachten ist (vgl. dazu die Bemerkungen in Kap. 3.1.2). Andererseits führt die simplere Annahme einer konstanten Abschirmung auf eine vernünftige Größenordnung für die Bindungsenergien der Frenkel-artigen Exzitonen.

Als eine mögliche Ursache hierfür kommt die Vernachlässigung der Nichtdiagonalelemente der Abschirmung in Betracht. Da sich jedoch bei allen bisherigen Berechnungen von optischen Absorptionsspektren und insbesondere auch bei Materialien, in denen lokalisierte d -Zustände eine wichtige Rolle spielen (siehe z.B. Ref. [214]), keine signifikanten Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment feststellen lassen, liegt die Vermutung nahe, dass dies nicht der entscheidende

⁷ Ein qualitativ analoges Verhalten wird auch bei den Wannier-Mott-artigen Exzitonen in realen Festkörpern beobachtet (siehe Ref. [209]).

Einfluss ist. Die Tatsache, dass auch bei der Wahl einer sehr großen dielektrischen Konstanten in der Modellfunktion (bis $\varepsilon_\infty = 57$) weiterhin unphysikalisch große Bindungsenergien auftreten, könnte darauf hindeuten, dass die Modellfunktion den Verlauf der wahren statischen Abschirmung, insbesondere aufgrund der vernachlässigten Richtungsabhängigkeit von \mathbf{q} , nicht hinreichend genau wiedergibt. Der Vergleich der Modellfunktion mit der in RPA mit dem HSE03-Funktional berechneten statischen dielektrischen Funktion in Abb. 5.9 lässt auch diese Hypothese unwahrscheinlich erscheinen.⁸

Es stellt sich deshalb die Frage, ob die Frenkel-Exzitonen aufgrund ihrer großen Bindungsenergie mit Hilfe der statischen Elektron-Loch-Wechselwirkung hinreichend gut beschrieben werden. Berücksichtigt man im Kern der BSE auch die Dynamik des abgeschirmten Coulomb-Potentials, so findet man, dass eigentlich die dielektrische Funktion an der Frequenz, welche der Bindungsenergie des Exzitons entspricht, für die Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung zu verwenden ist [69]. Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\mathbf{q} = 0, \omega)$ ist jedoch im Fall der antiferromagnetischen Übergangsmetalloxide und insbesondere bei NiO an der Energie $\hbar\omega = E_g - E_\Lambda$ deutlich größer als diejenige bei $\omega = 0$, da die Exzitonen-Bindungsenergien in derselben Größenordnung wie die fundamentale Bandlücke liegen. Eine infrage kommende Ursache für die bessere Beschreibung der Abschirmung durch eine Konstante besteht damit in einer möglichen Fehlerkompensation, indem die Konstante einen adäquaten Mittelwert über alle \mathbf{q} für die eigentlich größere Abschirmung bei $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega = E_g - E_\Lambda)$ darstellt.⁹ Auf jeden Fall erfordert die vollständige Aufklärung dieses Problems weitergehende Untersuchungen, die jedoch den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Hierbei ist insbesondere die Lösung der BSE mit Berücksichtigung der Dynamik des Kerns zu nennen.

Einfluss der Tamm-Dancoff-Näherung und der Kopplungsterme zwischen den Spinkanälen

Zur Evaluierung des Einflusses der Tamm-Dancoff-Näherung auf die Eigenwerte der gebundenen Zustände wurde das iterative Diagonalisierungsverfahren in seiner erweiterten Form (vgl. Kap. 3.3.2) auf das nichthermitesche Eigenwertproblem des vollen exzitonischen Hamilton-Operators unter Berücksichtigung der Kopplungsterme zwischen resonanten und antiresonanten Paar-Anregungen angewandt. Abbildung 5.10 zeigt, dass die Verwendung der TDA nur zu einer geringen Verschiebung der Bindungsenergien der Frenkel-Exzitonen führt. Insbesondere wurde ebenfalls untersucht, ob sich das Problem der drastisch überschätzten Bindungsenergien bei Verwendung der dielektrischen Modellfunktion durch das Einbeziehen der Kopplungsterme in die Rechnungen lösen lässt. Dies ist jedoch nicht der Fall.

In nichtmagnetischen Systemen beobachtet man das Auftreten von Singulett- und Triplett-Exzitonen, wobei Letztere optisch verboten sind. Wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt wurde, ist eine solche Klassifikation für spinpolarisierte Materialien nicht länger zulässig. Allerdings führen auch hier die nichtdiagonalen Kopplungsterme $\bar{v}^{\uparrow\downarrow}$ und $\bar{v}^{\downarrow\uparrow}$ zwischen den Spinkanälen im Hamilton-Ope-

⁸ Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Bestimmung der die Wechselwirkungsmatrixelemente determinierenden Bloch-Integrale allein aus dem Ebene-Wellen-Anteil der Wellenfunktionen (vgl. Anhang A.3.1) für das unerwartete Abschirmverhalten verantwortlich ist. In Anbetracht der Tatsache, dass diese Näherung jedoch für andere Systeme mit stark lokalisierten Zuständen sehr erfolgreich ist (siehe z.B. Ref. [214]), wird dieser Möglichkeit keine große Wahrscheinlichkeit beigemessen.

⁹ Für alle folgenden Rechnungen wird jeweils die konstante Abschirmung mit den experimentellen Werten für ε_∞ gewählt.

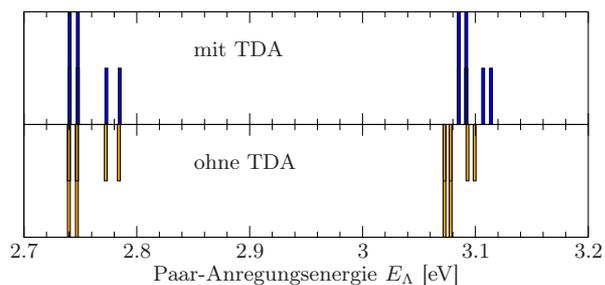


Abb. 5.10: Einfluss der Tamm-Dancoff-Näherung (TDA) auf die Paar-Anregungsenergien E_λ der gebundenen Zustände von NiO. Gezeigt sind die mit einem Satz von $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten sowie einem aufgrund des Speicheraufwands reduzierten Cutoff $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} = 12$ eV berechneten Eigenwerte. Energetische Entartungen sind durch Balken doppelter Länge gekennzeichnet.

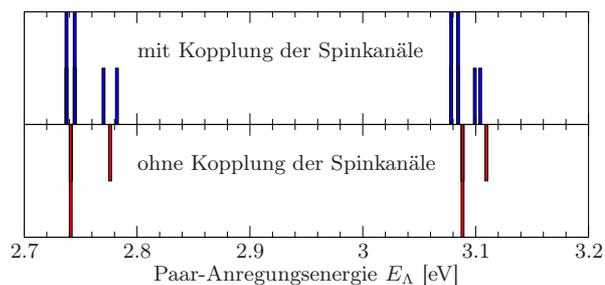
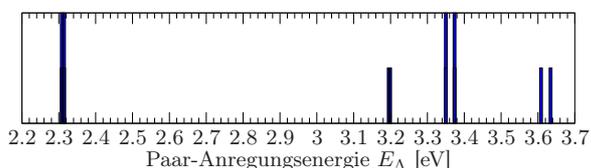
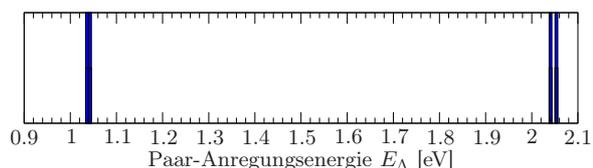


Abb. 5.11: Einfluss der Kopplungsterme $\bar{v}^{\uparrow\downarrow}$ und $\bar{v}^{\downarrow\uparrow}$ auf die Paar-Anregungsenergien E_λ der gebundenen Zustände von NiO. In der oberen Bildhälfte sind die durch Lösung des Eigenwertproblems (3.37) in der TDA berechneten Eigenwerte dargestellt, in der unteren hingegen diejenigen, die sich bei zusätzlicher Vernachlässigung der Kopplungsterme zwischen den Spinkanälen ergeben. Balken doppelter Länge symbolisieren zweifache Entartungen der Eigenwerte.



(a) CoO



(b) FeO

Abb. 5.12: Paar-Anregungsenergien E_λ der gebundenen Frenkel-artigen Exzitonen in CoO und FeO in der TDA. Zweifache Entartungen werden durch Balken doppelter Länge markiert.

rator (3.37) zu einer kleinen Aufspaltung der Eigenwerte im Anregungsspektrum, wie aus Abb. 5.11 ersichtlich wird.

CoO und FeO

Auch für CoO und FeO beobachtet man optisch verbotene Frenkel-artige Exzitonen-Anregungen innerhalb der fundamentalen Bandlücke (siehe Abb. 5.12). Entsprechend der Erwartungshaltung, die man durch Abzählen der intraatomaren d - d -Übergänge entwickelt, findet man bei CoO zwölf und bei FeO acht gebundene Zustände.¹⁰

5.2.2 Spinumklapp-Anregungen

Die bisher untersuchten gebundenen Exzitonen-Zustände sind aufgrund der Orbitalauswahlregeln nicht im Absorptionsspektrum sichtbar. Von vornherein ausgeschlossen waren bislang Anregungen, welche infolge der Spinauswahlregel (2.91) dipol-verboden sind. Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, können diese jedoch durch den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung mit schwacher

¹⁰ Bei CoO sind pro Atom Übergänge aus zwei besetzten in drei unbesetzte Zustände des Minoritätsspinkanal zu berücksichtigen. Die Fe-Ionen weisen hingegen neben einem besetzten vier leere d -Orbitale im Minoritätsspinkanal auf. Zusammen mit einem Faktor zwei für die Anzahl der Kationen in der Elementarzelle ergeben sich die genannten Zahlen.

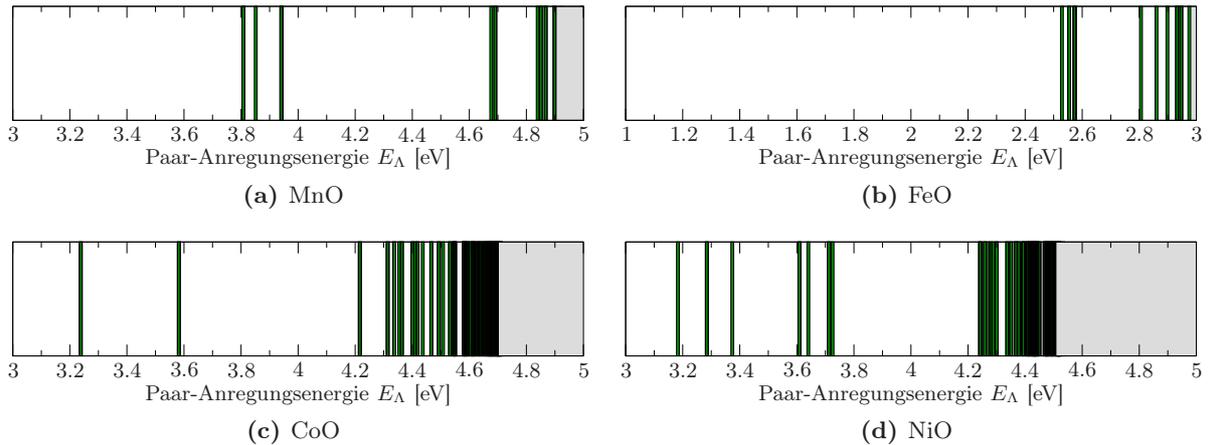


Abb. 5.13: Paar-Anregungsenergien E_Λ der Spinumklapp-Exzitonen in den Übergangsmetalloxiden MnO, FeO, CoO und NiO (grüne Balken). Der Bereich der Interband-Absorption wird durch graue Flächen symbolisiert. Die dicht liegenden Zustände direkt unterhalb des Quasiteilchen-Gaps sind auf die Rotverschiebung der Anregungsenergien durch die attraktive Elektron-Loch-Wechselwirkung zurückzuführen.

Oszillatorstärke im Absorptionsspektrum auftauchen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass die z -Komponente des Eielektronen-Spins bei der dann berücksichtigten Kopplung von Orbital- und Spin-Anteilen der Wellenfunktionen keine gute Quantenzahl mehr darstellt. Demzufolge tragen auch solche Anregungen zur Ausbildung von exzitonischen Zuständen bei, bei denen für die Spinquantenzahlen von Leitungs- und Valenzbandzustand $m_c \neq m_v$ gilt.

Im Gegensatz zu den spin-erlaubten Exzitonen können diese spin-verbotenen Exzitonen bei MnO auftreten, da die Tatsache, dass an jedem Atom jeweils ein Spinkanal vollständig besetzt und der andere völlig leer ist, dann für die intraatomaren d - d -Anregungen keine Einschränkung mehr darstellt. In Abb. 5.13 sind die Paar-Anregungsenergien der spin-verbotenen Exzitonen aufgetragen, welche unterhalb der Absorptionskanten der Übergangsmetalloxide durch Lösung des Eigenwertproblems (3.38) mittels iterativer Diagonalisierung gefunden wurden. Neben den durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung leicht rotverschobenen niedrigsten Kontinuumszuständen¹¹ sind in allen Oxiden auch einige isolierte Anregungen mit Bindungsenergien im eV-Bereich sichtbar. In der Tat werden auch im Experiment schwache Absorptionspeaks im Bereich der fundamentalen Bandlücke von MnO [174, 176], NiO [185], CoO [176] und FeO [175] beobachtet, die – zumindest teilweise – mit spin-verbotenen Anregungen in Verbindung gebracht werden.¹²

¹¹ Wesentliche Teile dieser Rotverschiebung sind auf die für den verwendeten \mathbf{k} -Punkt-Satz noch vergleichsweise große Singularitätskorrektur von 0.1...0.2 eV zurückzuführen.

¹² Der Versuch, die berechneten Eigenwerte zu den gemessenen Energien in Bezug zu setzen, soll aber hier aus zwei Gründen unterbleiben: Zum einen gibt es die Unsicherheit hinsichtlich der Absolutwerte der berechneten Anregungsenergien aufgrund der in Abschnitt 5.2.1 dargestellten Probleme mit der Beschreibung der Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung. Zum anderen sind die vorhandenen Messwerte durchweg relativ alt, sodass Zweifel bzgl. der Qualität und Reinheit der verwendeten Proben bestehen. Insbesondere könnten Vakanz-Zustände vorhanden sein, die ebenfalls zu Absorptionsmaxima innerhalb der Bandlücke des Volumenmaterials führen würden.

6 Ferromagnetischer Isolator: CrBr₃

A theory is something nobody believes,
except the person who made it.
An experiment is something everybody
believes, except the person who made it.

Albert Einstein

Ferromagnetische Isolatoren gewinnen zunehmend Bedeutung auf technologischem Gebiet, wobei derzeit vor allem die sogenannten *diluted magnetic semiconductors* [186] als aussichtsreiche Kandidaten für Anwendungen in der Spintronik gelten. Allerdings gibt es nur wenige natürlich vorkommende stöchiometrische Verbindungen, die gleichzeitig nichtmetallisch und ferromagnetisch sind. Zu ihnen gehören EuO (ferromagnetische Curie-Temperatur $T_C = 77$ K [187]) und CrBr₃ ($T_C = 37$ K [188]). Beide eignen sich aufgrund ihrer niedrigen Curie-Temperaturen nur bedingt für praktische Anwendungen. Sie besitzen jedoch relativ einfache Kristallstrukturen und sind damit grundsätzlich einer *ab-initio*-Berechnung ihrer elektronischen Struktur mit den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden zugänglich.¹ Dieses Kapitel beschäftigt sich daher mit der Untersuchung der elektronischen und optischen Eigenschaften von CrBr₃, welches als prototypisches System für einen ferromagnetischen Halbleiter mit teilbesetzten *d*-Bändern dient.²

6.1 Kristallstruktur

CrBr₃ kristallisiert in der in Abb. 6.1 dargestellten hexagonalen Schichtstruktur mit der Raumgruppe P3₁12 (Nr. 151, Prototyp CrCl₃). Die Br-Atome bilden eine nahezu ideale hexagonal dichteste Kugelpackung, in der die Cr-Atome Oktaederlücken besetzen. Die experimentell ermittelten Gitterkonstanten betragen $a = 3.66$ Å und $c = 18.30$ Å [188]. Innerhalb einer durch eine hexagonale Lage Cr-Atome sowie die benachbarten Lagen Br-Atome gebildeten Schicht herrscht ein kovalent-ionischer Bindungscharakter vor. Zwischen diesen ladungsneutralen Schichten wird die Bindung lediglich durch vergleichsweise schwache van-der-Waals-Kräfte vermittelt.

Die primitive Elementarzelle von CrBr₃ ist rhomboedrisch und enthält acht Atome. Eine besondere Schwierigkeit bei der Bestimmung der atomaren Geometrie stellt die Berücksichtigung der zwar sehr schwachen, jedoch keineswegs vernachlässigbaren langreichweitigen und hochgradig nichtlokalen van-der-Waals-Wechselwirkung dar. Zur Strukturrelaxation wurde deshalb die

¹ Systeme mit sehr großen Elementarzellen, wie Ga_{1-x}Mn_xAs-Legierungen, können mit den gegenwärtigen rechen-technischen Kapazitäten nicht auf vergleichbarem theoretischen Niveau behandelt werden.

² EuO ist dagegen durch partiell besetzte *f*-Orbitale gekennzeichnet.

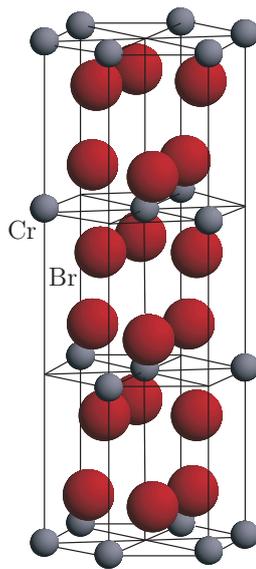


Abb. 6.1: Kristallstruktur von CrBr_3 . Die kleinen grauen Kugeln repräsentieren die Cr-Atome, die großen rotbraunen Kugeln die Br-Atome.

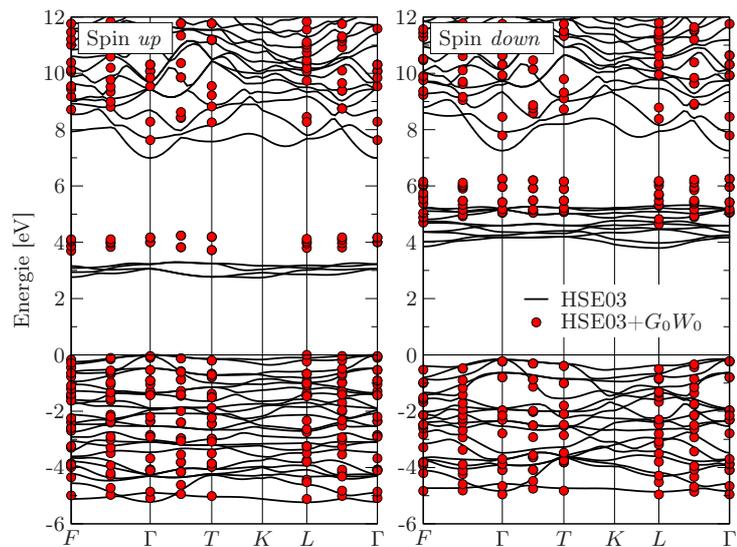


Abb. 6.2: Quasiteilchen-Bandstruktur von CrBr_3 . Die mit dem $\text{HSE03}+G_0W_0$ -Ansatz berechneten Quasiteilchen-Energien werden durch rote Punkte, die zugrunde liegenden HSE03-Bänder durch schwarze Linien symbolisiert. Im linken Teil der Abbildung ist der Majoritätsspinkanal (Spin *up*), im rechten Teil der Minoritätsspinkanal (Spin *down*) dargestellt. Der Nullpunkt der Energieskala kennzeichnet das VBM.

LDA verwendet, da die GGA bei van-der-Waals-gebundenen Systemen typischerweise bei weitem zu hohe Werte für den Abstand der Schichten liefert [189]. Die LDA berücksichtigt zwar keine nichtlokalen XC-Anteile, allerdings überschätzt sie, im Gegensatz zur GGA, generell die Bindungsstärke. Somit wird der Einfluss der attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkung auf die atomaren Abstände im Sinne einer Fehlerkompensation berücksichtigt. Die erhaltenen Gitterkonstanten für die hexagonale Elementarzelle von $a = 3.568 \text{ \AA}$ und $c = 17.638 \text{ \AA}$ stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Für den Abstand der Br-Lagen innerhalb einer ladungsneutralen Schicht ergibt sich 2.807 \AA , während die zu benachbarten Schichten gehörigen Br-Lagen 3.072 \AA voneinander entfernt sind.

6.2 Elektronenstruktur

6.2.1 Quasiteilchen-Bandstruktur

Das elektronische Anregungsspektrum von CrBr_3 ist aus theoretischer Sicht weitestgehend ungeklärt. Nach Wissen der Autorin existiert lediglich eine sehr alte Berechnung der Bandstruktur, welche darüber hinaus die dem Material inhärente Spinpolarisation nicht berücksichtigt [190]. Abbildung 6.2 zeigt die Quasiteilchen-Bandstruktur für die ferromagnetische Phase in der HSE03- und der $\text{HSE03}+G_0W_0$ -Näherung. Im Majoritätsspinkanal (im Folgenden auch als Spin *up* bezeichnet) sind 6 Bänder mehr als im Minoritätsspinkanal (Spin *down*) besetzt. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung findet man für das atomare magnetische Moment der Cr-

Gap	Spin <i>up</i>		Spin <i>down</i>	
	ind.	dir.	ind.	dir.
LDA	1.2	1.3	2.1	2.3
LDA+ G_0W_0	2.3	2.4	3.8	4.1
HSE03	2.8	2.8	3.9	4.2
HSE03+ G_0W_0	3.7	3.7	4.9	5.1
LDA+ $U+\Delta$	3.7	3.8	4.8	5.0

Tab. 6.1: Indirekte (ind.) und direkte (dir.) Bandlücken von CrBr₃ berechnet mit verschiedenen Methoden. Majoritäts- (Spin *up*) und Minoritätsspinkanal (Spin *down*) werden getrennt aufgeschlüsselt. Sämtliche Werte sind in eV angegeben.

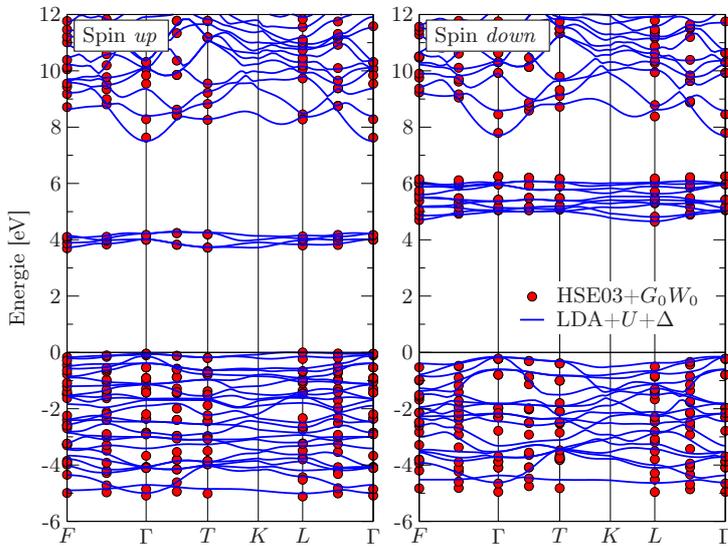


Abb. 6.3: Fit der Quasiteilchen-Bandstruktur von CrBr₃ mit Hilfe der LDA+ $U+\Delta$ -Methode. Die HSE03+ G_0W_0 -Quasiteilchen-Energien werden durch rote Punkte verkörpert. Die LDA+ $U+\Delta$ -Bänder (blaue Linien) wurden mit den Parametern $U = 3$ eV und $\Delta = 1.9$ eV berechnet. Links ist der Majoritätsspinkanal, rechts der Minoritätsspinkanal dargestellt. Als Energienullpunkt dient das VBM.

Atome einen Wert von $3.0 \mu_B$ bei Verwendung des HSE03-Funktional (bzw. $2.9 \mu_B$ in LDA). Dies deckt sich exzellent mit dem experimentellen Befund von ebenfalls $\sim 3 \mu_B$ [188].

Der Valenzbandbereich beider Spinrichtungen ist durch eine große Zahl schwach dispersiver Bänder gekennzeichnet, welche auf die p -Zustände der Halogen-Atome sowie die besetzten d -Orbitale des Chroms zurückzuführen sind. Das globale VBM liegt im Majoritätsspinkanal am L -Punkt. Der in der HSE03+ G_0W_0 -Näherung energetisch 0.2 eV tiefer gelegene höchste besetzte Zustand des Minoritätsspinkanal befindet sich dagegen am Γ -Punkt der Bandstruktur. Das CBM liegt ebenfalls im Majoritätsspinkanal und wird von den leeren Spin-*up*-Orbitalen der Cr-Atome gebildet, wobei die indirekte Bandlücke in der HSE03+ G_0W_0 -Rechnung 3.7 eV beträgt. Die d -Zustände des Minoritätsspinkanal, welche sämtlich unbesetzt sind, liegen energetisch nur wenig höher (4.7 eV über dem VBM). Die sich bei 7.6 eV (7.8 eV) anschließenden höheren Leitungsbandzustände des Majoritäts- (Minoritäts-)Spinkanal sind energetisch wieder beinahe entartet. Die mit den Methoden LDA+ G_0W_0 und HSE03+ G_0W_0 ermittelten Bandlücken sind in Tab. 6.1 jeweils getrennt für beide Spinrichtungen aufgeführt. Man erkennt, dass auch in diesem Fall die auf dem Startpunkt LDA basierende Quasiteilchen-Rechnung einen deutlich niedrigeren Wert für die fundamentale Bandlücke liefert als der HSE03+ G_0W_0 -Ansatz. Aufgrund des Fehlens

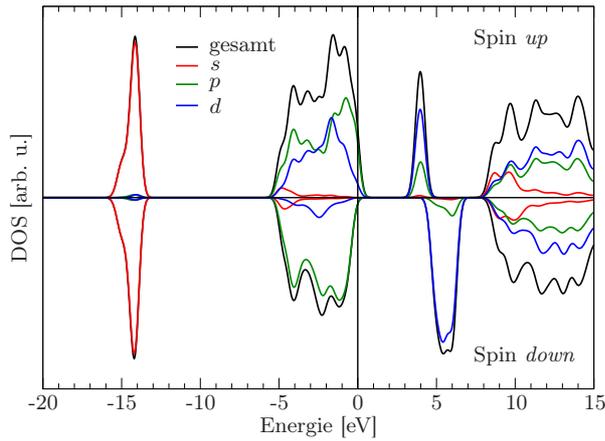


Abb. 6.4: Mit dem HSE03+ G_0W_0 -Ansatz berechnete Zustandsdichte von CrBr₃. Die Beiträge des Majoritäts- (obere Bildhälfte) und des Minoritätsspinkanal (untere Bildhälfte) sind getrennt dargestellt. Die Gesamtzustandsdichten (schwarz) sind nach den partiellen DOS der s - (rot), p - (grün) und d -Zustände (blau) aufgeschlüsselt. Der Energienullpunkt markiert das VBM.

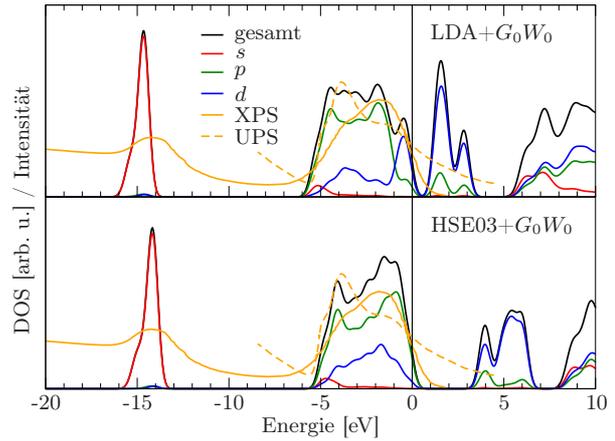


Abb. 6.5: Vergleich der (spinsummierten) Zustandsdichten in den Näherungen LDA+ G_0W_0 (oben) und HSE03+ G_0W_0 (unten) mit experimentellen XPS- und UPS-Daten [192]. Das VBM ist durch den Nullpunkt der Energieachse gegeben.

zuverlässiger experimenteller Referenzwerte³ ist eine detaillierte Evaluation der Güte der beiden Approximationen hier allerdings nicht möglich.

Im Fall von CrBr₃ ist es möglich, die mit dem HSE03+ G_0W_0 -Ansatz berechnete Bandstruktur mit Hilfe der GGA+ U + Δ -Methode exzellent zu reproduzieren (siehe Abb. 6.3). Für den intraatomaren Wechselwirkungsparameter wurde dazu ein Wert von $U = 3$ eV verwendet und die Bandlücke durch einen *scissors shift* Δ um 1.9 eV aufgeweitet.

6.2.2 Zustandsdichte

In Abb. 6.4 ist die charakterprojizierte Zustandsdichte in der HSE03+ G_0W_0 -Näherung für beide Spinrichtungen getrennt dargestellt. Der Einfluss der Spinpolarisation zeigt sich, wie auch schon aus der Bandstruktur abzulesen ist, am deutlichsten für die d -artigen Leitungsbandzustände sowie, geringer ausgeprägt, im oberen Valenzbandbereich, wo die besetzten d -Orbitale zur DOS im Majoritätsspinkanal beitragen. Der dominante Peak bei -14 eV wird von den s -Zuständen der Br-Atome gebildet. Abbildung 6.5 zeigt die Zustandsdichten in LDA+ G_0W_0 und HSE03+ G_0W_0 im Vergleich zu experimentellen Daten aus XPS- (*ultraviolet photoemission spectroscopy*) und UPS-Messungen [192].⁴ Man erkennt, dass insbesondere die Position der tief liegenden s -Zustände der Halogen-Atome mit dem HSE03+ G_0W_0 -Ansatz besser beschrieben wird. Auch im oberen

³ Pollini *et al.* [191] leiten aus optischen Absorptionsspektren eine direkte Bandlücke von 8 eV ab. Wie in Abschnitt 6.3.3 gezeigt wird, bezieht sich dieser Wert jedoch auf die Absorptionskante der optischen Interband-Übergänge in die nicht d -artigen Leitungsbander.

⁴ Die XPS- und UPS-Spektren wurden gegenüber Ref. [192] um 0.5 eV gegeneinander verschoben. In Ref. [192] werden die beiden Spektren weder gemeinsam dargestellt noch wird ihre relative Ausrichtung kommentiert. Jedoch werden die Abszissenwerte jeweils mit „Bindungsenergie“ bezeichnet. Als möglicher Grund für eine relative Verschiebung ist eine unterschiedliche Aufladung der nichtmetallischen Probe in den beiden Experimenten zu nennen, die auch zu einem deutlich größeren Versatz als 0.5 eV führen kann [193].

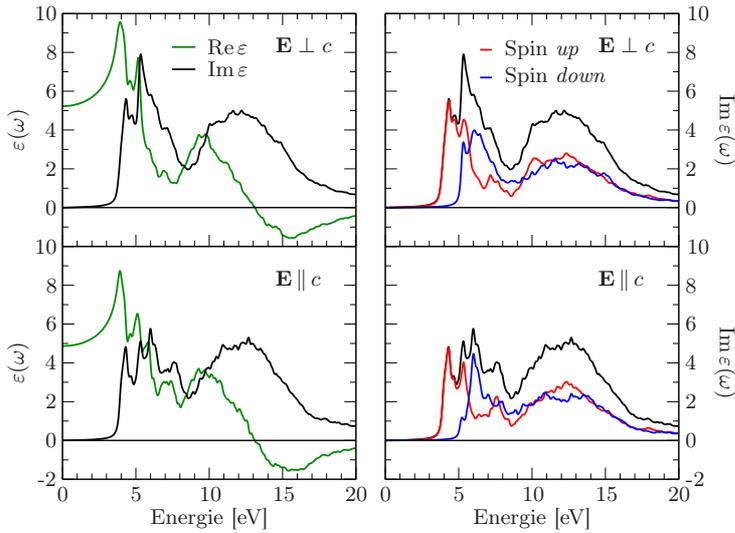


Abb. 6.6: Dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ von CrBr₃ in RPA. In der linken Bildhälfte sind Real- (grün) und Imaginärteil (schwarz) der dielektrischen Funktion für die ordentliche ($\mathbf{E} \perp c$) und die außerordentliche Polarisationsrichtung ($\mathbf{E} \parallel c$) dargestellt. In der rechten Bildhälfte werden die Beiträge des Majoritäts- (Spin *up*, rot) und Minoritätsspinkanals (Spin *down*, blau) zur optischen Absorption aufgeschlüsselt. Die für die Berechnung der Spektren verwendete Verbreiterung beträgt $\gamma = 0.1$ eV.

Valenzbandbereich können die wesentlichen Strukturen der gemessenen Spektren gut reproduziert werden.

6.3 Optische Eigenschaften

6.3.1 Dielektrische Funktion in RPA

Abbildung 6.6 zeigt die mikroskopische dielektrische Funktion von CrBr₃, welche basierend auf der GGA+ U + Δ -Bandstruktur in der RPA berechnet wurde. Die Imaginärteile der dielektrischen Funktionen in ordentlicher Polarisationsrichtung (mit dem Vektor des einfallenden \mathbf{E} -Feldes senkrecht zur c -Achse der hexagonalen Elementarzelle) und außerordentlicher Polarisationsrichtung unterscheiden sich dabei hauptsächlich im niederenergetischen Teil des Absorptionsspektrums, während die breite Struktur oberhalb von 8 eV nahezu unabhängig von der Richtung des \mathbf{E} -Feldes ist.

In der Näherung unabhängiger Teilchen lassen sich die Beiträge der Übergänge aus den beiden Spinkanälen getrennt untersuchen.⁵ Infolge der Tatsache, dass das Quasiteilchen-Gap von den Zuständen des Majoritätsspinkanals gebildet wird (siehe Kap. 6.2), tragen auch zum ersten Peak im Imaginärteil der dielektrischen Funktion oberhalb der Absorptionskante ausschließlich Übergänge von Spin-*up*-Elektronen bei. Das Einsetzen der Absorption des Minoritätsspinkanals ab einer Photonenenergie von 5 eV verursacht, zumindest in der ordentlichen Polarisationsrichtung, das zweite markante Maximum im Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Bei höheren Energien über 8 eV, wo die Absorption im Wesentlichen auf Übergänge zwischen Bändern zurückzuführen ist, welche bzgl. der Spinrichtung beinahe entartet sind, verschwindet der Unterschied zwischen den Beiträgen der beiden Spinkanäle nahezu vollständig.

⁵ Dies gilt nicht mehr, wenn die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektron-Loch-Paaren im Rahmen der BSE berücksichtigt wird (vgl. die Darstellung des exzitonischen Hamilton-Operators (3.35)).

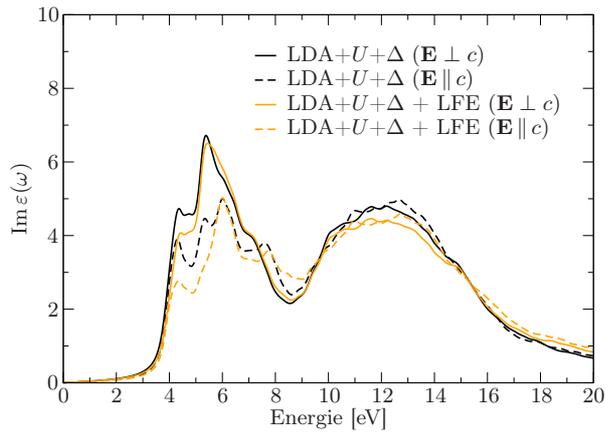


Abb. 6.7: Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ von CrBr_3 in RPA (LDA+ $U+\Delta$) mit (orange) und ohne (schwarz) Lokalfeldefekte (LFE). Die ordentliche Polarisationsrichtung ($\mathbf{E} \perp c$) wird durch durchgezogene, die außerordentliche ($\mathbf{E} \parallel c$) durch gestrichelte Linien dargestellt. Die Spektren wurden unter Zuhilfenahme einer Verbreiterung von $\gamma = 0.2$ eV berechnet.

6.3.2 Einfluss von Lokalfeldefekten

Anders als bei den Übergangsmetalloxiden (vgl. Kap. 5.1.3) haben die Lokalfeldefekte im Fall von CrBr_3 einen signifikanten Einfluss auf das optische Absorptionsspektrum (siehe Abb. 6.7), insbesondere im Energiebereich unterhalb von 8 eV. Der Unterschied zwischen mikroskopischer und makroskopischer dielektrischer Funktion ist hierbei in der außerordentlichen Polarisationsrichtung deutlicher ausgeprägt, was sich anhand der atomaren Struktur des Materials und der daraus resultierenden Bindungsmechanismen begründen lässt. Durch den Wechsel van-der-Waals- und kovalent-ionisch gebundener Schichten entlang der c -Achse der hexagonalen Elementarzelle weist das System in dieser Richtung eine größere Inhomogenität in der Dichteverteilung des Elektronengases als innerhalb der hexagonalen Lagen auf, wodurch ein stärkerer Einfluss der mikroskopischen Schwankungen der Ladungsdichteverteilung widerspiegelnden Lokalfeldkorrekturen zu erwarten ist (vgl. Kap. 2.3.4).

6.3.3 Exzitonische Effekte

In Abb. 6.8 ist der Imaginärteil der durch Lösung der BSE unter Berücksichtigung von exzitonischen und Lokalfeldefekten bestimmten dielektrischen Funktion von CrBr_3 dargestellt. Zur Beschreibung der Abschirmung der attraktiven Elektron-Loch-Wechselwirkung wird wiederum die dielektrische Modellfunktion nach Bechstedt *et al.* [133] mit dem experimentellen Wert der elektronischen statischen dielektrischen Konstante $\varepsilon_\infty = 6.4$ [195] eingesetzt. Im Vergleich zum RPA-Spektrum beobachtet man eine starke Umverteilung von spektralem Gewicht. Dies äußert sich in Form einer signifikanten Erhöhung der Oszillatorstärken im niederenergetischen Bereich des Spektrums unterhalb von 8 eV sowie einer drastischen Rotverschiebung des breiten Maximums in der Umgebung von 12 eV um etwa 2 eV. Darüber hinaus verursacht die Einbeziehung exzitonischer Effekte eine Verschiebung der Absorptionskante um 0.5 eV zu niedrigeren Energien. Vergleicht man die berechneten Spektren mit den experimentell ermittelten dielektrischen Funktionen (siehe Abb. 6.9), welche aus Reflektivitätsmessungen abgeleitet wurden [191, 194], so findet man eine gute Übereinstimmung der Grundcharakteristiken des Absorptionsspektrums, insbesondere bzgl. der Positionen der dominanten Peaks. Allerdings ist ein detaillierter Vergleich der Spektren – und im Speziellen der Oszillatorstärken – schwierig, da diese schon zwischen den

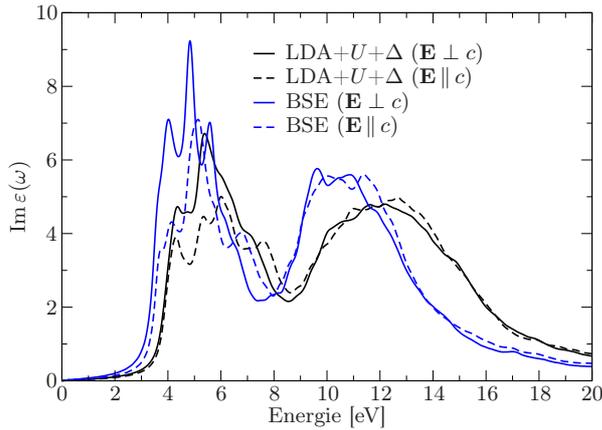


Abb. 6.8: Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ von CrBr₃. Die ordentliche Polarisationsrichtung ($\mathbf{E} \perp c$) wird durch durchgezogene, die außerordentliche ($\mathbf{E} \parallel c$) durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Dargestellt sind jeweils die Absorptionsspektren in RPA basierend auf der LDA+ $U+\Delta$ -Bandstruktur (schwarz) sowie das BSE-Spektrum unter Berücksichtigung von exzitonischen und Lokalfeldeffekten (blau). Die Verbreiterung der Spektren beträgt $\gamma = 0.2$ eV.

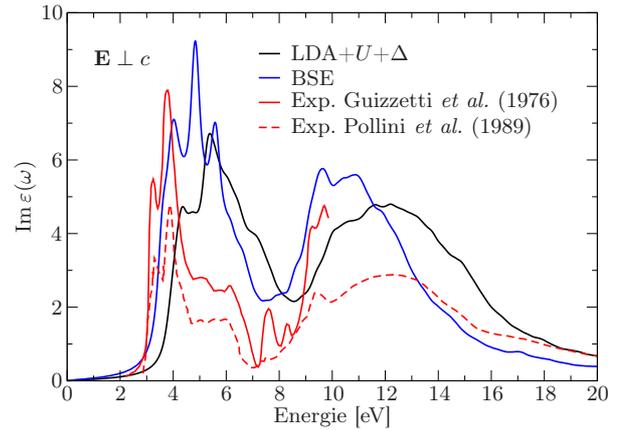


Abb. 6.9: Vergleich des Imaginärteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ von CrBr₃ mit den experimentellen Resultaten aus den Refn. [191, 194]. Dargestellt sind die RPA- (schwarz) und BSE-Spektren (blau) für die ordentliche Polarisationsrichtung ($\mathbf{E} \perp c$). Guizzetti *et al.* [194] machen keine Angaben über die Polarisationsrichtung des Lichts. Die für die berechneten Kurven verwendete Verbreiterung beläuft sich auf $\gamma = 0.2$ eV.

beiden verfügbaren experimentellen Resultaten um bis zu 100 % differieren. Jedoch wird die energetische Lage der Absorptionskante der experimentellen Spektren durch die Einbeziehung von Quasiteilchen- und exzitonischen Effekten in die Rechnungen gut wiedergegeben.

Pollini *et al.* [191] leiten aus ihren (in Abb. 6.9 eingezeichneten) Messwerten eine fundamentale Bandlücke bzw. ein optisches Gap von 8 eV ab, was in scheinbarem Widerspruch zu den hier gefundenen Resultaten für das Quasiteilchen-Gap steht (vgl. Kap. 6.2). Dabei beziehen sie sich jedoch auf das Einsetzen der Interband-Absorption zwischen den obersten Valenzbändern und den nicht d -artigen Leitungsbändern. Unterhalb dieser Energie treten aber bereits Übergänge aus den höchsten besetzten Zuständen in die leeren d -Orbitalen der Cr-Atome auf, welche durch exzitonische Effekte modifiziert werden. Die gute Übereinstimmung der Position der Absorptionskante zwischen den gemessenen und berechneten Kurven legt nahe, dass die in Abschnitt 6.2 bestimmten Quasiteilchen-Anregungsenergien einen realistischen Wert für die fundamentale Bandlücke voraussagen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Kalt ist's im Skriptorium, der Daumen
schmerzt mich. Ich gehe und hinterlasse
dies Schreiben, ich weiß nicht, für wen,
ich weiß auch nicht mehr, worüber.

Umberto Eco
Der Name der Rose

In der vorliegenden Arbeit wurden die elektronischen und exzitonischen Anregungseigenschaften von magnetischen Halbleitern bzw. Isolatoren mit den Methoden der Vielteilchen-Störungstheorie untersucht. Im Rahmen des Formalismus der Green'schen Funktionen gestattet das Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung für die Polarisationsfunktion die präzise Vorhersage optischer Absorptionsspektren einschließlich der exzitonischen Anregungszustände, welche durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung induziert werden. Bisher war dieser Ansatz jedoch auf spinunpolarisierte – und somit nichtmagnetische – Systeme beschränkt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte dieses Defizit der Theorie durch Erweiterung des Formalismus hinsichtlich kollinearer Spinpolarisation behoben werden. Dadurch ist es möglich geworden, die genannten Methoden auch auf die Berechnung der Absorptionsspektren der in jüngerer Vergangenheit stärker ins Blickfeld der Forschung geratenen ferro- und antiferromagnetischen Halbleiter anzuwenden.

Wie auch bei nichtmagnetischen Materialien ist die optische Polarisation durch die Lösung des Eigenwertproblems des exzitonischen Hamilton-Operators gegeben. Allerdings ist für Letzteren bei Berücksichtigung kollinearer Spinpolarisation keine Zerlegung in die Unterräume von Singulett- und Triplett-Anregungen mehr möglich. Stattdessen verdoppelt sich der Rang des zu lösenden Eigenwertproblems im Vergleich zum nichtmagnetischen Fall, was mit einer signifikanten Erhöhung der numerischen Anforderungen einhergeht.

Üblicherweise wird die Bethe-Salpeter-Gleichung im Rahmen der Tamm-Dancoff-Approximation gelöst, wobei die nichthermiteschen Kopplungsterme zwischen resonanten und antiresonanten Paar-Anregungen vernachlässigt werden. Um den Einfluss der Kopplungsterme bei den hier zu untersuchenden Systemen mit stark gebundenen $d-d$ -Anregungen bewerten zu können, wurden das quadratisch mit dem Rang des Hamilton-Operators skalierende Zeitentwicklungsverfahren und das zur Untersuchung gebundener Zustände verwendete iterative Diagonalisierungsverfahren derart verallgemeinert, dass auch dem erweiterten nichthermiteschen Eigenwertproblem Rechnung getragen werden kann.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die erhaltenen analytischen Resultate auf die antiferromagnetischen Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO sowie den ferromagnetischen Isolator CrBr₃ angewandt. Zur Bestimmung der optischen Absorptionsspektren von Festkörpern

ist ein fundiertes Verständnis der elektronischen Einteilchen-Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien unabdingbare Voraussetzung. Die *ab-initio*-Berechnung der Elektronenstruktur der genannten magnetischen Isolatoren stellt jedoch eine eigene Herausforderung dar. In der Literatur werden diese trotz ihrer nur teilweise besetzten *d*-Bänder nichtmetallischen Stoffe oftmals als stark korreliert bezeichnet und die Anwendbarkeit der Hedin'schen *GW*-Approximation wird in Zweifel gezogen. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass das Versagen des Standardansatzes, Quasiteilchen-Korrekturen störungstheoretisch aufbauend auf einer in LDA oder GGA berechneten Kohn-Sham-Bandstruktur zu bestimmen, kein prinzipielles Defizit der *GW*-Approximation darstellt. Vielmehr ist es auf eine unzureichende Wahl des Startpunktes der Quasiteilchen-Rechnung zurückzuführen und kann durch Verwendung des Hybridfunktionals HSE03 anstelle der (semi)lokalen Ansätze korrigiert werden. Wie auch für *sp*-gebundene Halbleiter, gestattet der HSE03+ G_0W_0 -Ansatz für die hier untersuchten Oxide sowie CrBr₃ die akkurate Vorhersage des Einteilchen-Anregungsspektrums in guter Übereinstimmung mit Photoemissionsmessungen.

Mit Hilfe der methodischen Entwicklungen der vorliegenden Arbeit konnten nun auch erstmals die optischen Zweiteilchen-Anregungen der genannten magnetischen Materialien ausgehend von den grundlegenden Prinzipien der Quantenmechanik berechnet werden. Es stellte sich heraus, dass die Berücksichtigung von exzitonischen Effekten sowohl auf die Absorptionsspektren der Übergangsmetalloxide als auch das Spektrum des Ferromagneten CrBr₃ einen signifikanten Einfluss hat. Darüber hinaus konnte die Existenz optisch verbotener, stark gebundener Frenkel-artiger Exzitonen, welche auf spin-erlaubte intraatomare *d-d*-Anregungen zurückzuführen sind, innerhalb der fundamentalen Bandlücken von NiO, CoO und FeO nachgewiesen werden. Außerdem treten in allen vier untersuchten Übergangsmetalloxiden zusätzlich aufgrund der Spinauswahlregel optisch verbotene Spinflip-Exzitonen auf. Schwierigkeiten ergeben sich bei der korrekten Vorhersage der Anregungsenergien der gebundenen Paar-Zustände. Es besteht allerdings die Vermutung, dass diese durch Berücksichtigung der Dynamik der Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung in der Bethe-Salpeter-Gleichung behoben werden können. Die endgültige Aufklärung dieser Problematik erfordert jedoch weitergehende Untersuchungen.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Einbeziehung kollinearere Spinpolarisation in die *ab-initio*-Berechnung der optischen Anregungseigenschaften von Festkörpern stellt einen wichtigen Schritt in Richtung der vollständigen Berücksichtigung der Wechselwirkung von Orbital- und Spinfreiheitsgraden der Elektronen dar und bereitet damit den Weg für zukünftige Erweiterungen bzgl. der Einflüsse von nichtkollinearem Magnetismus und Spin-Bahn-Kopplungseffekten.

A Anhang

A.1 Bezeichnungen und Konventionen

A.1.1 Fourier-Transformation

Der Aufbau eines unendlich ausgedehnten idealen monokristallinen Festkörpers ist aufgrund der herrschenden räumlichen Translationssymmetrie durch die Angabe eines Bravais-Gitters sowie einer zugehörigen atomaren Basis vollständig bestimmt. Die Menge der Gittervektoren sei gegeben durch

$$\{\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 : n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\}, \quad (\text{A.1})$$

wobei die Elementarzelle durch die nichtkollinearen Basisvektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 aufgespannt werde. Das zugehörige reziproke Gitter umfasst dann die Menge der Vektoren

$$\{\mathbf{G} : \mathbf{R}\mathbf{G} = 2\pi n, n \in \mathbb{Z}\}. \quad (\text{A.2})$$

Um Integrationen im reziproken Raum in Summen zu überführen, was insbesondere für numerische Anwendungen von Vorteil ist, bietet es sich an, vom unendlich ausgedehnten Kristall auf ein endliches, aber großes Grundgebiet Ω überzugehen und dieses, Born und von Kármán folgend [196], periodisch fortzusetzen. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Fourier-Darstellung beliebiger im Kristallvolumen definierter Funktionen f durch

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{G}} f(\mathbf{q} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (\text{A.3a})$$

$$f(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (\text{A.3b})$$

wobei \mathbf{q} auf die Brillouin-Zone, die Elementarzelle des reziproken Gitters, beschränkt bleibt und \mathbf{G} die Punkte des reziproken Gitters durchläuft. Die Integration im Ortsraum ist nun über das Grundgebiet Ω auszuführen. Hängt eine Funktion dagegen von zwei Ortskoordinaten ab, so soll die Fourier-Transformation folgendermaßen vollzogen werden:¹

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}'\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} f(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}' + \mathbf{G}') e^{-i(\mathbf{q}'+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} \quad (\text{A.4a})$$

$$f(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}' + \mathbf{G}') = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i(\mathbf{q}'+\mathbf{G}')\mathbf{r}'}. \quad (\text{A.4b})$$

Für gitterperiodische Funktionen $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ bzw. $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R})$ ergeben sich

¹ Die Wahl des Vorfaktors sorgt dafür, dass Produkte solcher Funktionen im reziproken Raum keine zusätzlichen Normierungsfaktoren erhalten, sondern dieselbe Form wie im Ortsraum annehmen.

wesentliche Vereinfachungen:

$$f(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \delta_{\mathbf{q}0} f(\mathbf{G}) \quad \text{und} \quad f(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}' + \mathbf{G}') = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} f(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'). \quad (\text{A.5})$$

Hängt die gitterperiodische Funktion nur von einem Ortsvektor ab, so tragen also nur die Komponenten mit verschwindendem \mathbf{q} zur Fourier-Reihe (A.3a) bei, während die Fourier-Transformierte gitterperiodischer Größen mit zwei Ortsraum-Argumenten diagonal in \mathbf{q} ist. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, bietet es sich gelegentlich an, vermöge

$$f_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) := f(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \quad \text{und} \quad f_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) := f(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') \quad (\text{A.6})$$

in eine Matrixschreibweise zu wechseln.

Fourier-Transformationen zeitabhängiger Größen folgen stets der Konvention

$$f(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} f(\omega) e^{-i\omega t} \quad (\text{A.7a})$$

$$f(\omega) = \int dt f(t) e^{i\omega t}. \quad (\text{A.7b})$$

A.1.2 Einteilchen-Zustände

Neben der Darstellung in Orts- und Spinraum sind besonders Entwicklungen von physikalischen Größen nach vollständigen Orthonormalsystemen, wie sie beispielsweise Einteilchen-Eigenfunktionen darstellen, von Bedeutung. Für den hier vorrangig betrachteten Fall kollinear polarisation zerfallen die Einteilchen-Spinoren $\xi_{\kappa}(\mathbf{r}_s) \rightarrow \xi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}_s) = \varphi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) \eta_m(s)$ in das Produkt aus einer parametrisch spinabhängigen Ortswellenfunktion $\varphi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r})$, die das Bloch-Theorem erfüllt, und einem Spinor $\eta_m(s)$. Dementsprechend lassen sich die Zustände $|\kappa\rangle \rightarrow |n\mathbf{k}m\rangle$ durch eine Bandnummer n , einen reduzierten \mathbf{k} -Vektor und die Spinquantenzahl m beschreiben.

Die Spinor-Basiszustände bilden ein vollständiges Orthonormalsystem im Spinraum,

$$\sum_s \eta_m^*(s) \eta_{m'}(s) = \delta_{mm'} \quad \sum_m \eta_m(s) \eta_m^*(s') = \delta_{ss'}, \quad (\text{A.8})$$

während die das Bloch-Theorem [40]

$$\varphi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n\mathbf{k}m \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} u_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad \text{mit} \quad u_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad \text{oder} \quad (\text{A.9a})$$

$$\varphi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}^m(\mathbf{r}) = \varphi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) \quad u_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}^m(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) \quad (\text{A.9b})$$

erfüllenden räumlichen Anteile der Wellenfunktionen ebenfalls orthogonal und vollständig sind, wenn man diese Eigenschaften vom gitterperiodischen Teil innerhalb einer Elementarzelle verlangt:

$$\int d\mathbf{r} \varphi_{n\mathbf{k}}^{m*}(\mathbf{r}) \varphi_{n'\mathbf{k}'}^m(\mathbf{r}) = \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\Omega_0} \int d\mathbf{r} u_{n\mathbf{k}}^{m*}(\mathbf{r}) u_{n'\mathbf{k}'}^m(\mathbf{r}) = \delta_{nn'} \quad \text{bzw.} \quad (\text{A.10a})$$

$$\sum_{n\mathbf{k}} \varphi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) \varphi_{n\mathbf{k}}^{m*}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\Omega_0} \sum_n u_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}^{m*}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{A.10b})$$

Die entsprechenden Relationen für die spinorwertigen Funktionen $\xi_{n\mathbf{k}}^m(\mathbf{r}_s)$ folgen sofort.

A.2 Spektrale Eigenschaften der Green-Funktionen

Im Folgenden sollen die analytischen und spektralen Eigenschaften der Green-Funktionen näher beleuchtet werden. Die Darstellung trägt Übersichtscharakter und dient lediglich dazu, die benötigten Formeln und Zusammenhänge bereitzustellen. Ausführliche Erläuterungen finden sich beispielsweise in den Refn. [11, 14, 16, 19, 197, 198].

A.2.1 Reelle Zeitargumente

Martin-Schwinger-Relation der Propagatoren

Zunächst werde der Elektronenpropagator betrachtet, welcher sich gemäß seiner Definition (2.15a) unter Berücksichtigung der Darstellung der Feldoperatoren im Heisenberg-Bild (2.5) wie folgt schreiben lässt:

$$\begin{aligned} G^>\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| t, t'\right) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha\alpha'} \rho_\alpha \langle \alpha | e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \psi_s(\mathbf{r}, 0) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t'} \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}', 0) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t'} | \alpha \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha\alpha'} \rho_\alpha \langle \alpha | \psi_s(\mathbf{r}, 0) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}', 0) | \alpha \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\alpha'})(t-t')}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Aufgrund der vorausgesetzten Zeitunabhängigkeit des Hamilton-Operators ist der Propagator homogen in seinen Zeitargumenten und mithin nur die Differenz $t - t'$ von Bedeutung. In der hier vorgenommenen Entwicklung der Feldoperatoren nach den Eigenzuständen des statistischen Operators der großkanonischen Gesamtheit (2.16) liefern allerdings nur Terme mit $N_{\alpha'} - N_\alpha = 1$ Beiträge zur Doppelsumme über α und α' , da in allen anderen Fällen die Matrixelemente $\langle \alpha | \psi_s(\mathbf{r}, 0) | \alpha' \rangle \equiv 0$ verschwinden. Durch Fourier-Transformation in den Frequenzraum gemäß (A.7b) erkennt man, dass die Anregungsenergien des betrachteten Systems die Resonanzfrequenzen des Propagators bestimmen,

$$G^>\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) = -2\pi i \sum_{\alpha\alpha'} \rho_\alpha \langle \alpha | \psi_s(\mathbf{r}, 0) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}', 0) | \alpha \rangle \delta(\hbar\omega - (\varepsilon_{\alpha'} - \varepsilon_\alpha)). \quad (\text{A.12})$$

Völlig analog kann man für den Lochpropagator (2.15b) die Relation

$$G^<\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) = 2\pi i \sum_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha'} \langle \alpha' | \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}', 0) | \alpha \rangle \langle \alpha | \psi_s(\mathbf{r}, 0) | \alpha' \rangle \delta(\hbar\omega - (\varepsilon_{\alpha'} - \varepsilon_\alpha)) \quad (\text{A.13})$$

ableiten. Die Gln. (A.12) und (A.13) implizieren, dass der Elektronen- und der Lochpropagator über die Martin-Schwinger-Relation [18]

$$G^<\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) = -e^{\beta(\mu - \hbar\omega)} G^>\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) \quad (\text{A.14})$$

zusammenhängen. Zum Beweis verwendet man die Relation $\rho_{\alpha'} = \rho_{\alpha} e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\alpha'})} e^{\beta\mu(N_{\alpha'} - N_{\alpha})}$ für die Matrixelemente des statistischen Operators und die Tatsache, dass, wie oben erläutert, nur Summanden mit $N_{\alpha'} - N_{\alpha} = 1$ zu berücksichtigen sind. Für die zeitabhängigen Propagatoren gilt entsprechend

$$G^{\leftarrow} \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| t - t' \right) = -e^{\beta\mu} G^{\rightarrow} \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| t - t' - i\hbar\beta \right). \quad (\text{A.15})$$

Spektraldarstellungen der Green-Funktionen

Mit Hilfe der Martin-Schwinger-Relation (A.14) sowie der Definition der Spektralfunktion (2.20) lässt sich folgende Darstellung der Propagatoren finden:

$$G^{\rightarrow} \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \right) = -i [1 - f(\hbar\omega)] A \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \right) \quad (\text{A.16a})$$

$$G^{\leftarrow} \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \right) = i f(\hbar\omega) A \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \right). \quad (\text{A.16b})$$

In diesen Gleichungen bezeichnet $f(\hbar\omega)$ die Fermi-Funktion

$$f(\hbar\omega) := \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega - \mu)} + 1}. \quad (\text{A.17})$$

Für die zeitgeordnete Green'sche Funktion (2.18) folgt unter Beachtung der Fourier-Darstellung der Θ -Funktion

$$\Theta(t - t') = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{i}{\omega + i\gamma} e^{-i\omega(t-t')} \quad (\text{A.18})$$

eine Spektraldarstellung der Form

$$G \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} i \int \frac{d\omega'}{2\pi} \left[\frac{G^{\rightarrow} \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega' \right)}{\omega - \omega' + i\gamma} - \frac{G^{\leftarrow} \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega' \right)}{\omega - \omega' - i\gamma} \right]. \quad (\text{A.19})$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (A.16a) und (A.16b) sowie der Dirac-Identität

$$\frac{1}{\omega \pm i\gamma} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega} \mp i\pi \delta(\omega), \quad (\text{A.20})$$

in der \mathcal{P} das Hauptwert-Integral bezeichnet, ergibt sich schließlich

$$G \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \right) = \int \frac{d\omega'}{2\pi} \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega'} - i\pi \delta(\omega - \omega') \tanh \frac{\beta}{2} (\hbar\omega' - \mu) \right] A \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega' \right). \quad (\text{A.21})$$

Vollzieht man den Grenzübergang zu verschwindender Temperatur $T = 0$, so reduziert sich dieser Ausdruck auf

$$G \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{A \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega' \right)}{\omega - \omega' + i\gamma \operatorname{sgn}(\hbar\omega' - \mu)}. \quad (\text{A.22})$$

Die retardierte und avancierte Green'sche Funktion (2.22a) und (2.22b) haben hingegen für alle

Temperaturen einfache Lehmann-Darstellungen,

$$G^{\text{ret}}\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{A\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega'\right)}{\omega - \omega' + i\gamma} \quad (\text{A.23a})$$

$$G^{\text{av}}\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{A\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega'\right)}{\omega - \omega' - i\gamma}, \quad (\text{A.23b})$$

die sich auf demselben Wege wie die Spektraldarstellung der kausalen Funktion ableiten lassen. Darüber hinaus existiert bei $T = 0$ der folgende Zusammenhang zwischen den Green-Funktionen:

$$G^{\text{ret}}\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) \equiv G\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega + i\gamma\right) \quad G^{\text{av}}\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) \equiv G\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega - i\gamma\right). \quad (\text{A.24})$$

Spektralfunktion

Im vorangegangenen Abschnitt wurde demonstriert, dass die Spektralfunktion die zentrale Größe ist, aus der sich vermöge der Lehmann-Darstellungen sämtliche Green-Funktionen gewinnen lassen. Unter Zuhilfenahme der Definition (2.20) und der Relationen (A.24) lässt sich zeigen, dass die Spektralfunktion im Wesentlichen der Differenz von retardierter und avancierter Green-Funktion und damit der Diskontinuität der kausalen Green-Funktion entlang der reellen Achse im Fall $T = 0$ entspricht:

$$A\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) = i \left[G^{\text{ret}}\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) - G^{\text{av}}\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) \right]. \quad (\text{A.25})$$

Darüber hinaus erweist sich die Spektralfunktion als hermitesch, $A\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) = A^*\left(\begin{matrix} \mathbf{r}' & \mathbf{r} \\ s' & s \end{matrix} \middle| \omega\right)$, und positiv definit. Mit Hilfe der Definition (2.20) und der Antikommutator-Relationen (2.1) folgt die überaus wichtige Summenregel

$$\int \frac{d(\hbar\omega)}{2\pi} A\left(\begin{matrix} \mathbf{r} & \mathbf{r}' \\ s & s' \end{matrix} \middle| \omega\right) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ss'}, \quad (\text{A.26})$$

welche aufzeigt, dass das spektrale Gewicht über alle Frequenzen aufsummiert der Anregung eines einzelnen Teilchens entspricht. Für die Diagonalelemente der Spektralfunktion in einer beliebigen Einteilchen-Basis $\xi_\kappa(\mathbf{r}_s)$ folgt aus (2.20) sowie (A.12) und (A.13)

$$\begin{aligned} A_{\kappa\kappa}(\omega) &= 2\pi \sum_\alpha \rho_\alpha \sum_{\alpha'} \left| \sum_s \int d\mathbf{r} \xi_\kappa(\mathbf{r}_s) \langle \alpha' | \psi_s^\dagger(\mathbf{r}, 0) | \alpha \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - (\varepsilon_{\alpha'} - \varepsilon_\alpha)) \\ &+ 2\pi \sum_\alpha \rho_\alpha \sum_{\alpha'} \left| \sum_s \int d\mathbf{r} \xi_\kappa^*(\mathbf{r}_s) \langle \alpha' | \psi_s(\mathbf{r}, 0) | \alpha \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + (\varepsilon_{\alpha'} - \varepsilon_\alpha)). \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Dementsprechend lässt sich $D(\hbar\omega) = \text{Tr} A(\omega)/(2\pi)$ als die Zustandsdichte eines wechselwirkenden Vielelektronen-Systems interpretieren, wobei die mit den Matrixelementen des statistischen Operators gewichtete Summe über α die thermische Mittelung über die möglichen Ausgangszustände darstellt.

A.2.2 Imaginäre Zeitargumente und Matsubara-Darstellung

Die Martin-Schwinger-Relation (A.15) impliziert eine Quasiperiodizität der kausalen Green-Funktion entlang der imaginären Zeitachse, wobei die Green-Funktion dort durch

$$G(t - t') = \Theta(i(t - t')) G^>(t - t') + \Theta(i(t' - t)) G^<(t - t') \quad (\text{A.28})$$

zunächst im Intervall $-i\hbar\beta < t - t' < i\hbar\beta$ definiert sei.² Mithin ist es nach Matsubara [17] möglich, die Green-Funktion für imaginäre Zeiten in ein Fourier-Reihe zu entwickeln:

$$G(t - t') = \frac{1}{-i\hbar\beta} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \tilde{G}(z_l) e^{-iz_l(t-t')}. \quad (\text{A.29a})$$

Die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten ergeben sich zu

$$\tilde{G}(z_l) = \int_0^{-i\hbar\beta} dt G(t - t') e^{iz_l(t-t')}, \quad (\text{A.29b})$$

wobei die fermionischen Matsubara-Frequenzen z_l , welche den Polen der Fermi-Funktion (A.17) entsprechen, durch

$$z_l = \frac{\mu}{\hbar} + i \frac{(2l + 1)\pi}{\hbar\beta} \quad \text{mit } l \in \mathbb{Z} \quad (\text{A.29c})$$

gegeben sind. Die Tatsache, dass nur die ungeraden Fourier-Koeffizienten Beiträge zur Reihenentwicklung liefern, ist eine Folge der Quasiperiodizität.

Für Funktionen, die eine echte Periodizität aufweisen, wie z.B. die Zweiteilchen-Dichtekorrelationsfunktion, ergibt sich hingegen eine Entwicklung, zu der nur die geraden Fourier-Komponenten an den sogenannten bosonischen Matsubara-Frequenzen

$$\zeta_l = i \frac{2l\pi}{\hbar\beta} \quad \text{mit } l \in \mathbb{Z} \quad (\text{A.30})$$

beitragen, bei denen es sich um die Pole der Bose-Funktion $g(\hbar\omega) := 1/(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)$ handelt.

Für die Matsubara-Koeffizienten lässt sich die Spektraldarstellung

$$\tilde{G} \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| z_l \right) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{A \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \right)}{z_l - \omega} \quad (\text{A.31})$$

ableiten, welche analytisch in die gesamte komplexe Frequenzebene fortgesetzt werden kann:

$$\tilde{G} \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| z \right) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{A \left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega \right)}{z - \omega}. \quad (\text{A.32})$$

Sucht man nun die Werte der Matsubara-Funktion infinitesimal über und unter der reellen Fre-

² Diese Definition folgt direkt aus den Analytizitätsbereichen der Propagatoren in der komplexen Zeitebene [18]. Sie lässt sich aufgrund der Quasiperiodizität auf beliebige imaginäre Zeiten ausdehnen.

quenzachse auf, so erhält man die retardierte und avancierte Green'sche Funktion:

$$G^{\text{ret}}\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega\right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{G}\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega + i\gamma\right) \quad (\text{A.33a})$$

$$G^{\text{av}}\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega\right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{G}\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega - i\gamma\right). \quad (\text{A.33b})$$

Auch die kausale Green-Funktion im Fall $T = 0$ lässt sich unmittelbar aus der Matsubara-Funktion zurückgewinnen,

$$G\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega\right)\Big|_{T=0} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{G}\left(\begin{array}{c} \mathbf{r} \ \mathbf{r}' \\ s \ s' \end{array} \middle| \omega + i\gamma \operatorname{sgn}(\hbar\omega - \mu)\right), \quad (\text{A.34})$$

weshalb die Verwendung des Matsubara-Formalismus eine sehr effiziente Methode zur Behandlung des Vielteilchen-Problems darstellt.

A.3 Numerik

A.3.1 VASP

Sämtliche numerischen Rechnungen wurden unter Verwendung des *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) [199–201] durchgeführt. Der Berechnung von Grundzustandseigenschaften und Quasiteilchen-Anregungsenergien liegt Version vasp.5.1.39 zugrunde. Die DFT-Implementierung beruht auf der selbstkonsistenten Lösung der Kohn-Sham-Gleichung (2.111) im reziproken Raum durch iterative Diagonalisierung des zugehörigen Hamilton-Operators. Als Basissatz dienen ebene Wellen bis zu einer festgelegten kinetischen Energie (Ebene-Wellen-Cutoff E_{cut}). Zur Darstellung der Valenzzustände wird die *projector-augmented wave method* (PAW) [202] eingesetzt, welche hinsichtlich der Beschreibung der Wellenfunktionen im Bereich der Atomrümpfe eine vergleichbare Qualität wie Allelektronen-Methoden gewährleistet.

DFT-Rechnungen in GGA basieren stets auf dem Funktional PW91 [88, 89], wobei intermediäre Spinpolarisationen nach dem durch von Barth und Hedin vorgeschlagenen Schema [76] interpoliert werden. Nähere Erläuterungen zu den Details der Implementierung verallgemeinerter Kohn-Sham-Funktionale mit Hartree-Fock-Anteil finden sich in Ref. [203]. LDA/GGA+ U -Rechnungen werden nach der Methode von Dudarev *et al.* [105] durchgeführt. Die Implementierung der GWA zur Bestimmung der Quasiteilchen-Energien nach dem G_0W_0 -Ansatz ist in Ref. [204] detailliert dargestellt. Die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion, welche in den Korrelationsanteil der Selbstenergie eingeht, wird vollständig berücksichtigt.

Die Berechnung der für die Absorptionsspektren notwendigen optischen Übergangsmatrixelemente erfolgt ebenfalls unter Verwendung von Version vasp.5.1.39 nach dem in Kap. 2.5.2 erläuterten longitudinalen Ansatz [205]. Im Gegensatz dazu baut die Implementierung der Bethe-Salpeter-Gleichung auf Version vasp.4.4 auf. Die entsprechenden Code-Teile wurden von Mitgliedern des Instituts für Festkörpertheorie und -optik der Friedrich-Schiller-Universität Jena in den letzten Jahren entwickelt. Die wesentlichen Entwicklungsschritte sind in den Refn. [207, 67, 96, 113, 115, 209] sowie der vorliegenden Arbeit dokumentiert. Die in die Berechnung des exzitonischen Hamilton-Operators einfließenden Bloch-Integrale werden lediglich aus dem Ebene-Wellen-Anteil

der Wellenfunktionen bestimmt. Zur Beschreibung der Abschirmfunktion kann wahlweise eine Abschirmkonstante ε_∞ oder die dielektrische Modellfunktion von Bechstedt *et al.* [133] benutzt werden. Letztere ist durch

$$\varepsilon(q, n) = 1 + \left[\frac{1}{\varepsilon_\infty - 1} + \frac{q^2}{q_{\text{TF}}^2} + \frac{3q^4}{4k_{\text{F}}^2 q_{\text{TF}}^2} \right]^{-1} \quad (\text{A.35})$$

gegeben und hängt neben der dielektrischen Konstante ε_∞ nur von der mittleren Elektronendichte n sowie dem Betrag des Vektors $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ ab. Hierbei bezeichnet $k_{\text{F}} = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ den Fermi-Vektor sowie $q_{\text{TF}} = \sqrt{\frac{4k_{\text{F}}}{\pi a_{\text{B}}}}$ den Thomas-Fermi-Vektor.

Aufgrund der enormen Speicheranforderungen werden die Wechselwirkungsmatrixelemente nur in einfacher Genauigkeit gespeichert.³ Die die Dimension des Hamilton-Operators bestimmende Zahl der Paar-Zustände wird durch einen Energie-Cutoff $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}}$ begrenzt. Diese sogenannte BSE-Cutoff-Energie bezieht sich jeweils auf die Anregungsenergien der unabhängigen Elektron-Loch-Paare ohne Berücksichtigung von Quasiteilchen-Korrekturen.

A.3.2 Konvergenzparameter

Im Folgenden werden die Konvergenzparameter für die numerischen Simulationen zu den im Hauptteil der Arbeit untersuchten Materialien aufgelistet. Wesentliche Kenngrößen sind hierbei der Ebene-Wellen-Cutoff zur Beschränkung des Basissatzes für die Wellenfunktionen sowie der verwendete \mathbf{k} -Punkt-Satz für die Brillouin-Zonen-Integrationen. Die für die Bestimmung von Quasiteilchen-Energien in der GWA erforderliche Berechnung der dielektrischen Funktion verlangt darüber hinaus die Berücksichtigung einer hinreichend großen Anzahl leerer Bänder.

Konvergenzparameter für MgO in Kapitel 3.4.4

Im Fall von MgO wurden die $2p$ - und $3s$ -Zustände des Mg-Atoms sowie die $2s$ - und $2p$ -Elektronen des O-Atoms als Valenzzustände betrachtet. Als Basissatz für die Darstellung der Wellenfunktionen dienten ebene Wellen mit kinetischen Energien bis zu 400 eV. Die Gitterkonstante wurde im Rahmen der GGA unter Verwendung von $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack- \mathbf{k} -Punkten ermittelt. Die Bestimmung der Quasiteilchen-Energien erfolgte mit Hilfe von $16 \times 16 \times 16$ Γ -zentrierten \mathbf{k} -Punkten, wobei in die Berechnung der dielektrischen Funktion 150 Bänder sowie das den Γ -Punkt enthaltende Untergitter von $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten einfließen. Zur Beschreibung des kurzreichweitigen Hartree-Fock-Anteils der Selbstenergie genügten ebenfalls $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkte.

Konvergenzparameter für die Übergangsmetalloxide in den Kapiteln 4 und 5

Bei den Übergangsmetalloxiden wurden jeweils die $3d$ - und $4s$ -Zustände des Metallatoms sowie die $2s$ - und $2p$ -Zustände des Sauerstoffs zu den Valenzzuständen gezählt. Die für die strukturelle Relaxation verwendeten Cutoff-Energien und \mathbf{k} -Punkt-Sätze sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

³ Die Speicheranforderungen sind für Arbeits- wie Festplattenspeicher gleichermaßen hoch: Da die Berechnung der einzelnen Matrixelemente selbst sehr zeitaufwendig ist, erweist es sich als vorteilhaft, den Exziton-Hamilton-Operator vollständig auf der Festplatte zu speichern.

	MnO	FeO	CoO	NiO
Cutoff-Energie E_{cut} [eV]	315	400	400	325
\mathbf{k} -Punkt-Satz	$8 \times 8 \times 8$	$16 \times 16 \times 16$	$16 \times 16 \times 16$	$8 \times 8 \times 8$

Für die Nichtmetalle MnO und NiO sind $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack- \mathbf{k} -Punkte zur Relaxierung der atomaren Geometrien ausreichend. Im Gegensatz zum experimentellen Befund sind CoO und FeO in der GGA metallisch. Deshalb wurde in diesen Fällen ein größerer \mathbf{k} -Punkt-Satz benutzt, um die Fermi-Fläche hinreichend genau abzutasten.

Den *GW*-Rechnungen liegen bei allen vier Oxiden Γ -zentrierte Sätze von $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten zugrunde. Um die dielektrische Funktion zu konvergieren, wurden bei den hier untersuchten Materialien 150 Bänder berücksichtigt, obwohl man auch für 100 Bänder schon sehr gute Ergebnisse erzielt. In die Berechnung der Response-Funktion flossen ebene Wellen bis zu kinetischen Energien von 200 eV ein.

Soweit nicht anders angegeben, wurden in den exzitonischen Hamilton-Operator Übergänge bis zu einer Cutoff-Energie von $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} = 20$ eV einbezogen. Im Fall der Übergangsmetalloxide genügt ein Satz von $8 \times 8 \times 8$ regulären \mathbf{k} -Punkten, um die Brillouin-Zone abzutasten. Für die Berechnung der Spektren mittels der Zeitentwicklungsmethode (nicht jedoch bei der Bestimmung der Eigenwerte der gebundenen Exzitonen) wurden die \mathbf{k} -Punkte gegenüber den Monkhorst-Pack-Positionen um das 0.2-, 0.3- bzw. 0.5-fache des Abstands benachbarter \mathbf{k} -Punkte entlang der reziproken Gittervektoren verschoben, um durch Aufhebung der Stern-Entartung ein gutes Sampling der Energieachse sicherzustellen und eine Übergewichtung von Hochsymmetriepunkten der Brillouin-Zone zu vermeiden.

Konvergenzparameter für CrBr₃ in Kapitel 6

Im Fall von CrBr₃ zählen die 4*s*- und 4*p*-Orbitale der Br-Atome sowie die 3*d*- und 4*s*-Elektronen der Cr-Atome zu den Valenzzuständen. Für die Grundzustandsrechnungen wurde ein Ebene-Wellen-Cutoff von 300 eV verwendet. Aufgrund der vergleichsweise großen Elementarzelle genügen $4 \times 4 \times 4$ \mathbf{k} -Punkte zum Sampling der Brillouin-Zone. Die verbleibenden Kräfte in der relaxierten Kristallstruktur sind kleiner als 1 meV/Å.

Für die *GW*-Rechnungen wurde der Ebene-Wellen-Cutoff aufgrund des sehr hohen Speicherbedarfs auf 250 eV reduziert. In die Berechnung der Abschirmfunktion wurden 160 Energiebänder einbezogen, während die Brillouin-Zone mit $4 \times 4 \times 4$ Γ -zentrierten \mathbf{k} -Punkten abgetastet wurde. Für die Bestimmung der BSE-Spektren wurden $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack-Punkte in derselben Weise, wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, verschoben. Auch im Fall von CrBr₃ betrug der Cutoff für die Übergänge, welche in die Berechnung des exzitonischen Hamilton-Operators einfließen, $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} = 20$ eV.

Literatur

- [1] P. A. M. Dirac: Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. In: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **123** (792), S. 714 (1929), URL: <http://www.jstor.org/stable/95222>.
- [2] L. D. Landau: The Theory of a Fermi Liquid. In: *Sov. Phys. JETP* **3** (6), S. 920 (1957).
- [3] L. Hedin: New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. In: *Phys. Rev.* **139** (3A), A796 (1965), DOI: [10.1103/PhysRev.139.A796](https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A796).
- [4] L. Hedin und S. Lundqvist: "Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids", in: *Solid State Physics. Advances in Research and Applications*, hg. von F. Seitz, D. Turnbull und H. Ehrenreich, Bd. 23, Academic Press, New York 1969, S. 1.
- [5] M. S. Hybertsen und S. G. Louie: Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. In: *Phys. Rev. B* **34** (8), S. 5390 (1986), DOI: [10.1103/PhysRevB.34.5390](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.5390).
- [6] L. J. Sham und T. M. Rice: Many-Particle Derivation of the Effective-Mass Equation for the Wannier Exciton. In: *Phys. Rev.* **144** (2), S. 708 (1966), DOI: [10.1103/PhysRev.144.708](https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.708).
- [7] S. Albrecht, L. Reining, R. Del Sole und G. Onida: Ab Initio Calculation of Excitonic Effects in the Optical Spectra of Semiconductors. In: *Phys. Rev. Lett.* **80** (20), S. 4510 (1998), DOI: [10.1103/PhysRevLett.80.4510](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4510).
- [8] L. X. Benedict, E. L. Shirley und R. B. Bohn: Optical Absorption of Insulators and the Electron-Hole Interaction: An Ab Initio Calculation. In: *Phys. Rev. Lett.* **80** (20), S. 4514 (1998), DOI: [10.1103/PhysRevLett.80.4514](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4514).
- [9] M. Rohlfing und S. G. Louie: Electron-Hole Excitations in Semiconductors and Insulators. In: *Phys. Rev. Lett.* **81** (11), S. 2312 (1998), DOI: [10.1103/PhysRevLett.81.2312](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.2312).
- [10] M. Born und R. Oppenheimer: Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Ann. Phys. (Leipzig)* **84** (20), S. 457 (1927), DOI: [10.1002/andp.19273892002](https://doi.org/10.1002/andp.19273892002).
- [11] W. Nolting: *Grundkurs Theoretische Physik 7: Viel-Teilchen-Theorie*. 6. Aufl., Springer, Berlin 2005, ISBN: 3-540-24117-5.
- [12] P. Jordan und E. Wigner: Über das Paulische Äquivalenzverbot. In: *Z. Phys.* **47** (9), S. 631 (1928), DOI: [10.1007/BF01331938](https://doi.org/10.1007/BF01331938).
- [13] W. Pauli jr.: Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons. In: *Z. Phys.* **43** (9), S. 601 (1927), DOI: [10.1007/BF01397326](https://doi.org/10.1007/BF01397326).
- [14] H. Stolz: *Einführung in die Vielelektronentheorie der Kristalle*. Akademie-Verlag, Berlin 1974.
- [15] E. M. Lifschitz und L. P. Pitajewski: *Landau-Lifschitz – Lehrbuch der theoretischen Physik IX: Statistische Physik. Teil 2. Theorie des kondensierten Zustandes*. 4. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1992, ISBN: 3-05-500063-3.
- [16] R. D. Mattuck: *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*. 2. Aufl., Dover Publications, New York 1992, ISBN: 0-486-67047-3.
- [17] T. Matsubara: A New Approach to Quantum-Statistical Mechanics. In: *Prog. Theor. Phys.* **14** (4), S. 351 (1955), DOI: [10.1143/PTP.14.351](https://doi.org/10.1143/PTP.14.351).
- [18] P. C. Martin und J. Schwinger: Theory of Many-Particle Systems. I. In: *Phys. Rev.* **115** (6), S. 1342 (1959), DOI: [10.1103/PhysRev.115.1342](https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.1342).
- [19] E. N. Economou: *Green's Functions in Quantum Physics*. 3. Aufl., Bd. 7, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin 2006, ISBN: 978-3-540-28838-1.
- [20] V. M. Galitskii und A. B. Migdal: Application of quantum field theory methods to the many body problem. In: *Sov. Phys. JETP* **7** (1), S. 96 (1958).
- [21] B. Holm: Total Energies from GW Calculations. In: *Phys. Rev. Lett.* **83** (4), S. 788 (1999), DOI: [10.1103/PhysRevLett.83.788](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.788).
- [22] B. Holm und F. Aryasetiawan: Total energy from the Galitskii-Migdal formula using realistic spectral functions. In: *Phys. Rev. B* **62** (8), S. 4858 (2000), DOI: [10.1103/PhysRevB.62.4858](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.4858).

- [23] P. García-González und R. W. Godby: Self-consistent calculation of total energies of the electron gas using many-body perturbation theory. In: *Phys. Rev. B* **63** (7), S. 075112 (2001), DOI: [10.1103/PhysRevB.63.075112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.075112).
- [24] R. Kubo: Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** (6), S. 570 (1957), DOI: [10.1143/JPSJ.12.570](https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570).
- [25] J. Hubbard: The description of collective motions in terms of many-body perturbation theory. In: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **240** (1223), S. 539 (1957), URL: <http://www.jstor.org/stable/100058>.
- [26] G. Baym und L. P. Kadanoff: Conservation Laws and Correlation Functions. In: *Phys. Rev.* **124** (2), S. 287 (1961), DOI: [10.1103/PhysRev.124.287](https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.287).
- [27] F. Aryasetiawan und K. Karlsson: Green's function formalism for calculating spin-wave spectra. In: *Phys. Rev. B* **60** (10), S. 7419 (1999), DOI: [10.1103/PhysRevB.60.7419](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.7419).
- [28] F. Aryasetiawan und S. Biermann: Generalized Hedin's Equations for Quantum Many-Body Systems with Spin-Dependent Interactions. In: *Phys. Rev. Lett.* **100** (11), S. 116402 (2008), DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.116402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.116402).
- [29] H. A. Bethe und E. E. Salpeter: A Relativistic Equation for Bound-State Problems. In: *Phys. Rev.* **82** (2), S. 309 (1951), Proceedings of the American Physical Society, DOI: [10.1103/PhysRev.82.291](https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.291).
- [30] E. E. Salpeter und H. A. Bethe: A Relativistic Equation for Bound-State Problems. In: *Phys. Rev.* **84** (6), S. 1232 (1951), DOI: [10.1103/PhysRev.84.1232](https://doi.org/10.1103/PhysRev.84.1232).
- [31] W. Hanke und L. J. Sham: Many-Particle Effects in the Optical Excitations of a Semiconductor. In: *Phys. Rev. Lett.* **43** (5), S. 387 (1979), DOI: [10.1103/PhysRevLett.43.387](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.387).
- [32] S. L. Adler: Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids. In: *Phys. Rev.* **126** (2), S. 413 (1962), DOI: [10.1103/PhysRev.126.413](https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.413).
- [33] N. Wiser: Dielectric Constant with Local Field Effects Included. In: *Phys. Rev.* **129** (1), S. 62 (1963), DOI: [10.1103/PhysRev.129.62](https://doi.org/10.1103/PhysRev.129.62).
- [34] S. K. Sinha, R. P. Gupta und D. L. Price: Microscopic theory of dielectric screening and lattice dynamics. I. Local-field corrections and dielectric constants. In: *Phys. Rev. B* **9** (6), S. 2564 (1974), DOI: [10.1103/PhysRevB.9.2564](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.2564).
- [35] W. Hanke und L. J. Sham: Local-field and excitonic effects in the optical spectrum of a covalent crystal. In: *Phys. Rev. B* **12** (10), S. 4501 (1975), DOI: [10.1103/PhysRevB.12.4501](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.4501).
- [36] W. Hanke: Dielectric theory of elementary excitations in crystals. In: *Adv. Phys.* **27** (2), S. 287 (1978), DOI: [10.1080/00018737800101384](https://doi.org/10.1080/00018737800101384).
- [37] S. Albrecht: Optical Absorption Spectra of Semiconductors and Insulators: Ab initio Calculation of Many-Body Effects. Dissertation, Ecole Polytechnique, Palaiseau 1999, URL: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=191799>.
- [38] G. Onida, L. Reining und A. Rubio: Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's Function approaches. In: *Rev. Mod. Phys.* **74** (2), S. 601 (2002), DOI: [10.1103/RevModPhys.74.601](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.74.601).
- [39] W. Hanke und L. J. Sham: Many-particle effects in the optical spectrum of a semiconductor. In: *Phys. Rev. B* **21** (10), S. 4656 (1980), DOI: [10.1103/PhysRevB.21.4656](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.4656).
- [40] F. Bloch: Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. In: *Z. Phys. A* **52** (7-8), S. 555 (1929), DOI: [10.1007/BF01339455](https://doi.org/10.1007/BF01339455).
- [41] A. J. Layzer: Properties of the One-Particle Green's Function for Nonuniform Many-Fermion Systems. In: *Phys. Rev.* **129** (2), S. 897 (1963), DOI: [10.1103/PhysRev.129.897](https://doi.org/10.1103/PhysRev.129.897).
- [42] O. Pulci, F. Bechstedt, G. Onida, R. Del Sole und L. Reining: State mixing for quasiparticles at surfaces: Nonperturbative *GW* approximation. In: *Phys. Rev. B* **60** (24), S. 16758 (1999), DOI: [10.1103/PhysRevB.60.16758](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.16758).
- [43] A. Schindlmayr und R. W. Godby: Systematic Vertex Corrections through Iterative Solution of Hedin's Equations Beyond the *GW* Approximation. In: *Phys. Rev. Lett.* **80** (8), S. 1702 (1998), DOI: [10.1103/PhysRevLett.80.1702](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1702).
- [44] P. Minnhagen: Vertex correction calculations for an electron gas. In: *J. Phys. C* **7** (17), S. 3013 (1974), DOI: [10.1088/0022-3719/7/17/011](https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/17/011).
- [45] W. Pauli jr.: Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. In: *Z. Phys.* **31** (1), S. 765 (1925), DOI: [10.1007/BF02980631](https://doi.org/10.1007/BF02980631).

- [46] R. Del Sole, L. Reining und R. W. Godby: $GW\Gamma$ approximation for electron self-energies in semiconductors and insulators. In: *Phys. Rev. B* **49** (12), S. 8024 (1994), DOI: [10.1103/PhysRevB.49.8024](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.8024).
- [47] F. Bruneval, F. Sottile, V. Olevano, R. Del Sole und L. Reining: Many-Body Perturbation Theory Using the Density-Functional Concept: Beyond the GW Approximation. In: *Phys. Rev. Lett.* **94** (18), S. 186402 (2005), DOI: [10.1103/PhysRevLett.94.186402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.186402).
- [48] A. Fleszar und W. Hanke: Electronic structure of II^B -VI semiconductors in the GW approximation. In: *Phys. Rev. B* **71** (4), S. 045207 (2005), DOI: [10.1103/PhysRevB.71.045207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.045207).
- [49] A. J. Morris, M. Stankovski, K. T. Delaney, P. Rinke, P. García-González und R. W. Godby: Vertex corrections in localized and extended systems. In: *Phys. Rev. B* **76** (15), S. 155106 (2007), DOI: [10.1103/PhysRevB.76.155106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.155106).
- [50] F. Aryasetiawan und O. Gunnarsson: The GW method. In: *Rep. Prog. Phys.* **61** (3), S. 237 (1998), DOI: [10.1088/0034-4885/61/3/002](https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/3/002).
- [51] W. G. Aulbur, L. Jönsson und J. W. Wilkins: “Quasiparticle calculations in solids”, in: *Solid State Physics. Advances in Research and Applications*, hg. von H. Ehrenreich und F. Spaepen, Bd. 54, Academic Press, San Diego 2000, S. 1.
- [52] U. von Barth und B. Holm: Self-consistent GW_0 results for the electron gas: Fixed screened potential W_0 within the random-phase approximation. In: *Phys. Rev. B* **54** (12), S. 8411 (1996), DOI: [10.1103/PhysRevB.54.8411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.8411).
- [53] B. Holm und U. von Barth: Fully self-consistent GW self-energy of the electron gas. In: *Phys. Rev. B* **57** (4), S. 2108 (1998), DOI: [10.1103/PhysRevB.57.2108](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.2108).
- [54] M. Shishkin und G. Kresse: Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators. In: *Phys. Rev. B* **75** (23), S. 235102 (2007), DOI: [10.1103/PhysRevB.75.235102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.235102).
- [55] F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin und G. Kresse: Quasiparticle band structure based on a generalized Kohn-Sham scheme. In: *Phys. Rev. B* **76** (11), S. 115109 (2007), DOI: [10.1103/PhysRevB.76.115109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.115109).
- [56] S. V. Faleev, M. van Schilfgaarde und T. Kotani: All-Electron Self-Consistent GW Approximation: Application to Si, MnO, and NiO. In: *Phys. Rev. Lett.* **93** (12), S. 126406 (2004), DOI: [10.1103/PhysRevLett.93.126406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.126406).
- [57] M. van Schilfgaarde, T. Kotani und S. Faleev: Quasiparticle Self-Consistent GW Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* **96** (22), S. 226402 (2006), DOI: [10.1103/PhysRevLett.96.226402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.226402).
- [58] M. Shishkin, M. Marsman und G. Kresse: Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent GW Calculations with Vertex Corrections. In: *Phys. Rev. Lett.* **99** (24), S. 246403 (2007), DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.246403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.246403).
- [59] M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke und E. K. U. Gross, Hg.: *Time-Dependent Density Functional Theory*. Bd. 706, Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin 2006, ISBN: 978-3-540-35422-2, DOI: [10.1007/b11767107](https://doi.org/10.1007/b11767107).
- [60] L. Reining, V. Olevano, A. Rubio und G. Onida: Excitonic Effects in Solids Described by Time-Dependent Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* **88** (6), S. 066404 (2002), DOI: [10.1103/PhysRevLett.88.066404](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.066404).
- [61] G. Adragna, R. Del Sole und A. Marini: Ab initio calculation of the exchange-correlation kernel in extended systems. In: *Phys. Rev. B* **68** (16), S. 165108 (2003), DOI: [10.1103/PhysRevB.68.165108](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.165108).
- [62] F. Sottile, V. Olevano und L. Reining: Parameter-Free Calculation of Response Functions in Time-Dependent Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* **91** (5), S. 056402 (2003), DOI: [10.1103/PhysRevLett.91.056402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.056402).
- [63] R. Zimmermann: Dynamical Screening of the Wannier Exciton. In: *Phys. Status Solidi B* **48** (2), S. 603 (1971), DOI: [10.1002/pssb.2220480218](https://doi.org/10.1002/pssb.2220480218).
- [64] B. Adolph, V. I. Gavrilenko, K. Tenelsen, F. Bechstedt und R. Del Sole: Nonlocality and many-body effects in the optical properties of semiconductors. In: *Phys. Rev. B* **53** (15), S. 9797 (1996), DOI: [10.1103/PhysRevB.53.9797](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.9797).
- [65] M. S. Hybertsen und S. G. Louie: Ab initio static dielectric matrices from the density-functional approach. I. Formulation and application to semiconductors and insulators. In: *Phys. Rev. B* **35** (11), S. 5585 (1987), DOI: [10.1103/PhysRevB.35.5585](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.5585).
- [66] H. Ehrenreich und M. H. Cohen: Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem. In: *Phys. Rev.* **115** (4), S. 786 (1959), DOI: [10.1103/PhysRev.115.786](https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.786).

- [67] P. Hahn: Berechnung von Vielteilcheneffekten in den Anregungsspektren von Kristallen, Oberflächen und Molekülen. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena 2004, URL: <http://d-nb.info/973939079>.
- [68] K. Shindo: Effective Electron-Hole Interaction in Shallow Excitons. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* **29** (2), S. 287 (1970), DOI: [10.1143/JPSJ.29.287](https://doi.org/10.1143/JPSJ.29.287).
- [69] M. Rohlfing und S. G. Louie: Electron-hole excitations and optical spectra from first principles. In: *Phys. Rev. B* **62** (8), S. 4927 (2000), DOI: [10.1103/PhysRevB.62.4927](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.4927).
- [70] P. Romaniello, D. Sangalli, J. A. Berger, F. Sottile, L. G. Molinari, L. Reining und G. Onida: Double excitations in finite systems. In: *J. Chem. Phys.* **130** (4), S. 044108 (2009), DOI: [10.1063/1.3065669](https://doi.org/10.1063/1.3065669).
- [71] A. Marini und R. Del Sole: Dynamical Excitonic Effects in Metals and Semiconductors. In: *Phys. Rev. Lett.* **91** (17), S. 176402 (2003), DOI: [10.1103/PhysRevLett.91.176402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.176402).
- [72] F. Bechstedt, K. Tenelsen, B. Adolph und R. Del Sole: Compensation of Dynamical Quasiparticle and Vertex Corrections in Optical Spectra. In: *Phys. Rev. Lett.* **78** (8), S. 1528 (1997), DOI: [10.1103/PhysRevLett.78.1528](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1528).
- [73] R. O. Jones und O. Gunnarsson: The density functional formalism, its applications and prospects. In: *Rev. Mod. Phys.* **61** (3), S. 689 (1989), DOI: [10.1103/RevModPhys.61.689](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689).
- [74] R. M. Dreizler und E. K. U. Gross: *Density Functional Theory. An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer-Verlag, Berlin 1990.
- [75] P. Hohenberg und W. Kohn: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* **136** (3B), B864 (1964), DOI: [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [76] U. von Barth und L. Hedin: A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. In: *J. Phys. C* **5** (13), S. 1629 (1972), DOI: [10.1088/0022-3719/5/13/012](https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012).
- [77] A. K. Rajagopal und J. Callaway: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev. B* **7** (5), S. 1912 (1973), DOI: [10.1103/PhysRevB.7.1912](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.1912).
- [78] A. K. Rajagopal: Inhomogeneous relativistic electron gas. In: *J. Phys. C* **11** (24), S. L943 (1978), DOI: [10.1088/0022-3719/11/24/002](https://doi.org/10.1088/0022-3719/11/24/002).
- [79] A. H. MacDonald und S. H. Vosko: A relativistic density functional formalism. In: *J. Phys. C* **12** (15), S. 2977 (1979), DOI: [10.1088/0022-3719/12/15/007](https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/15/007).
- [80] M. Levy: Electron densities in search of Hamiltonians. In: *Phys. Rev. A* **26** (3), S. 1200 (1982), DOI: [10.1103/PhysRevA.26.1200](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.1200).
- [81] E. H. Lieb: Density Functionals for Coulomb Systems. In: *Int. J. Quantum Chem.* **24** (3), S. 243 (1982), DOI: [10.1002/qua.560240302](https://doi.org/10.1002/qua.560240302).
- [82] W. Kohn und L. J. Sham: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* **140** (4A), A1133 (1965), DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [83] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski und M. Levy: Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem. In: *Phys. Rev. B* **53** (7), S. 3764 (1996), DOI: [10.1103/PhysRevB.53.3764](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.3764).
- [84] O. Gunnarsson und B. I. Lundqvist: Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. In: *Phys. Rev. B* **13** (10), S. 4274 (1976), DOI: [10.1103/PhysRevB.13.4274](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.4274).
- [85] J. P. Perdew und A. Zunger: Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. In: *Phys. Rev. B* **23** (10), S. 5048 (1981), DOI: [10.1103/PhysRevB.23.5048](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048).
- [86] D. M. Ceperley und B. J. Alder: Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. In: *Phys. Rev. Lett.* **45** (7), S. 566 (1980), DOI: [10.1103/PhysRevLett.45.566](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566).
- [87] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. In: *Can. J. Phys.* **58** (8), S. 1200 (1980), DOI: [10.1139/p80-159](https://doi.org/10.1139/p80-159).
- [88] J. P. Perdew: Unified Theory of Exchange and Correlation beyond the Local Density Approximation. In: *Electronic Structure of Solids '91*, hg. von P. Ziesche und H. Eschrig, Akademie-Verlag, Berlin 1991, S. 11.
- [89] J. P. Perdew und Y. Wang: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. In: *Phys. Rev. B* **45** (23), S. 13244 (1992), DOI: [10.1103/PhysRevB.45.13244](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244).
- [90] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* **77** (18), S. 3865 (1996), DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [91] A. D. Becke: A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. In: *J. Chem. Phys.* **98** (2), S. 1372 (1993), DOI: [10.1063/1.464304](https://doi.org/10.1063/1.464304).

- [92] J. Heyd, G. E. Scuseria und M. Ernzerhof: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. In: *J. Chem. Phys.* **118** (18), S. 8207 (2003), DOI: [10.1063/1.1564060](https://doi.org/10.1063/1.1564060).
- [93] J. P. Perdew, M. Ernzerhof und K. Burke: Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. In: *J. Chem. Phys.* **105** (22), S. 9982 (1996), DOI: [10.1063/1.472933](https://doi.org/10.1063/1.472933).
- [94] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov und G. E. Scuseria: Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. In: *J. Chem. Phys.* **125** (22), S. 224106 (2006), DOI: [10.1063/1.2404663](https://doi.org/10.1063/1.2404663).
- [95] C. Adamo und V. Barone: Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. In: *J. Chem. Phys.* **110** (13), S. 6158 (1999), DOI: [10.1063/1.478522](https://doi.org/10.1063/1.478522).
- [96] F. Fuchs: Ab-initio-Methoden zur Berechnung der elektronischen Anregungseigenschaften von Halbleitern und Isolatoren unter Berücksichtigung von Vielteilchen-Effekten. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena 2008, URL: <http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=12532>.
- [97] F. Bechstedt, F. Fuchs und G. Kresse: Ab-initio theory of semiconductor band structures: New developments and progress. In: *Phys. Status Solidi B* **246** (8), S. 1877 (2009), DOI: [10.1002/pssb.200945074](https://doi.org/10.1002/pssb.200945074).
- [98] F. Bruneval, N. Vast und L. Reining: Effect of self-consistency on quasiparticles in solids. In: *Phys. Rev. B* **74** (4), S. 045102 (2006), DOI: [10.1103/PhysRevB.74.045102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.045102).
- [99] J. Hubbard: Electron correlations in narrow energy bands. In: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **276** (1365), S. 238 (1963), URL: <http://www.jstor.org/stable/2414761>.
- [100] J. Hubbard: Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case. In: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **277** (1369), S. 237 (1964), URL: <http://www.jstor.org/stable/2414862>.
- [101] J. Hubbard: Electron correlations in narrow energy bands. III. An improved solution. In: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **281** (1386), S. 401 (1964), URL: <http://www.jstor.org/stable/2414888>.
- [102] V. I. Anisimov, J. Zaanen und O. K. Andersen: Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . In: *Phys. Rev. B* **44** (3), S. 943 (1991), DOI: [10.1103/PhysRevB.44.943](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943).
- [103] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk und G. A. Sawatzky: Density-functional theory and NiO photoemission spectra. In: *Phys. Rev. B* **48** (23), S. 16929 (1993), DOI: [10.1103/PhysRevB.48.16929](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16929).
- [104] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov und J. Zaanen: Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. In: *Phys. Rev. B* **52** (8), R5467 (1995), DOI: [10.1103/PhysRevB.52.R5467](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467).
- [105] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys und A. P. Sutton: Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. In: *Phys. Rev. B* **57** (3), S. 1505 (1998), DOI: [10.1103/PhysRevB.57.1505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505).
- [106] T. Miyake, P. Zhang, M. L. Cohen und S. G. Louie: Quasiparticle energy of semicore d electrons in ZnS: Combined LDA+ U and GW approach. In: *Phys. Rev. B* **74** (24), S. 245213 (2006), DOI: [10.1103/PhysRevB.74.245213](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.245213).
- [107] S. Kobayashi, Y. Nohara, S. Yamamoto und T. Fujiwara: GW approximation with LSDA+ U method and applications to NiO, MnO, and V_2O_3 . In: *Phys. Rev. B* **78** (15), S. 155112 (2008), DOI: [10.1103/PhysRevB.78.155112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.155112).
- [108] H. Jiang, R. I. Gomez-Abal, P. Rinke und M. Scheffler: Localized and Itinerant States in Lanthanide Oxides United by GW @ LDA+ U . In: *Phys. Rev. Lett.* **102** (12), S. 126403 (2009), DOI: [10.1103/PhysRevLett.102.126403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.126403).
- [109] L. J. Sham und M. Schlüter: Density-functional theory of the band gap. In: *Phys. Rev. Lett.* **51** (20), S. 1888 (1983), DOI: [10.1103/PhysRevLett.51.1888](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.51.1888).
- [110] L. J. Sham und M. Schlüter: Density-functional theory of the band gap. In: *Phys. Rev. B* **32** (6), S. 3883 (1985), DOI: [10.1103/PhysRevB.32.3883](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.3883).
- [111] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham: Accurate Exchange-Correlation Potential for Silicon and Its Discontinuity on Addition of an Electron. In: *Phys. Rev. Lett.* **56** (22), S. 2415 (1986), DOI: [10.1103/PhysRevLett.56.2415](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.2415).
- [112] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham: Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors. In: *Phys. Rev. B* **37** (17), S. 10159 (1988), DOI: [10.1103/PhysRevB.37.10159](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.10159).
- [113] P. H. Hahn, W. G. Schmidt und F. Bechstedt: Bulk Excitonic Effects in Surface Optical Spectra. In: *Phys. Rev. Lett.* **88** (1), S. 016402 (2001), DOI: [10.1103/PhysRevLett.88.016402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.016402).

- [114] P. Puschnig und C. Ambrosch-Draxl: Optical absorption spectra of semiconductors and insulators including electron-hole correlations: An ab initio study within the LAPW method. In: *Phys. Rev. B* **66** (16), S. 165105 (2002), DOI: [10.1103/PhysRevB.66.165105](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.165105).
- [115] W. G. Schmidt, S. Glutsch, P. H. Hahn und F. Bechstedt: Efficient $\mathcal{O}(n^2)$ method to solve the Bethe-Salpeter equation. In: *Phys. Rev. B* **67** (8), S. 085307 (2003), DOI: [10.1103/PhysRevB.67.085307](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.085307).
- [116] J. Frenkel: On the Transformation of light into Heat in Solids. I. In: *Phys. Rev.* **37** (1), S. 17 (1931), DOI: [10.1103/PhysRev.37.17](https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.17).
- [117] J. Frenkel: On the Transformation of Light into Heat in Solids. II. In: *Phys. Rev.* **37** (10), S. 1276 (1931), DOI: [10.1103/PhysRev.37.1276](https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.1276).
- [118] G. H. Wannier: The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. In: *Phys. Rev.* **52** (3), S. 191 (1937), DOI: [10.1103/PhysRev.52.191](https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.191).
- [119] N. F. Mott: Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals. In: *Trans. Faraday Soc.* **34** (1), S. 500 (1938), DOI: [10.1039/TF9383400500](https://doi.org/10.1039/TF9383400500).
- [120] C. F. Klingshirn: *Semiconductor Optics*. 3. Aufl., Springer, Berlin 2007, ISBN: 978-3-540-38345-1.
- [121] R. Zimmermann: Influence of the Non-Hermitian Splitting Terms on Excitonic Spectra. In: *Phys. Status Solidi B* **41** (1), S. 23 (1970), DOI: [10.1002/pssb.19700410103](https://doi.org/10.1002/pssb.19700410103).
- [122] V. Olevano und L. Reining: Excitonic Effects on the Silicon Plasmon Resonance. In: *Phys. Rev. Lett.* **86** (26), S. 5962 (2001), DOI: [10.1103/PhysRevLett.86.5962](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5962).
- [123] P. Puschnig und C. Ambrosch-Draxl: Going beyond the Tamm-Dancoff approximation in the Bethe-Salpeter approach to the optical properties of solids. APS March Meeting, 2007, URL: <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2007.MAR.L19.4>.
- [124] M. Grüning, A. Marini und X. Gonze: Exciton-Plasmon States in Nanoscale Materials: Breakdown of the Tamm-Dancoff Approximation. In: *Nano Lett.* **9** (8), S. 2820 (2009), DOI: [doi:10.1021/nl803717g](https://doi.org/10.1021/nl803717g).
- [125] S. Glutsch, D. S. Chemla und F. Bechstedt: Numerical calculation of the optical absorption in semiconductor quantum structures. In: *Phys. Rev. B* **54** (16), S. 11592 (1996), DOI: [10.1103/PhysRevB.54.11592](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11592).
- [126] T. Kalkreuter und H. Simma: An accelerated conjugate-gradient algorithm to compute low-lying eigenvalues – a study for the Dirac operator in SU(2) lattice QCD. In: *Comput. Phys. Commun.* **93** (1), S. 33 (1996), DOI: [0.1016/0010-4655\(95\)00126-3](https://doi.org/0.1016/0010-4655(95)00126-3).
- [127] J. K. L. MacDonald: On the Modified Ritz Variation Method. In: *Phys. Rev.* **46** (9), S. 828 (1934), DOI: [10.1103/PhysRev.46.828](https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.828).
- [128] L.-W. Wang und A. Zunger: Electronic Structure Pseudopotential Calculations of Large (~ 1000 Atoms) Si Quantum Dots. In: *J. Phys. Chem.* **98** (8), S. 2158 (1994), DOI: [10.1021/j100059a032](https://doi.org/10.1021/j100059a032).
- [129] L.-W. Wang und A. Zunger: Solving Schrödinger's equation around a desired energy: Application to silicon quantum dots. In: *J. Chem. Phys.* **100** (3), S. 2394 (1994), DOI: [10.1063/1.466486](https://doi.org/10.1063/1.466486).
- [130] R. Laskowski, N. E. Christensen, G. Santi und C. Ambrosch-Draxl: Ab initio calculations of excitons in GaN. In: *Phys. Rev. B* **72** (3), S. 035204 (2005), DOI: [10.1103/PhysRevB.72.035204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035204).
- [131] R. Laskowski und N. E. Christensen: Ab initio calculation of excitons in ZnO. In: *Phys. Rev. B* **73** (4), S. 045201 (2006), DOI: [10.1103/PhysRevB.73.045201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045201).
- [132] H. J. Monkhorst und J. D. Pack: Special points for Brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* **13** (12), S. 5188 (1976), DOI: [10.1103/PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188).
- [133] F. Bechstedt, R. Del Sole, G. Cappellini und L. Reining: An Efficient Method for Calculating Quasiparticle Energies in Semiconductors. In: *Solid State Commun.* **84** (7), S. 765 (1992), DOI: [10.1016/0038-1098\(92\)90476-P](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90476-P).
- [134] G. Cappellini, R. Del Sole, L. Reining und F. Bechstedt: Model dielectric function for semiconductors. In: *Phys. Rev. B* **47** (15), S. 9892 (1993), DOI: [10.1103/PhysRevB.47.9892](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.9892).
- [135] D. M. Roessler und W. C. Walker: Electronic Spectrum and Ultraviolet Optical Properties of Crystalline MgO. In: *Phys. Rev.* **159** (3), S. 733 (1967), DOI: [10.1103/PhysRev.159.733](https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.733).
- [136] R. C. Whited, C. J. Flaten und W. C. Walker: Exciton thermorefectance of MgO and CaO. In: *Solid State Commun.* **13** (11), S. 1903 (1973), DOI: [10.1016/0038-1098\(73\)90754-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90754-0).
- [137] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller und F. Bechstedt: First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. In: *Phys. Rev. B* **73** (24), S. 245212 (2006), DOI: [10.1103/PhysRevB.73.245212](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.245212).

- [138] W. Martienssen und H. Warlimont, Hg.: *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer, Berlin 2005, ISBN: 3-540-44376-2.
- [139] N.-P. Wang, M. Rohlfiing, P. Krüger und J. Pollmann: Electronic excitations of CO adsorbed on MgO(001). In: *Appl. Phys. A* **78** (2), S. 213 (2004), DOI: [10.1007/s00339-003-2305-3](https://doi.org/10.1007/s00339-003-2305-3).
- [140] R. C. Whited und W. C. Walker: Exciton Spectra of CaO and MgO. In: *Phys. Rev. Lett.* **22** (26), S. 1428 (1969), DOI: [10.1103/PhysRevLett.22.1428](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.22.1428).
- [141] J. H. de Boer und E. J. W. Verwey: Semi-Conductors with Partially and with Completely Filled 3d-Lattice Bands. In: *Proc. Phys. Soc.* **49** (4S), S. 59 (1937), DOI: [10.1088/0959-5309/49/4S/307](https://doi.org/10.1088/0959-5309/49/4S/307).
- [142] N. F. Mott und R. Peierls: Discussion of the Paper by de Boer and Verwey. In: *Proc. Phys. Soc.* **49** (4S), S. 72 (1937), DOI: [10.1088/0959-5309/49/4S/308](https://doi.org/10.1088/0959-5309/49/4S/308).
- [143] C. G. Shull, W. A. Strauser und E. O. Wollan: Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances. In: *Phys. Rev.* **83** (2), S. 333 (13 1951), DOI: [10.1103/PhysRev.83.333](https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.333).
- [144] W. Jauch, M. Reehuis, H. J. Bleif, F. Kubanek und P. Pattison: Crystallographic symmetry and magnetic structure of CoO. In: *Phys. Rev. B* **64** (5), S. 052102 (2001), DOI: [10.1103/PhysRevB.64.052102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.052102).
- [145] A. K. Cheetham und D. A. O. Hope: Magnetic ordering and exchange effects in the antiferromagnetic solid solutions $Mn_xNi_{1-x}O$. In: *Phys. Rev. B* **27** (11), S. 6964 (1983), DOI: [10.1103/PhysRevB.27.6964](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.6964).
- [146] B. Hentschel: Stoichiometric FeO as Metastable Intermediate of the Decomposition of Wustite at 225°C. In: *Z. Naturforsch. A* **25**, S. 1996 (1970).
- [147] W. L. Roth: Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO. In: *Phys. Rev.* **110** (6), S. 1333 (1958), DOI: [10.1103/PhysRev.110.1333](https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.1333).
- [148] P. A. Cox: *Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties*. The International Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1995, ISBN: 0-19-855925-9.
- [149] A. Schrön: Parameterfreie Untersuchungen an MnO in verschiedenen Kristallstrukturen und unter Berücksichtigung nichtlokaler Austauscheffekte. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität, Jena 2009, URL: <http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=14999>.
- [150] R. I. Hines, N. L. Allan, G. S. Bell und W. C. Mackrodt: An ab initio Hartree - Fock study of the magnetic states of the polymorphs of MnS. In: *J. Phys. Condens. Mat.* **9** (34), S. 7105 (1997), DOI: [10.1088/0953-8984/9/34/005](https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/34/005).
- [151] J. E. Pask, D. J. Singh, I. I. Mazin, C. S. Hellberg und J. Kortus: Structural, electronic, and magnetic properties of MnO. In: *Phys. Rev. B* **64** (2), S. 024403 (2001), DOI: [10.1103/PhysRevB.64.024403](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.024403).
- [152] H. A. Kramers: L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique. In: *Physica* **1**, S. 182 (1934), DOI: [10.1016/S0031-8914\(34\)90023-9](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90023-9).
- [153] P. W. Anderson: Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. In: *Phys. Rev.* **79** (2), S. 350 (1950), DOI: [10.1103/PhysRev.79.350](https://doi.org/10.1103/PhysRev.79.350).
- [154] B. H. Brandow: Electronic structure of Mott insulators. In: *Adv. Phys.* **26** (5), S. 651 (1977), DOI: [10.1080/00018737700101443](https://doi.org/10.1080/00018737700101443).
- [155] J. Zaanen, G. A. Sawatzky und J. W. Allen: Band Gaps and Electronic Structure of Transition-Metal Compounds. In: *Phys. Rev. Lett.* **55** (4), S. 418 (1985), DOI: [10.1103/PhysRevLett.55.418](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.418).
- [156] J. Zaanen und G. A. Sawatzky: Systematics in Band Gaps and Optical Spectra of 3D Transition Metal Compounds. In: *J. Solid State Chem.* **88** (1), S. 8 (1990), DOI: [10.1016/0022-4596\(90\)90202-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90202-9).
- [157] W. Luo, A. Franceschetti, M. Varela, J. Tao, S. J. Pennycook und S. T. Pantelides: Orbital-Occupancy versus Charge Ordering and the Strength of Electron Correlations in Electron-Doped $CaMnO_3$. In: *Phys. Rev. Lett.* **99** (3), S. 036402 (2007), DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.036402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.036402).
- [158] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi und J. Kübler: Transition-Metal Monoxides: Band or Mott insulators. In: *Phys. Rev. Lett.* **52** (20), S. 1830 (1984), DOI: [10.1103/PhysRevLett.52.1830](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1830).
- [159] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams und J. Kübler: Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations. In: *Phys. Rev. B* **30** (8), S. 4734 (1984), DOI: [10.1103/PhysRevB.30.4734](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.4734).
- [160] P. Dufek, P. Blaha, V. Sliwko und K. Schwarz: Generalized-gradient-approximation description of band splittings in transition-metal oxides and fluorides. In: *Phys. Rev. B* **49** (15), S. 10170 (1994), DOI: [10.1103/PhysRevB.49.10170](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.10170).
- [161] P. D. Battle und A. K. Cheetham: The magnetic structure of non-stoichiometric ferrous oxide. In: *J. Phys. C* **12** (2), S. 337 (1979), DOI: [10.1088/0022-3719/12/2/021](https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/2/021).

- [162] D. C. Khan und R. A. Erickson: Magnetic Form Factor of Co^{++} Ion in Cobaltous Oxide. In: *Phys. Rev. B* **1** (5), S. 2243 (1970), DOI: [10.1103/PhysRevB.1.2243](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.2243).
- [163] D. Herrmann-Ronzaud, P. Burellet und J. Rossat-Mignod: Equivalent type-II magnetic structures: CoO , a collinear antiferromagnet. In: *J. Phys. C* **11** (10), S. 2123 (1978), DOI: [10.1088/0022-3719/11/10/023](https://doi.org/10.1088/0022-3719/11/10/023).
- [164] M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa und G. Kresse: Hybrid functionals applied to extended systems. In: *J. Phys. Condens. Mat.* **20** (6), S. 064201 (2008), DOI: [10.1088/0953-8984/20/6/064201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/6/064201).
- [165] J. N. Plendl, L. C. Mansur, S. S. Mitra und I. F. Chang: Reststrahlen Spectrum of MnO . In: *Solid State Commun.* **7** (1), S. 109 (1969), DOI: [10.1016/0038-1098\(69\)90704-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90704-2).
- [166] P. J. Gielisse, J. N. Plendl, L. C. Mansur, R. Marshall, S. S. Mitra, R. Mykolaewycz und A. Smakula: Infrared Properties of NiO and CoO and Their Mixed Crystals. In: *J. Appl. Phys.* **36** (8), S. 2446 (1965), DOI: [10.1063/1.1714508](https://doi.org/10.1063/1.1714508).
- [167] S. Mochizuki und M. Satoh: Infrared Spectra of Single-Crystal NiO at High Temperatures. In: *Phys. Status Solidi B* **106** (2), S. 667 (1981), DOI: [10.1002/pssb.2221060232](https://doi.org/10.1002/pssb.2221060232).
- [168] J. van Elp, R. H. Potze, H. Eskes, R. Berger und G. A. Sawatzky: Electronic structure of MnO . In: *Phys. Rev. B* **44** (4), S. 1530 (1991), DOI: [10.1103/PhysRevB.44.1530](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.1530).
- [169] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot und T. S. Turner: Electronic structure of CoO , Li-doped CoO , and LiCoO_2 . In: *Phys. Rev. B* **44** (12), S. 6090 (1991), DOI: [10.1103/PhysRevB.44.6090](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.6090).
- [170] G. A. Sawatzky und J. W. Allen: Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO . In: *Phys. Rev. Lett.* **53** (24), S. 2339 (1984), DOI: [10.1103/PhysRevLett.53.2339](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2339).
- [171] И. А. Драбкин, Л. Т. Емельянова, Р. Н. Искендеров und Я. М. Ксендзов: Фотопроводимость монокристаллов MnO . In: *Физика Твёрдого Тела* **10** (10), S. 3082 (1968).
- [172] M. Gvishi und D. S. Tannhauser: Hall Mobility and Defect Structure in Undoped and Cr or Ti-doped CoO at high temperature. In: *J. Phys. Chem. Solids* **33** (4), S. 893 (1972), DOI: [10.1016/S0022-3697\(72\)80105-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(72)80105-7).
- [173] Я. М. Ксендзов und И. А. Драбкин: О ширине запрещенной зоны в закиси никеля. In: *Физика Твёрдого Тела* **7** (6), S. 1884 (1965).
- [174] Р. Н. Искендеров, И. А. Драбкин, Л. Т. Емельянова und Я. М. Ксендзов: Исследование спектра поглощения монокристаллов MnO . In: *Физика Твёрдого Тела* **10** (8), S. 2573 (1968).
- [175] H. K. Bowen, D. Adler und B. H. Auken: Electrical and Optical Properties of FeO . In: *J. Solid State Chem.* **12** (3-4), S. 355 (1975), DOI: [10.1016/0022-4596\(75\)90340-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90340-0).
- [176] G. W. Pratt Jr. und R. Coelho: Optical Absorption of CoO and MnO above and below the Néel Temperature. In: *Phys. Rev.* **116** (2), S. 281 (1959), DOI: [10.1103/PhysRev.116.281](https://doi.org/10.1103/PhysRev.116.281).
- [177] R. J. Powell und W. E. Spicer: Optical Properties of NiO and CoO . In: *Phys. Rev. B* **2** (6), S. 2182 (1970), DOI: [10.1103/PhysRevB.2.2182](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.2182).
- [178] T. D. Kang, H. S. Lee und H. Lee: Optical Properties of Black NiO and CoO Single Crystals Studied with Spectroscopic Ellipsometry. In: *J. Korean Phys. Soc.* **50** (3), S. 632 (2007).
- [179] F. Fuchs und F. Bechstedt: Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states. In: *Phys. Rev. B* **77** (15), S. 155107 (2008), DOI: [10.1103/PhysRevB.77.155107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155107).
- [180] R. Zimmermann, P. Steiner, R. Claessen, F. Reinert, S. Hüfner, P. Blaha und P. Dufek: Electronic structure of 3d-transition-metal oxides: on-site Coulomb repulsion versus covalency. In: *J. Phys. Condens. Mat.* **11** (7), S. 1657 (1999), DOI: [10.1088/0953-8984/11/7/002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/7/002).
- [181] L. Messick, W. C. Walker und R. Glosser: Direct and Temperature-Modulated Reflectance Spectra of MnO , CoO , and NiO . In: *Phys. Rev. B* **6** (10), S. 3941 (1972), DOI: [10.1103/PhysRevB.6.3941](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.3941).
- [182] Я. М. Ксендзов, И. Л. Коробова, К. К. Сидорин und Г. П. Старцев: Электронная Структура MnO . In: *Физика, Твёрдого Тела* **18** (1), S. 173 (1976).
- [183] R. Goldhahn und P. Schley: Ellipsometry of NiO . unveröffentlicht, 2007.
- [184] B. Prévot, J. Biellmann, M. F. Meftah und M. Sieskind: Infra-Red Reflectivity of Non-Stoichiometric Ferrous Oxide. In: *Phys. Status Solidi A* **40** (2), S. 503 (1977), DOI: [10.1002/pssa.2210400217](https://doi.org/10.1002/pssa.2210400217).
- [185] R. Newman und R. M. Chrenko: Optical Properties of Nickel Oxide. In: *Phys. Rev.* **114** (6), S. 1507 (1959), DOI: [10.1103/PhysRev.114.1507](https://doi.org/10.1103/PhysRev.114.1507).

- [186] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto und Y. Iye: (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. In: *Appl. Phys. Lett.* **69** (3), S. 363 (1996), DOI: [10.1063/1.118061](https://doi.org/10.1063/1.118061).
- [187] B. T. Matthias, R. M. Bozorth und J. H. Van Vleck: Ferromagnetic Interaction in EuO. In: *Phys. Rev. Lett.* **7** (5), S. 160 (1961), DOI: [10.1103/PhysRevLett.7.160](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.160).
- [188] I. Tsubokawa: On the Magnetic Properties of a CrBr₃ Single Crystal. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* **15** (9), S. 1664 (1960), DOI: [10.1143/JPSJ.15.1664](https://doi.org/10.1143/JPSJ.15.1664).
- [189] F. Ortmann, F. Bechstedt und W. G. Schmidt: Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures. In: *Phys. Rev. B* **73** (20), S. 205101 (2006), DOI: [10.1103/PhysRevB.73.205101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.205101).
- [190] S. Antoci und L. Mihich: Determination of the self-consistent band structure of CrCl₃, CrBr₃, NiCl₂, and NiBr₂ by the intersecting-spheres model. In: *Phys. Rev. B* **18** (10), S. 5768 (1978), DOI: [10.1103/PhysRevB.18.5768](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.5768).
- [191] I. Pollini, J. Thomas, B. Carricaburu und R. Mamy: Optical and electron energy loss experiments in ionic CrBr₃ crystals. In: *J. Phys. Condens. Mat.* **1** (41), S. 7695 (1989), DOI: [10.1088/0953-8984/1/41/022](https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/41/022).
- [192] B. Carricaburu, R. Mamy und I. Pollini: Valence band photoelectron spectra of CrBr₃ insulators. In: *J. Phys. Condens. Mat.* **3** (43), S. 8511 (1991), DOI: [10.1088/0953-8984/3/43/017](https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/43/017).
- [193] T. Veal, persönliche Mitteilung, 2009.
- [194] G. Guizzetti, L. Nosenzo, I. Pollini, E. Reguzzoni, G. Samoggia und G. Spinolo: Reflectance and thermorefectance studies of CrCl₃, CrBr₃, NiCl₂, and NiBr₂ crystals. In: *Phys. Rev. B* **14** (10), S. 4622 (1976), DOI: [10.1103/PhysRevB.14.4622](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.4622).
- [195] A. Borghesi, G. Guizzetti, F. Marabelli, L. Nosenzo und E. Reguzzoni: Far-infrared optical properties of CrCl₃ and CrBr₃. In: *Solid State Commun.* **52** (4), S. 463 (1984), DOI: [10.1016/0038-1098\(84\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90036-X).
- [196] M. Born und T. von Kármán: Über Schwingungen in Raumgittern. In: *Phys. Z.* **13** (8), S. 297 (1912).
- [197] K. Elk und W. Gasser: *Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörperphysik*. Akademie-Verlag, Berlin 1979.
- [198] A. M. Zagoskin: *Quantum Theory of Many-Body Systems*. Graduate Texts in Contemporary Physics, Springer, New York 1998, ISBN: 0-387-98384-8.
- [199] Vienna Ab-initio Simulation Package. URL: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [200] G. Kresse und J. Furthmüller: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Comput. Mater. Sci.* **6** (1), S. 15 (1996), DOI: [10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [201] G. Kresse und D. Joubert: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* **59** (3), S. 1758 (1999), DOI: [10.1103/PhysRevB.59.1758](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758).
- [202] P. E. Blöchl: Projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* **50** (24), S. 17953 (1994), DOI: [10.1103/PhysRevB.50.17953](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953).
- [203] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber und J. G. Ángyán: Screened hybrid density functionals applied to solids. In: *J. Chem. Phys.* **124** (15), S. 154709 (2006), DOI: [10.1063/1.2187006](https://doi.org/10.1063/1.2187006).
- [204] M. Shishkin und G. Kresse: Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework. In: *Phys. Rev. B* **74** (3), S. 035101 (2006), DOI: [10.1103/PhysRevB.74.035101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035101).
- [205] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller und F. Bechstedt: Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. In: *Phys. Rev. B* **73** (4), S. 045112 (2006), DOI: [10.1103/PhysRevB.73.045112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045112).

Bisherige eigene Publikationen mit Bezug zur vorliegenden Arbeit:

- [206] C. Rödl: Spinabhängige GW-Approximation. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität, Jena 2005.
- [207] C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller und F. Bechstedt: Ab initio theory of excitons and optical properties for spin-polarized systems: Application to antiferromagnetic MnO. In: *Phys. Rev. B* **77** (18), S. 184408 (2008), DOI: [10.1103/PhysRevB.77.184408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.184408).

- [208] F. Bechstedt, C. Rödl, L. E. Ramos, F. Fuchs, P. H. Hahn und J. Furthmüller: Parameterfree Calculations of Optical Properties for Systems with Magnetic Ordering or Three-Dimensional Confinement. In: *Epioptics-9: Proceedings of the 39th Course of the International School of Solid State Physics, Erice, Italy 20-26 July 2006*, hg. von A. Cricenti, Science and Culture Series – Physics, World Scientific, New Jersey 2008, S. 28, ISBN: 978-9812794024.
- [209] F. Fuchs, C. Rödl, A. Schleife und F. Bechstedt: Efficient $\mathcal{O}(N^2)$ approach to solve the Bethe-Salpeter equation for excitonic bound states. In: *Phys. Rev. B* **78** (8), S. 085103 (2008), DOI: [10.1103/PhysRevB.78.085103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.085103).
- [210] A. Schleife, F. Fuchs, C. Rödl, J. Furthmüller und F. Bechstedt: Branch-point energies and band discontinuities of III-nitrides and III-/II-oxides from quasiparticle band-structure calculations. In: *Appl. Phys. Lett.* **94** (1), S. 012104 (2009), DOI: [10.1063/1.3059569](https://doi.org/10.1063/1.3059569).
- [211] A. Schleife, F. Fuchs, C. Rödl, J. Furthmüller und F. Bechstedt: Band-structure and optical-transition parameters of wurtzite MgO, ZnO, and CdO from quasiparticle calculations. In: *Phys. Status Solidi B* **246** (9), S. 2150 (2009), DOI: [10.1002/pssb.200945204](https://doi.org/10.1002/pssb.200945204).
- [212] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller und F. Bechstedt: Strain influence on valence-band ordering and excitons in ZnO: An ab initio study. In: *Appl. Phys. Lett.* **91** (24), S. 241915 (2007), DOI: [10.1063/1.2825277](https://doi.org/10.1063/1.2825277).
- [213] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, P. H. Jefferson, T. D. Veal, C. F. McConville, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, H. Lösch, R. Goldhahn, C. Cobet, J. Zúñiga Pérez und V. Muñoz Sanjosé: Ab-Initio Studies of Electronic and Spectroscopic Properties of MgO, ZnO, and CdO. In: *J. Korean Phys. Soc.* **53** (5), S. 2811 (2008).
- [214] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller und F. Bechstedt: Optical and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from ab initio many-body calculations. In: *Phys. Rev. B* **80** (3), S. 035112 (2009), DOI: [10.1103/PhysRevB.80.035112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.035112).
- [215] C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller und F. Bechstedt: Quasiparticle band structures of the antiferromagnetic transition-metal oxides MnO, FeO, CoO, and NiO. In: *Phys. Rev. B* **79** (23), S. 235114 (2009), DOI: [10.1103/PhysRevB.79.235114](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.235114).

Danksagung

Mein Dank gilt allen Kollegen vom Institut für Festkörpertheorie und -optik, die mich in der Zeit meiner Promotion mit Rat und Tat unterstützt sowie zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Besonders danke ich Prof. Friedhelm Bechstedt. Er zeigte stets reges Interesse an den inhaltlichen Fortschritten der Arbeit und stand immer für mitunter auch sehr kontroverse Diskussionen zur Verfügung. Nicht zuletzt gilt ihm mein Dank für die im letzten Jahr der Promotion gewährten Freiheiten sowie das in mich gesetzte Vertrauen.

Des Weiteren danke ich Marion Fiedler, die mit großer Hilfsbereitschaft und schier unerschütterlicher Geduld sämtliche Probleme mit der teils widerspenstigen Rechentechnik löste.

Moreover, I would like to thank the members of the scientific network Nanoquanta and its successor, ETSF, for the stimulating discussions and inspiring atmosphere at the annual workshops.

Je voudrais remercier Dr. Lucia Reining, Dr. Matteo Gatti, Ralf Hambach et tous les autres membres du Laboratoire des Solides Irradiés pour leur hospitalité lors de ma visite à l'École Polytechnique, ainsi que pour les discussions vives sur le problème de la corrélation des électrons.

Besonderer Dank gebührt meinen Mitdoktoranden und Freunden Dr. Frank Fuchs und André Schleife. Frank ist von allen Menschen, die ich kenne, derjenige, mit dem man am besten über Physik diskutieren kann, während es André gelingt, mit seinem sonnigen Gemüt auch düstere Tage im Flachbau zu erhellen.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für die im Laufe der vergangenen vier Jahre erwiesene Unterstützung danken.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Dr. Frank Fuchs durch die gemeinsame Bearbeitung der in den Abschnitten [3.3.2](#) und [3.4](#) dargestellten Fragestellungen,
2. Prof. Dr. sc. nat. Friedhelm Bechstedt als betreuender Hochschullehrer.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 18. Oktober 2009

