

Institut für Theoretische Physik  
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Doctor rerum naturalium)

**Ab initio Beschreibung der  
elektronischen Struktur und der  
Transporteigenschaften von metallischen  
Nanodrähten**

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Jörg Opitz

geboren am 18. August 1973 in Dresden

Mai 2002

*Die vorliegende Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Betreuung von Frau Professorin Dr. Ingrid Mertig vom Lehrstuhl Quantentheorie des Festkörpers an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Klaus Becker am Institut für Theoretische Physik an der Technischen Universität Dresden angefertigt.*

Die vorliegende Arbeit wurde mit  $\text{\LaTeX}2_{\epsilon}$  mit Hilfe des freien *MiKTeX*-Paketes (<http://www.miktex.org>) unter *Windows98* in 12pt Times-Roman unter Verwendung der *Mathtime*- und *Mathtime-Plus*-Zeichensätze von *Y&Y* (<http://www.YandY.com>) erstellt. Die darin enthaltenen Abbildungen wurden mit Hilfe der freien Graphikprogramme *Grace* (<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace>), *Xfig* und des kommerziellen Graphikprogramms *CorelDraw* sowie des  $\text{\LaTeX}$ -Paketes *PSTricks* (<http://tug.cs.umb.edu/applications/PSTricks>) angefertigt. Es wurden der freie  $\text{\LaTeX}$ -Editor *WinShell* (<http://www.winshell.de>) sowie der kommerzielle und sehr leistungsfähige Editor von *WinEdt* (<http://www.winedt.com>) eingesetzt.

# Gutachter

1. Gutachter: ..... Prof. Dr. K. Becker

2. Gutachter: ..... Prof. Dr. I. Mertig

3. Gutachter: ..... Prof. Dr. P.H. Dederichs

**Datum des Einreichens der Arbeit: ..... 14. Mai 2002**



## Kurzfassung

Es werden *ab initio* Berechnungen der elektronischen Struktur freistehender Na- und Cu-Nanodrähte mit einem Durchmesser von wenigen Atomen präsentiert. Für die Berechnung wird eine Screened KORRINGA-KOHN-ROSTOKER-GREENsche Funktionsmethode genutzt, die auf der Spindichtefunktionaltheorie in lokaler-Spindichtenäherung basiert. Diese Methode wurde für die Beschreibung von quasiaeindimensionalen Systemen erweitert. Die Drähte werden als translationsinvariant in Drahrichtung beschrieben. Es wird die Abhängigkeit der Bandstruktur und der Zustandsdichte von der Dicke und der Form des Querschnitts diskutiert. Das Quantenconfinement der Eigenzustände wird analysiert. Durch den Vergleich der Resultate für den Na- und den Cu-Draht kann der Einfluss der d-Elektronen gezeigt werden.

Ausgehend von der LANDAUER-Theorie des Transports wird der Leitwert im Rahmen eines GREENschen Funktions-Formalismus berechnet. Diese neue numerische Beschreibung des Leitwertes wird an idealen translationsinvarianten Drähten getestet. Es wird der Einfluss von substitutionellen 3d-Übergangsmetall-Störungen auf die elektronische Struktur und auf den Leitwert von  $2 \times 2$ -Cu-Drähten studiert. Im Fall magnetischer Defekte wird dieser Einfluss spinabhängig diskutiert.

## Abstract

*Ab initio* calculations of the electronic structure of freestanding Cu and Na nanowires with a diameter of few atoms are presented. The calculations are based on density functional theory in local density approximation using a Screened KORRINGA-KOHN-ROSTOKER-GREEN's function method. The method was extended for the description of quasi-one-dimensional systems. Translational invariance in direction of the wire is assumed. The dependence of the bandstructure and the density of states from thickness and shape of the cross-section is discussed. The quantum confinement of the eigenstates is analysed. By comparing the results of the Na and Cu wires, the influence of the d-electrons is shown.

Based on the LANDAUER theory of transport the conductance is obtained within a GREEN's function formalism. The numerical description of the conductance is tested for ideal translationally invariant Na and Cu wires. The influence of substitutional transition metal impurities on the electronic structure and the conductance of the  $2 \times 2$  Cu wire is studied. A spin-dependent discussion is given for magnetic impurities.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Einleitung</b>	<b>1</b>
1. Einführende Bemerkungen	3
<b>II. Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2. Dichtefunktionaltheorie	11
2.1. Allgemeine Definitionen . . . . .	11
2.2. Grundlagen . . . . .	13
2.3. KOHN-SHAM-Ansatz . . . . .	15
2.3.1. Spindichtefunktionaltheorie . . . . .	16
2.3.2. Lokale Dichte-Näherung . . . . .	17
2.4. Verallgemeinertes Energiefunktional . . . . .	18
2.5. Einteilchen- und Doppelzählbeiträge . . . . .	18
2.6. Komplexe Energieintegration . . . . .	19
2.6.1. FERMI-DIRAC-Verteilung als Besetzungsfunktion . . . . .	20
2.6.2. Stationarität des Energiefunktionals bezüglich Temperaturvariationen	22
3. Methode der GREENSchen Funktion für eindimensionale Systeme	25
3.1. Näherung sphärischer Potentiale . . . . .	26
3.2. Einzelstreubeitrag . . . . .	27
3.2.1. Homogene Lösung . . . . .	28
3.2.2. Inhomogene Lösung . . . . .	29
3.3. Vielfachstreuung . . . . .	30
3.3.1. Zellzentrierte Koordinaten des translationsinvarianten Gitters . . . . .	30
3.3.2. Strukturkonstanten . . . . .	31
3.3.3. Algebraische DYSON-Gleichung . . . . .	32
3.3.4. FOURIER-Transformation . . . . .	33
3.4. Screened KORRINGA-KOHN-ROSTOKER-Methode . . . . .	34
3.4.1. Numerischer Aufwand für eindimensionale Systeme . . . . .	36
3.5. Eigenwert- und Eigenvektorbestimmung . . . . .	37
3.5.1. Einteilchenwellenfunktion . . . . .	37
3.5.2. Algebraische Eigenwertgleichung . . . . .	38

<b>4. Gestörte eindimensionale Systeme</b>	<b>41</b>
4.1. GREENsche Funktion des gestörten Systems . . . . .	41
4.2. Wellenfunktion des gestörten Systems . . . . .	43
<b>5. Leitwertberechnung</b>	<b>45</b>
5.1. Erwartungswert des Stromdichte-Operators . . . . .	47
5.1.1. Dichte-Matrix . . . . .	47
5.1.2. Stromdichte . . . . .	49
5.2. Leitwertkoeffizienten . . . . .	49
5.3. Formulierung mittels GREENscher Funktion . . . . .	51
5.4. Leitwert im quasieindimensionalen System . . . . .	52
5.4.1. Leitwertkoeffizient $g_{12}$ . . . . .	53
5.4.2. Leitwertkoeffizient und Leitwert . . . . .	56
<b>III. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>57</b>
<b>6. Grundzustandseigenschaften von metallischen Nanodrähten</b>	<b>59</b>
6.1. Aufbau der untersuchten Systeme . . . . .	59
6.1.1. Gitterstruktur . . . . .	59
6.1.2. Untersuchte Metalle . . . . .	60
6.1.3. Variation der Drahtgeometrie . . . . .	61
6.1.4. Elementarzelle der Drahtgeometrie . . . . .	62
6.2. Modell freier Elektronen . . . . .	66
6.2.1. Zustandsdichte . . . . .	66
6.2.2. Zylindrische Box . . . . .	67
6.2.3. Quadratische Box . . . . .	67
6.3. Der Natriumdraht . . . . .	69
6.3.1. Variation der Gitterkonstanten . . . . .	70
6.3.2. Variation der Drahtdicke . . . . .	71
6.3.3. Variation der Drahtquerschnittsform . . . . .	75
6.4. Der Kupferdraht . . . . .	78
6.4.1. Bandstruktur und Zustandsdichte . . . . .	78
6.4.2. Lokale Zustandsdichte . . . . .	80
6.4.3. Dickenvariation . . . . .	82
6.4.4. Vergleich: Kupfer- und Natriumdraht . . . . .	83
<b>7. Test der Leitwertberechnung an idealen Drähten</b>	<b>87</b>
7.1. Betrachtete Lagen in der Leitwertberechnung . . . . .	88
7.2. Variation der $k$ -Netzdichte und der Temperatur . . . . .	88
7.2.1. Natriumdraht . . . . .	89
7.2.2. Kupferdraht . . . . .	91
7.3. Leitwertberechnung in eindimensionaler und dreidimensionaler Geometrie	93
7.3.1. Temperatur- und Abstandsabhängigkeit des 1d-Leitwertes . . . . .	93
7.3.2. Übergang zum 3d-Leitwert . . . . .	97



7.3.3.	3d-Leitwerte im Kupferdraht . . . . .	99
7.4.	Abhängigkeit des Leitwertes von der Drehmomententwicklung . . . . .	101
7.4.1.	Natriumdraht . . . . .	101
7.4.2.	Kupferdraht . . . . .	104
<b>8.</b>	<b>Nanodrähte mit substitutioneller Störung</b>	<b>107</b>
8.1.	Struktureller Aufbau des Defektclusters . . . . .	107
8.2.	Grundzustandseigenschaften der Nanodrähte mit Defekt . . . . .	109
8.2.1.	Ladungsneutralität . . . . .	109
8.2.2.	Lokale Zustandsdichten . . . . .	110
8.2.3.	Lokale magnetische Momente . . . . .	111
8.3.	Leitwerte . . . . .	112
8.3.1.	Vergleich unterschiedlicher Defektcluster . . . . .	112
8.3.2.	Variation des Lagenabstandes . . . . .	113
8.3.3.	Anteil der sp-Elektronen am Leitwert . . . . .	114
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>IV.</b>	<b>Anhang</b>	<b>121</b>
<b>A.</b>	<b>Berechnung der Dichte-Matrix in erster Ordnung Störungstheorie</b>	<b>123</b>
A.1.	Aufstellen der Bewegungsgleichung . . . . .	123
A.2.	Berechnung der Matrixelemente . . . . .	123
A.3.	Lösen der Differentialgleichung . . . . .	124
A.3.1.	Lösung für $[\rho_1]_{\alpha\beta}$ . . . . .	125
<b>B.</b>	<b>Berechnung der Matrixelemente des Stromdichteoperators</b>	<b>127</b>
B.1.	Berechnung des Oberflächenintegrals . . . . .	127
<b>C.</b>	<b>Zustandsdichten und Valenzladungen ungestörter Nanodrähte</b>	<b>131</b>
C.1.	Valenzladung . . . . .	131
C.1.1.	Natrium . . . . .	131
C.1.2.	Kupfer . . . . .	141
C.2.	Lokale Zustandsdichte – Vergleich zwischen Drahtoberfläche und zweidi- mensional ausgedehnter Oberfläche . . . . .	152
<b>D.</b>	<b>Leitwertkoeffizienten ungestörter Drähte</b>	<b>153</b>
D.1.	Natrium . . . . .	153
<b>E.</b>	<b>Temperaturabhängiges Abklingen des Leitwertes mit zunehmenden Abstand</b>	<b>157</b>
<b>F.</b>	<b>Drehmomentaufgelöste lokale Zustandsdichten am Defektplatz</b>	<b>161</b>
F.1.	2er-Defektcluster . . . . .	161
F.2.	24er-Defektcluster . . . . .	170



# Abbildungsverzeichnis

1.1. Experimenteller Leitwert eines Gold-Nanokontaktes . . . . .	4
1.2. Schalenstruktur von Gold-Nanodrähten . . . . .	5
1.3. Silberdrähte in organischer Matrix . . . . .	6
2.1. Integrationspfad in der komplexen Energieebene . . . . .	22
3.1. Muffin-Tin-Potential . . . . .	27
3.2. Zellzentrierte Koordinaten in einem Gitter mit Basis . . . . .	31
3.3. Rechenzeit für eindimensionale Systeme mit flacher Elementarzelle . . . . .	36
3.4. Speicherbedarf für eindimensionale Systeme mit flacher Elementarzelle . . . . .	37
4.1. Variablentransformation der zellzentrierten Koordinaten zwischen idealem und gestörtem System . . . . .	42
5.1. Modell für die Leitwertberechnung . . . . .	45
5.2. Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Störung . . . . .	46
5.3. Schematische Darstellung der Zuleitung . . . . .	50
5.4. Schematische Darstellung des betrachteten quasiaeindimensionalen Systems . . . . .	53
5.5. Variablentransformation der zellzentrierten Koordinaten zwischen Cluster des gestörten Systems und Ebenen der Leitwertberechnung . . . . .	55
6.1. Morphologie einiger ausgewählter Gold-Nanodrähte . . . . .	60
6.2. Gittermodell der atomaren Struktur . . . . .	60
6.3. Variation der Drahtdicke . . . . .	62
6.4. Variation der Form des Drahtquerschnitts . . . . .	62
6.5. Potentialverlauf in einem System mit der Draht-Elementarzelle . . . . .	63
6.6. Potentialtopf des Freien-Elektronen-Drahtes . . . . .	66
6.7. Zustandsdichte und Bandstruktur eines quasiaeindimensionalen Drahtes freier Elektronen . . . . .	68
6.8. Graphische Analyse der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit . . . . .	69
6.9. Bandstruktur $\epsilon(k_z)$ eines $2 \times 2$ -Drahtes für die Gitterkonstanten $a_{fcc} = 9.2 a.u.$ und $a_{fcc} = 9.6 a.u.$ . . . . .	70
6.10. Vergleich der Bandstruktur $\epsilon(k_z)$ eines $2 \times 2$ - und eines $4 \times 4$ -Drahtes . . . . .	72
6.11. Vergleich der Zustandsdichte $n(\epsilon)$ eines $2 \times 2$ -, $4 \times 4$ -, $6 \times 6$ - und $10 \times 10$ -Drahtes . . . . .	72

6.12. Vergleich der Amplitude der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Natriumdrähte verschiedener Dicke . . . . .	74
6.13. Vergleich der Zustandsdichten $n(\epsilon)$ von $4 \times 4$ -Drähten mit verschiedenen Querschnitten . . . . .	76
6.14. Vergleich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Zustände von $4 \times 4$ -Drähten mit verschiedenen Querschnitten . . . . .	76
6.15. Vergleich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Zustände zwischen Draht und Nanoröhre . . . . .	77
6.16. Bandstruktur und Zustandsdichte eines $4 \times 4$ -Kupferdrahtes . . . . .	79
6.17. Drehmomentaufgelöste Zustandsdichte eines $4 \times 4$ -Kupferdrahtes . . . . .	80
6.18. Drehmomentaufgelöste lokale Zustandsdichte an Vakuumplätzen eines $4 \times 4$ -Kupferdrahtes . . . . .	82
6.19. Vergleich der Zustandsdichten für Kupferdrähte verschiedener Dicke . . . . .	83
6.20. Zustandsdichte eines $6 \times 6$ -Cu-Drahtes im Vergleich mit einem $6 \times 6$ -Na-Draht	85
6.21. Lokale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $6 \times 6$ -Cu-Drahtes im Vergleich mit einem $6 \times 6$ -Na-Draht . . . . .	86
7.1. Cluster für die Leitwertberechnung . . . . .	88
7.2. Leitwert Natriumdraht – Variation der $k$ -Netzdichten . . . . .	90
7.3. Bandstruktur eines $2 \times 2$ -Kupferdrahtes . . . . .	91
7.4. 3d-Leitwert Kupferdraht – Variation der $k$ -Netzdichten . . . . .	92
7.5. 1d-Leitwert Natriumdraht – Ein-Band-Fall . . . . .	94
7.6. Leitwert – zusätzliche Pfade über das Referenzsystem . . . . .	96
7.7. 1d-Leitwert des Natriumdrahtes in Abhängigkeit vom Abstand . . . . .	96
7.8. 3d-Leitwert des Natriumdrahtes in Abhängigkeit vom Abstand . . . . .	98
7.9. 3d-Leitwert des Kupferdrahtes in Abhängigkeit von Temperatur und Abstand	100
7.10. 3d-Leitwert des Kupferdrahtes und des Natriumdrahtes im Vergleich . . . . .	101
7.11. Leitwert des Natriumdrahtes in Abhängigkeit vom Drehmoment $l_{max}$ . . . . .	102
7.12. Leitwert des Natriumdrahtes in Abhängigkeit vom Drehmoment $l_{max}$ . . . . .	103
7.13. Leitwert des Kupferdrahtes in Abhängigkeit vom Drehmoment $l_{max}$ . . . . .	104
8.1. Defektcluster . . . . .	108
8.2. Lokale magnetische Momente am Defektplatz . . . . .	111
8.3. Leitwerte gestörter Drähte mit 2 gestörten Plätzen . . . . .	112
8.4. Leitwerte gestörter Drähte mit 24 gestörten Plätzen . . . . .	113
8.5. Variation des Lagenabstandes bei gestörten Drähten . . . . .	114
8.6. Vergleich Leitwerte und Zustandsdichte bei $E_F$ für 2er-Defektcluster . . . . .	115
8.7. Vergleich Leitwerte und Zustandsdichte bei $E_F$ für 24er-Defektcluster . . . . .	116
D.1. Cluster für die Leitwertberechnung - symmetrische Plätze . . . . .	154
F.1. Lokale Zustandsdichte – Zink – 2er-Defektcluster . . . . .	162
F.2. Lokale Zustandsdichte – Nickel – 2er-Defektcluster . . . . .	163
F.3. Lokale Zustandsdichte – Kobalt – 2er-Defektcluster . . . . .	164
F.4. Lokale Zustandsdichte – Eisen – 2er-Defektcluster . . . . .	165

F.5. Lokale Zustandsdichte – Mangan – 2er-Defektcluster . . . . .	166
F.6. Lokale Zustandsdichte – Chrom – 2er-Defektcluster . . . . .	167
F.7. Lokale Zustandsdichte – Vanadium – 2er-Defektcluster . . . . .	168
F.8. Lokale Zustandsdichte – Titan – 2er-Defektcluster . . . . .	169
F.9. Lokale Zustandsdichte – Skandium – 2er-Defektcluster . . . . .	170
F.10. Lokale Zustandsdichte – Zink – 24er-Defektcluster . . . . .	171
F.11. Lokale Zustandsdichte – Nickel – 24er-Defektcluster . . . . .	172
F.12. Lokale Zustandsdichte – Kobalt – 24er-Defektcluster . . . . .	173
F.13. Lokale Zustandsdichte – Eisen – 24er-Defektcluster . . . . .	174
F.14. Lokale Zustandsdichte – Mangan – 24er-Defektcluster . . . . .	175
F.15. Lokale Zustandsdichte – Chrom – 24er-Defektcluster . . . . .	176
F.16. Lokale Zustandsdichte – Vanadium – 24er-Defektcluster . . . . .	177
F.17. Lokale Zustandsdichte – Titan – 24er-Defektcluster . . . . .	178
F.18. Lokale Zustandsdichte – Skandium – 24er-Defektcluster . . . . .	179



# Tabellenverzeichnis

6.1. Valenzladungen in der Drahtgeometrie für $2 \times 2$ -Draht . . . . .	64
6.2. Valenzladungen in der Drahtgeometrie für $4 \times 4$ . . . . .	65
6.3. Niedrigste Energieeigenwerte $\epsilon_{n_x, n_y}$ . . . . .	68
6.4. Energiedifferenz zwischen benachbarten Eigenzuständen für Drähte verschiedener Dicke . . . . .	75
6.5. Vergleich der lokalen Zustandsdichten von freistehendem Draht und freier Oberfläche . . . . .	81
6.6. Effektive Koordination für Drähte verschiedener Dicke . . . . .	84
7.1. Temperaturen und benötigte $k$ -Netzdichten für die Leitwertberechnung – Test am Natriumdraht . . . . .	90
7.2. Temperaturen und benötigte $k$ -Netzdichten für die 3d-Leitwertberechnung – Test am Kupferdraht . . . . .	92
7.3. Dämpfung der 3d-Leitwerte im $2 \times 2$ -Kupferdraht in Abhängigkeit vom Lagenabstand $\zeta$ . . . . .	99
8.1. Ladungsneutralität im 2er-Defektcluster . . . . .	109
8.2. Ladungsneutralität im 24er-Defektcluster . . . . .	110
C.1. Valenzladungen für $2 \times 2$ -Na-Draht – 4 Atome im Querschnitt . . . . .	132
C.2. Valenzladungen für $2 \times 2$ -Na-Draht – 4 Atome im Querschnitt . . . . .	132
C.3. Valenzladungen für $4 \times 4$ -Na-Draht – 16 Atome im Querschnitt . . . . .	133
C.4. Valenzladungen für $4 \times 4$ -Na-Draht – 12 Atome im Querschnitt . . . . .	134
C.5. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Na-Draht – 36 Atome im Querschnitt . . . . .	135
C.6. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Na-Draht – 32 Atome im Querschnitt . . . . .	136
C.7. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Na-Draht – 24 Atome im Querschnitt . . . . .	137
C.8. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Na-Tube – 32 Atome im Querschnitt . . . . .	138
C.9. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Na-Tube – 20 Atome im Querschnitt . . . . .	139
C.10. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Na-Tube – 20 Atome im Querschnitt . . . . .	140
C.11. Valenzladungen für $4 \times 4$ -Cu-Draht – 16 Atome im Querschnitt . . . . .	141
C.12. Valenzladungen für $4 \times 4$ -Cu-Draht – 12 Atome im Querschnitt . . . . .	142
C.13. Valenzladungen für $4 \times 4$ -Cu-Tube – 8 Atome im Querschnitt . . . . .	143
C.14. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Cu-Draht – 36 Atome im Querschnitt . . . . .	144
C.15. Vergleich der Valenzladungen für $6 \times 6$ -Cu-Drahtoberfläche und freier zweidimensionaler Cu(100)-Oberfläche . . . . .	145

C.16. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Cu-Draht – 32 Atome im Querschnitt . . . . .	146
C.17. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Cu-Draht – 24 Atome im Querschnitt . . . . .	147
C.18. Vergleich der Valenzladungen für $6 \times 6$ -Cu-Drahtoberfläche und freier zwei- dimensionaler Cu(110)-Oberfläche . . . . .	148
C.19. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Cu-Tube – 32 Atome im Querschnitt . . . . .	149
C.20. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Cu-Tube – 20 Atome im Querschnitt . . . . .	150
C.21. Valenzladungen für $6 \times 6$ -Cu-Tube – 20 Atome im Querschnitt . . . . .	151
C.22. Vergleich der lokalen Zustandsdichten von freistehendem Draht und freier Oberfläche . . . . .	152
D.1. Leitwerte eines $2 \times 2$ -Natriumdrahtes für den Lagenabstand $\zeta = 0.5 a_{Na}$ .	155
D.2. Leitwerte eines $2 \times 2$ -Natriumdrahtes für den Lagenabstand $\zeta = 1.0 a_{Na}$ .	155
D.3. Leitwerte eines $2 \times 2$ -Natriumdrahtes für den Lagenabstand $\zeta = 1.5 a_{Na}$ .	156
D.4. Leitwerte eines $2 \times 2$ -Natriumdrahtes für den Lagenabstand $\zeta = 2.0 a_{Na}$ .	156



**Teil I.**  
**Einleitung**



# 1. Einführende Bemerkungen

Die fortschreitende Miniaturisierung in der Halbleiterindustrie, der Biotechnologie, aber auch neuen Industriegebieten wie der Nanostrukturtechnologie ist der entscheidende Auslöser für das wachsende technologische Interesse an nanostrukturierten Systemen. Dies begründet unter anderem die Notwendigkeit des tief greifenden Verständnisses von quasieindimensionalen elektronischen Systemen. Sehr dünne metallische Drähte sind neben Halbleiterstrukturen und Kohlenstoff-Nanoröhren wichtige Vertreter dieses Forschungsgebietes.

Drähte mit einem Durchmesser von wenigen Atomen könnten wesentliche Bestandteile zukünftiger nanoelektronischer Bauteile sein. Während für Systeme, deren charakteristische Streulängen deutlich kleiner als deren charakteristischen Abmessungen sind, mesoskopische Modelle zur Beschreibung und zum Verständnis der physikalischen Eigenschaften genügen, sind für Nanosysteme, wie zum Beispiel Nanodrähte und -röhren, quantentheoretische Ansätze nötig. Diese quantenmechanischen Beschreibungen für metallische Nanosysteme sind eine große Herausforderung für die theoretische Physik. Einfache Modelle für eindimensionale und quasieindimensionale elektronische Systeme sind zwar schon seit langem bekannt und in vielen Lehrbüchern der Quantenmechanik als Beispiele enthalten, allerdings weichen die in diesen Modellen beschriebenen Strukturen stark von realistischen Systemen ab.

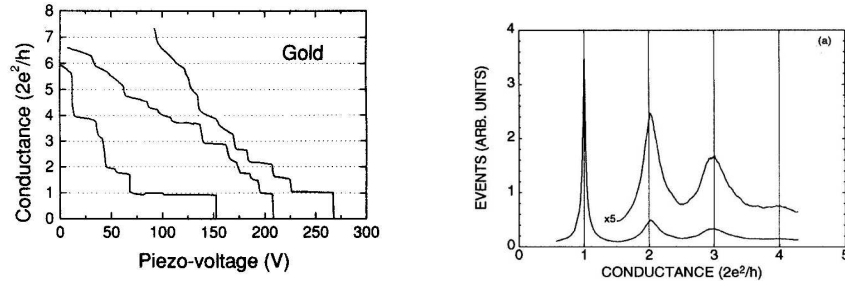
Ein Forschungsgebiet ist die Erzeugung und Untersuchung von Struktur und Leitwert metallischer Nanokontakte (als Übersicht siehe z.B. (VAN RUITENBEEK 2001)). Experimente zur Herstellung metallischer Nanokontakte basieren auf der Variation der Kontaktlänge zwischen zwei metallischen Elektroden. Das Rastertunnelmikroskop<sup>1</sup> (AGRA, RODRIGO und VIERIA 1993, PASCUAL, MÉNDEZ, GÓMEZ-HERRERO, BARÓ und GARCIA 1993, OLESEN, LAEGSGAARD, STENSGAARD, BESENBACHER, SCHIOTZ, STOLZE, JACOBSEN und NORSKOV 1994, RUBIO, AGRAIT und VIEIRA 1996) oder die MCB-Technik<sup>2</sup> (MULLER, VAN RUITENBEEK und DE JONGH 1992, KRANS, VAN RUITENBEEK, FISUN, JANSON und DE JONGH 1995) sind zwei mögliche experimentelle Zugänge zum Studium metallischer Quantenpunktkontakte. Bei der STM-Technik wird die Spitze des Mikroskops in mechanischen Kontakt zu einer metallischen Oberfläche gebracht, danach kann der Stromfluss während des sukzessiven Zurückfahrens der Spitze gemessen werden. In der MCB-Methode wird in einem Tieftemperatur-Hochvakuum ein Draht bis zum Brechen auseinander gezogen. Hier ergeben sich sehr saubere Kontaktflächen. In beiden Fällen entstehen zwischen den Elektroden Nanokontakte von atomarer Ausdehnung. In Abhängigkeit vom Abstand der Kontakte kann der Durchmesser und die Länge des Nanokontaktes variiert werden. Mit diesem experimentellen Zugang ist es möglich, mono- oder biatoma-

---

<sup>1</sup>scanning tunneling microscope, STM

<sup>2</sup>mechanically controllable break-junction, MCB

re Ketten zu untersuchen (OHNISHI, KONDO und TAKAYANAGI 1998, YANSON, BOL-LINGER, VAN DEN BROM, ARAIT und VAN RUITENBEEK 1998). Der Leitwert solcher experimenteller Anordnungen fällt in Stufen als Funktion des Durchmessers ab. Die Höhe dieser Stufen liegt in der Größenordnung von<sup>3</sup>  $G_0 = 2e^2/h$  (siehe Abbildung 1.1). Allerdings sind in solchen Experimenten die sich bildenden Strukturen der Quantenpunkt-



**Abbildung 1.1:** Linkes Bild: Drei typische Verläufe des Leitwertes eines Gold-Nanokontaktes in Abhängigkeit von der Piezo-Spannung für Helium-Temperatur (aus (VAN RUITENBEEK 2001)). Diese Resultate wurden mit der MCB-Technik von KRANS (1996) gemessen. Der Abstand der Elektroden wird PIEZO-elektronisch justiert. Der korrespondierende Abstand der Kontaktflächen beträgt ca.  $0.1 \text{ nm}$  pro  $25 \text{ V}$ . Jeder Verlauf repräsentiert eine andere Struktur.

Rechtes Bild: Das Histogramm zeigt die Häufigkeit der gemessenen Leitwerte. Es wurde aus 227 Leitwertverläufen während des Zerbrechen eines Gold-Nanokontaktes rekonstruiert. Es handelt sich um ein STM-Experiment im Ultrahoch-Vakuum bei Raumtemperatur (von (BRANDBYGE et al. 1995)).

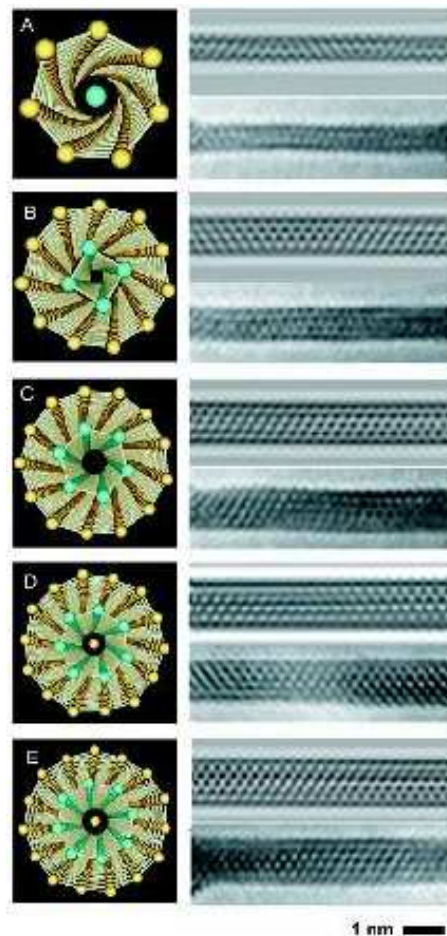
kontakte zwischen den Kontaktflächen nicht determiniert reproduzierbar. Dieses abgestufte Abklingen des Leitwertes mit der Nanokontaktdicke wird durch Serienuntersuchungen von MCB-Experimenten unterstützt. In Histogrammen zu diesen Serienexperimenten findet man Peaks für das Leitwertquantum  $G_0$  sowie weitere kleinere Peaks für Vielfache  $2G_0$ ,  $3G_0$  etc. (BRANDBYGE et al. 1995, COSTA-KRÄMER, GARCIA-MOCHALES, SERENA, MARQUES und CORREIA 1997, HANSEN, LASGARRD, STENSGAARD und BESENBACHER 1997) (siehe Abbildung 1.1). Während dies vor allem für das Edelmetall Gold beobachtet wurde, ist die Situation für Übergangsmetalle nicht klar (ENOMOTO, KUROKAWA und SAKAI 2002). Der Faktor 2 im Leitwertquantum  $G_0$  hat seine Ursache in der Spinartung der betrachteten Systeme.

In Nanodrähten ist der elektronische Transport ballistisch. Nach dem LANDAUER-BÜTTIKER-Formalismus (LANDAUER 1957, BÜTTIKER 1986) kann der Leitwert in einem Nanodraht als elektronischer Transport durch Kanäle verstanden werden. Der Leitwert eines Drahtes ist  $G = G_0 \sum_n^{N_c} T_n$ .  $T_n$  ist der Transmissionskoeffizient jedes Kanals durch den Draht.  $N_c$  definiert sich durch die Anzahl der Moden, die bei der FERMI-Energie zur Verfügung stehen. Die Ursache dieser Moden ist die Endlichkeit des Drahtes in zwei Richtungen. Für einen translationsinvarianten Draht ohne Störung ist der Transmissionskoeffizient aller Moden  $T_n = 1$ . Der Leitwert ergibt sich dann aus  $G = N_c G_0$ .

<sup>3</sup>Das Leitwertquantum ergibt sich nach BÜTTIKER, IMRY, LANDAUER und PINHAS (1985) als  $G_0 = 2e^2/h$ .

Es konnte experimentell gezeigt werden, dass diese Sprünge des Leitwertes in Gold-Nanokontakten mit den Kohäsionskräften dieses Punktkontaktes korreliert sind (RUBIO et al. 1996, STALDER und DÜRING 1996, UNTIEDT, RUBIO, VIEIRIA und AGRAIT 1997). Der Leitwert eines Quantenpunktkontaktes hängt von der atomaren Struktur des Kontaktes ab (SCHEER, AGRAIT, CUEVAS, YEYATI, MARTIN-RODERO, BOLLINGER, VAN RUITENBEEK und URBINA 1998, RODRIGUES, FUHRER und UGARTE 2000).

Strukturelle Untersuchungen an Edel- und Alkalimetallen zeigen in Analogie zu Clusteruntersuchungen (DE HEER 1993) eine Schalenstruktur der Nanodrähte (YANSON, YANSON und RUITENBEEK 1999, KONDO und TAKAYANAGI 2000) (wie z.B. in Abbildung 1.2). Die Ursache dieser speziellen stabilen Strukturen liegt ebenfalls in der Quantisierung der



**Abbildung 1.2:** Schalenstruktur von Gold-Nanodrähten. Es sind die stabilen Konfigurationen für verschieden dicke Drähte dargestellt. Die Drähte werden durch Elektronen-Bestrahlung einer sehr dünnen Goldfolie hergestellt (KONDO und TAKAYANAGI 2000).

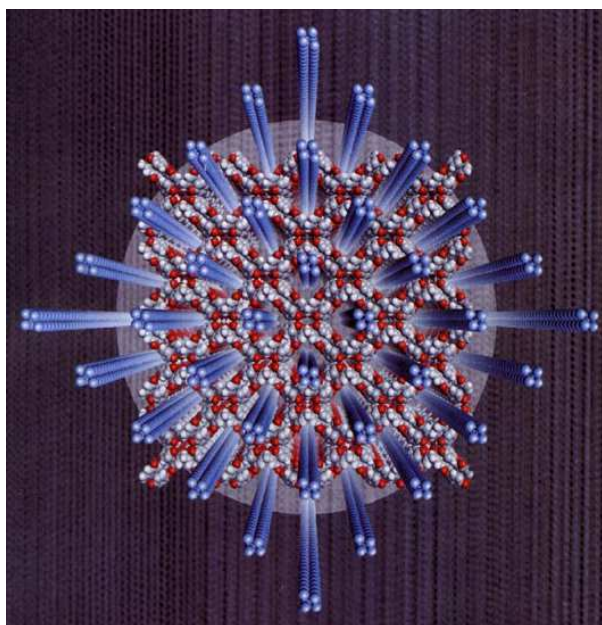
Wellenfunktion in der Ebene senkrecht zur Drahtrichtung. Die resultierenden Oszillationen in der Zustandsdichte führen zu lokalen Minima der freien Energie. Verschiedene Gruppen haben dazu Modellrechnungen zu freien Elektronen in einer Potentialbox vorgestellt (STAFFORD, BAERISWYL und BÜRKI 1997, KASSUBEK, STAFFORD und GRABERT 1999,

VAN RUITENBEEK, DEVORET, ESTEVE und URBINA 1997, YANNOULEAS, BOGACHEK und LANDMANN 1998). Molekular-dynamik-Rechnungen zu Aluminium- und Blei- bzw. Gold-Nanodrähten (GÜLSEREN, ERCOLESSI und TOSATTI 1998, WANG, YIN, WANG, BULDUM und ZHAO 2001) zeigen die möglichen atomaren Strukturen von solchen quasieindimensionalen Systemen.

Neben der STM- und MCB-Technik gibt es noch eine Vielzahl anderer experimenteller Methoden, die zur Erzeugung von Nanodrähten geeignet sind. KONDO und TAKAYANAGI (2000) bestrahlen einen dünnen Gold(001)-Film mit Elektronen (electron-beam irradiation, EBI). Zwischen zwei entstehenden Löchern im Goldfilm können Drähte mit einer Dicke von  $0.6 \dots 3 \text{ nm}$  und Länge von  $6 \dots 10 \text{ nm}$  erzeugt werden (siehe Abbildung 1.2). Diese Drähte zeichnen sich durch eine sehr gleichförmige Struktur und gute Reproduzierbarkeit aus. Allerdings existieren keine Leitwertmessungen. Zur Erzeugung von dünnen magnetischen Nanodrähten können Löcher in einer Membran mittels Elektrodeposition mit Metallatomen verfüllt werden. Die untersuchten Drähte besitzen eine Struktur aus magnetischen und nicht magnetischen Schichten. Sie haben einen Durchmesser von  $30 \dots 500 \text{ nm}$  bei einer Länge in der Größenordnung von  $10 \text{ }\mu\text{m}$  (zur Übersicht siehe (FERT und PIRAUX 1999)). Metallische Nanodrähte können außerdem unter Ausnutzung von chemischen Methoden durch Füllen von Kohlenstoff-Nanoröhren (DEMONCY, STEPHAN, BRUN, COLLIX, LOISEAU und PASCARD 1998) oder unter Verwendung von Polymer-Templaten, welche mit Metall gefüllt werden (THURN-ALBRECHT, SCHOTTER, KÄSTLE, EMLEY, SHIBUACHI, KRUSIN-ELBAUM, GUARINI, BLACK, TUOMINEN und RUSSEL 2000), hergestellt werden. Eine weitere interessante Möglichkeit ist die Nutzung biologischer Template. Metallisiert man mittels eines chemischen Verfahrens DNS, so erhält man Clusterketten mit einem Durchmesser von  $3 \dots 5 \text{ nm}$  und einer Länge von  $0.5 \dots 2.0 \text{ }\mu\text{m}$  (SEIDEL, MERTIG und POMPE 2002). Eine sehr elegante Methode zur Herstellung eines Gitters von einkristallinen Silberdrähten von nur  $0.4 \text{ nm}$  Dicke und mehreren Mikrometern Länge ist die Ausnutzung einer organischen Matrix, welche durch Selbstorganisation entsteht (HONG, BAE, LEE, JEONG und KIM 2001, KIM 2001) (siehe Abbildung 1.3).

Während der letzten Jahre haben verschiedene Gruppen theoretische Methoden entwickelt, um die Nanokontakt-Geometrie zu berechnen (RUBIO et al. 1996, NARDELLI, FATTBERT und BERNHOLC 2001, LANG 1995, PANTELIDES, VENTRA und LANG 2001, VENTRA und LANG 2001, KOBAYASHI, AONO und TSUKADA 2001, DAMLE, GHOSH und DATTA 2001). Es handelt sich dabei meist um Tight-Binding-Methoden. Kürzlich wurden ebenfalls auf der Dichtefunktionaltheorie basierende *ab initio* Berechnungen für einen Nanokontakt zwischen zwei Jellium-Elektroden vorgestellt (NARDELLI et al. 2001, LANG 1995, VENTRA und LANG 2001, KOBAYASHI et al. 2001, BRANDBYGE, MOZOS, ORDEJÓN, TAYLOR und STOKBRO 2002, TAYLOR, GUO und WANG 2001). Für die Berechnung translationsinvarianter Drähte existieren neben Jelliummodell-Rechnungen für Natrium-Drähte (ZABALA, PUSKA und NIEMINEN 1998) auch *ab initio* Berechnungen der elektronischen Struktur für Aluminium- (TOLLA, CORSO, TORRES und TOSATTI 2000) und Gold-Drähte (WANG et al. 2001).

Die Grundlage der *ab initio* Berechnung der elektronischen Struktur metallischer Systeme ist die Dichtefunktionaltheorie in lokaler Spindichtenäherung. Diese gestattet die Abbildung des komplizierten Vielelektronenproblems auf ein effektives Einelektronenproblem,



**Abbildung 1.3:** Die Silberdrähte – blau gezeichnet – liegen in einem äußerst dichten, regelmäßigen Gitter vor. Der Querschnitt besteht aus  $2 \times 2$  Atomen. Die Grundbausteine des Schwamms sind Hydrochin-Moleküle, die zu Ringen verknüpft sind. Im Hintergrund ist die entsprechende rasterelektronische Aufnahme dargestellt (aus (KIM 2001)).

welches selbstkonsistent gelöst werden kann. Auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie, deren Ausgangspunkt das Theorem von HOHENBERG und KOHN (1964) ist, wurden eine Vielzahl von Bandstrukturmethoden entwickelt, darunter das von KORRINGA (1947), KOHN und ROSTOKER (1954) vorgeschlagene KKR-Verfahren. Es beruht auf der Vielfachstreuungstheorie und zeichnet sich durch eine hohe Genauigkeit und vielseitige Anwendbarkeit aus. Davon ausgehend entwickelten DUPREE (1961), BEEBY (1967) und HOLZWARTH (1975) eine GREENSche Funktionsmethode zur Behandlung von Systemen mit lokalisierten Störungen. Erste selbstkonsistente Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie von ZELLER und DEDERICHS (1979) erlaubten die Anwendung der KKR-GREENSchen Funktionsmethode auf reale physikalische Systeme, wie z. B. Punktdefekte und Cluster in Metallen (PODLOUCKY, ZELLER und DEDERICHS 1980, BRASPENNING, ZELLER, LODDER und DEDERICHS 1984). Seitdem ist diese Methode in vielfältiger Weise weiterentwickelt worden. So können das volle Zellpotential (DEDERICHS, DRITTLER und ZELLER 1992, DRITTLER 1991) berücksichtigt, Kräfte und Gitterrelaxationen (STEFANOU, BRASPENNING, ZELLER und DEDERICHS 1987, PAPANIKOLAOU, ZELLER, DEDERICHS und STEFANOU 1997) als auch Oberflächen und Schichtsysteme (ZELLER, LANG, DRITTLER und DEDERICHS 1992, LANG 1991) sowie Punktdefekte an Oberflächen (LANG, STEPANYUK, WILDBERGER, ZELLER und DEDERICHS 1994, WILDBERGER, DEDERICHS, LANG, STEPANYUK und ZELLER 1995, WILDBERGER, STEPANYUK, LANG, ZELLER und DEDERICHS 1995, STEPANYUK, HERGERT, WILDBERGER, ZELLER und DEDERICHS 1996) behandelt werden. Der numerische Aufwand skaliert dabei im allgemeinen mit der dritten Potenz der

Anzahl der Atome in der Elementarzelle. Somit wäre die Leistungsfähigkeit gegenwärtiger Computer für komplexe Strukturen schnell ausgeschöpft. Darum wurde in den letzten Jahren verstärkt nach Lösungen gesucht, die Effizienz von Dichtefunktionalmethoden für die Berechnung großer Systeme zu steigern.

Traditionell wird für die Berechnung von Festkörperbandstrukturen mittels der KKR-Methode der freie Raum als Bezugssystem gewählt. Jedoch kann die KKR-GREENSche Funktionsmethode prinzipiell bezüglich eines beliebigen Referenzsystems formuliert werden. Durch geeignete Wahl des Referenzsystems kann eine exakte Transformation der freien Strukturkonstanten auf räumlich exponentiell abfallende Strukturkonstanten erreicht werden (ANDERSON, POSTNIKOV und SAVRASOV 1992, SZUNYOGH, ÚJFALUSSY, WEINBERGER und KOLLÁR 1994, ZELLER, DEDERICHS, ÚJFALUSSY, SZUNYOGH und WEINBERGER 1995). In Analogie zu Tight-Binding-Modellen, die nur eine kurzreichweitige Kopplung zwischen einer bestimmten Anzahl von Nachbarn berücksichtigen, vereinfacht sich durch die Verwendung der kurzreichweitigen bzw. abgeschirmten (*screened*) Strukturkonstanten der numerische Aufwand erheblich. Insbesondere für Schichtsysteme skaliert er linear mit der Systemgröße und erlaubt damit eine Berechnung der Elektronenstruktur von 500 und mehr Atomen pro Elementarzelle. Die Genauigkeit des traditionellen KKR-Verfahrens bleibt dabei erhalten (ZELLER 1997). Anwendungen dieses Zugangs auf Oberflächen und Schichtsysteme finden sich bei WILDBERGER, ZELLER und DEDERICHS (1997) und WILDBERGER (1997) sowie ZAHN, MERTIG, ZELLER und DEDERICHS (1997) und ZAHN (1998), wobei im Rahmen dieser Arbeit für die Berechnung der elektronischen Struktur des Idealkristalls die Implementierung von ZAHN et al. verwendet wird.

Das Ziel dieser Arbeit ist die *ab initio* Beschreibung der elektronischen Struktur freistehender Kupfer- und Natriumnanodrähte. Die Berechnungen basieren auf der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung der Screened KKR-Methode für quasieindimensionale Systeme. Außerdem wird der Leitwert von  $2 \times 2$ -Drähten unter Verwendung der *ab initio* gewonnenen GREENSchen Funktion berechnet. Diese Berechnungen basieren auf dem LANDAUER-BÜTTIKER-Formalismus in Anlehnung an einen Zugang, der von BARANGER und STONE (1989) vorgeschlagen wurde. Zusätzlich wird der Einfluss substitutioneller 3d-Übergangsmetall-Störungen in einem  $2 \times 2$ -Kupferdraht auf die elektronische Struktur und den Leitwert untersucht.

Der erste Teil der Arbeit ist den theoretischen Grundlagen gewidmet. In *Kapitel 2* werden die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie und der lokalen Spindichtenäherung vorgestellt sowie die Extremaleigenschaften der Gesamtenergie diskutiert. Außerdem wird die komplexe Energieintegration erläutert. Die Grundlagen der GREENSchen Funktionsmethode und des Screened KKR-Verfahrens werden im *Kapitel 3* zusammengestellt. Außerdem wird die Eigenwert- und Eigenvektorbestimmung in Grundzügen erläutert. Es wird auf die Besonderheiten in dieser Screened KKR-Methode für eindimensionale Systeme hingewiesen. In *Kapitel 4* werden die Grundlagen der GREENSchen Funktionsmethode für Systeme mit lokaler Störung erläutert. Ausgehend von einem Formalismus, der von BARANGER und STONE (1989) zur Berechnung makroskopischer Transportgrößen aus der GREENSchen Funktion vorgeschlagen wurde, werden in *Kapitel 5* die theoretischen Grund-



lagen für die Berechnung des Leitwertes in quasieindimensionalen Systemen erläutert.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die numerischen Ergebnisse ausführlich diskutiert. In *Kapitel 6* wird die elektronische Struktur freistehender, in Drahrichtung translationsinvarianter, quasieindimensionaler Natrium- und Kupferdrähte untersucht. In *Kapitel 7* werden die Testergebnisse der Leitwertberchnung an idealen Drähten vorgestellt. In beiden Kapiteln wird ein Vergleich der Ergebnisse mit einem einfachen Modell freier Elektronen gegeben. *Kapitel 8* widmet sich Nanodrähten mit substitutioneller Störung. Es wird sowohl der Einfluss der Störung auf die elektronische Struktur als auch auf den Transport diskutiert.

Im dritten Teil der Arbeit werden in mehreren Anhängen mathematische Herleitungen und Ergebnisse dargestellt.



**Teil II.**  
**Theoretische Grundlagen**



# 2. Dichtefunktionaltheorie

## 2.1. Allgemeine Definitionen

In diesem ersten Abschnitt sollen für die weitere Entwicklung wichtige Größen und grundsätzlich notwendige Zusammenhänge eingeführt werden. Ein physikalisches System wird durch den zum Modell gehörigen HAMILTON-Operator beschrieben. Dieser Operator bestimmt über eine Eigenwertgleichung die Eigenlösungen  $\Psi_\alpha$  und Eigenwerte  $\epsilon_\alpha$  des Problems

$$\mathcal{H} |\Psi_\alpha\rangle = |\Psi_\alpha\rangle \epsilon_\alpha . \quad (2.1)$$

Eine äquivalente Möglichkeit zu dieser Beschreibung ist die GREENSche Funktion

$$(\epsilon - \mathcal{H})\mathcal{G} = \mathbb{I} . \quad (2.2)$$

In einem effektiven Einteilchenbild kann Gleichung (2.2) in Ortsdarstellung als

$$(\epsilon - H(\mathbf{r}))G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.3)$$

geschrieben werden. Bezieht man die Vollständigkeit der Eigenlösungen  $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$  ein

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \sum_{\alpha} (\epsilon - \epsilon_\alpha) \frac{\Psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}')}{\epsilon + i\eta - \epsilon_\alpha} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (2.4)$$

erhält man die spektrale Zerlegung der Ortsdarstellung der GREENSchen Funktion  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum_{\alpha} \frac{\Psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}')}{\epsilon + i\eta - \epsilon_\alpha} . \quad (2.5)$$

Daran lässt sich sehr einfach die Symmetrie von  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)$  erkennen

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \epsilon) . \quad (2.6)$$

In der GREENSchen Funktion sind alle Informationen über die elektronischen Eigenschaften des Systems enthalten. Für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften ist die Kenntnis der Ladungsdichte als Grundlage der Dichtefunktionaltheorie wichtig. Diese lässt sich über die lokale Zustandsdichte  $n(\mathbf{r}, \epsilon)$  gewinnen.

Die lokale Zustandsdichte eines Systems ist gegeben durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit aller Zustände mit der Energie  $\epsilon$  am Ort  $\mathbf{r}$

$$n(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_{\alpha} \delta(\epsilon_{\alpha} - \epsilon) \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \Psi_{\alpha}^{*}(\mathbf{r}) . \quad (2.7)$$

Mittels der Spektraldarstellung der GREENSchen Funktion und der DIRAC-Identität

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{x + i\eta} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x) \quad (2.8)$$

lässt sich ein Zusammenhang zwischen der GREENSchen Funktion und der Ladungsdichte herstellen. Aus dem Imaginärteil des Diagonalelements der GREENSchen Funktion ergibt sich die lokale Zustandsdichte

$$n(\mathbf{r}, \epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \epsilon) . \quad (2.9)$$

Integration über das betrachtete Volumen führt zur Zustandsdichte

$$n(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \epsilon) . \quad (2.10)$$

Dabei kann  $V$  die WIGNER-SEITZ-Kugel um ein Atom umfassen, dann erhält man eine lokale Zustandsdichte am Atomplatz, die im Folgenden als lokale Zustandsdichte bezeichnet wird. Wird über alle Atome der Elementarzelle summiert, was einer Integration über das Gesamtvolumen der Elementarzelle entspricht, erhält man die totale Zustandsdichte. Die integrierte Zustandsdichte  $N(\epsilon)$  ist die Anzahl der Zustände mit einer Energie kleiner als  $\epsilon$

$$N(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' n(\epsilon') . \quad (2.11)$$

Zur Bestimmung der Valenzladung  $N_{Val}$  ist die untere Integrationsgrenze gleich dem Bandboden der Valenzbänder  $\epsilon_{Bot}$  und die obere gleich der FERMI-Energie  $E_F$  zu setzen

$$N_{Val} = \int_{\epsilon_{Bot}}^{E_F} d\epsilon' n(\epsilon') = N(E_F) - N(\epsilon_{Bot}) . \quad (2.12)$$

Dies ist gleichzeitig die Bestimmungsgleichung für die FERMI-Energie  $E_F$ .

Die Integration von Gleichung (2.9) über die Energie  $\epsilon$  führt zur Ladungsdichte

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \epsilon) . \quad (2.13)$$

Damit ergibt sich in Analogie zu Gleichung (2.12)

$$n_{Val}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{\epsilon_{Bot}}^{E_F} d\epsilon \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \epsilon) . \quad (2.14)$$

die Valenzladungsdichte.

Neben der Darstellung der Ladungsdichte über die GREENSche Funktion existiert eine äquivalente Formulierung über die Einteilchenzustände

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, \epsilon_{\alpha} < E_F} |\Psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.15)$$

Betrachtet man jetzt ein gestörtes physikalisches System, so soll sich dessen HAMILTON-Operator  $\mathcal{H}$  aus dem des ungestörten Systems  $\mathcal{H}_0$  und dem Störoperator  $\mathcal{V}$  zusammensetzen

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V} . \quad (2.16)$$

Im Rahmen der GREENSchen Funktions-Methode legt die DYSON-Gleichung den Zusammenhang zwischen gestörtem und ungestörtem System fest

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \mathcal{V} \mathcal{G} . \quad (2.17)$$

Für eine schwache Störung  $\mathcal{V}$  kann die Reihenentwicklung der DYSON-Gleichung nach dem ersten Glied abgebrochen werden

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \mathcal{V} [\mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \mathcal{V} [\dots]] \quad (2.18)$$

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \mathcal{V} \mathcal{G}_0 . \quad (2.19)$$

## 2.2. Grundlagen

Unter *ab initio* Methoden versteht man eine parameterfreie Beschreibung von makroskopischen physikalischen Phänomenen ausgehend von mikroskopischen Prozessen. In der Festkörperphysik wird der HAMILTON-Operator des aus Ionen und Elektronen bestehenden Festkörpers wie folgt definiert (ESCHRIG 1996)

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_i + \mathcal{T}_e + \mathcal{W}_{ee} + \mathcal{W}_{ei} + \mathcal{W}_{ii}^{(1)} + \mathcal{W}_{ii}^{(2)} . \quad (2.20)$$

Hierbei sei  $\mathcal{T}_i$  die kinetische Energie der Ionen und  $\mathcal{T}_e$  die kinetische Energie der Elektronen;  $\mathcal{W}_{ee}$  bzw.  $\mathcal{W}_{ei}$  beschreiben die Wechselwirkung der Elektronen untereinander bzw. der Elektronen mit den Ionen.  $\mathcal{W}_{ii}^{(1),(2)}$  steht einerseits für elektrostatische Wechselwirkungsprozesse  $\mathcal{W}_{ii}^{(1)}$  und andererseits für Phononen-Wechselwirkungsprozesse  $\mathcal{W}_{ii}^{(2)}$  zwischen den Ionen. Da die Ionenmasse viel grösser als die Masse der Elektronen ist, geht man in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung (BORN und OPPENHEIMER 1927) davon aus, dass man diesen Gesamt-HAMILTON-Operator in zwei Anteile separieren kann. Zunächst löst man das 'elektronische' Problem

$$\mathcal{H}_e = \mathcal{T}_e + \mathcal{W}_{ee} + \mathcal{W}_{ei} + \mathcal{W}_{ii}^{(1)} \quad (2.21)$$

$$\mathcal{H}_e \Psi_e = \Psi_e \epsilon_e , \quad (2.22)$$

um als Lösung die 'elektronische' Vielteilchenwellenfunktion (in Ortsdarstellung) und den dazugehörigen Eigenwert zu erhalten

$$\Psi_e(\mathbf{x}_n | \mathbf{R}_{\mu}) \quad (2.23)$$

$$\epsilon_e(\mathbf{R}_{\mu}) . \quad (2.24)$$

$n$  nummeriert die Elektronen  $1 \dots N$  der Vielteilchenwellenfunktion.  $N$  sei die Gesamtzahl der Elektronen.  $\mathbf{x}_n$  ist eine Zusammenfassung der Ortskoordinaten  $\mathbf{r}_n$  und Spinkoordinaten  $s_n$  der Elektronen.  $\mathbf{R}_\mu$  sind die Gittervektoren, die hier als Parameter enthalten sind.  $\mathcal{W}_{ii}^{(1)}$  sichert die Ladungsneutralität im elektronischen Problem. Dann wird die Eigenwertgleichung des 'ionischen' HAMILTON-Operators gelöst

$$\mathcal{H}_i \Psi_i = \Psi_i \epsilon_i \quad (2.25)$$

$$\text{mit } \mathcal{H}_i = \mathcal{T}_i + \mathcal{W}_{ii}^{(2)} + \epsilon_e . \quad (2.26)$$

Innerhalb der adiabatischen Näherung findet man so die Gesamtwellenfunktion (in Ortsdarstellung) des zu betrachtenden Systems

$$\Psi_{ad}(\mathbf{x}_n, \mathbf{R}_\mu) = \Psi_e(\mathbf{x}_n | \mathbf{R}_\mu) \Psi_i(\mathbf{R}_\mu) . \quad (2.27)$$

Im Folgenden soll es nur noch um die Lösung des 'elektronischen' Problems gehen. Deshalb wird die 'elektronische' Vielteilchenwellenfunktion im Weiteren nur noch mit  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  und die Gesamtenergie mit  $\epsilon$  bezeichnet. Betrachtet man den Term der Elektron-Elektron Wechselwirkung<sup>1</sup>  $\mathcal{W}_{ee}$

$$\mathcal{W}_{ee} = \sum_{i,j(i \neq j)}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} , \quad (2.28)$$

so sieht man, dass dieser wegen seiner Zweiteilchenstruktur ein Entkoppeln in Einteilchen-HAMILTON-Operatoren verhindert. Das heißt, es wird nur für kleine Systeme (z.B. Moleküle) möglich sein, in diesem Bild eine exakte Beschreibung zu finden.

Es ist also nötig, das zu lösende Problem in ein effektives Einteilchenbild zu transformieren. Eine solche Abbildung liefert die Dichtefunktionaltheorie, deren Ausgangspunkt das von HOHENBERG und KOHN aufgestellte Theorem (HOHENBERG und KOHN 1964) ist.

- Für den nichtentarteten Grundzustand eines gegebenen Systems ist das externe Potential  $V_{ext}(\mathbf{r})$  ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$  (bis auf eine additive Konstante).

Damit lässt sich zeigen, dass die Gesamtenergie  $\epsilon$  eines Systems bei vorgegebenem externen Potential  $V_{ext}(\mathbf{r})$  ein eindeutiges Funktional der Dichte  $n(\mathbf{r})$  ist (KOHN 1985). Für Systeme mit Spinfreiheitsgrad bedeutet dies

$$\epsilon = E [n(\mathbf{x})] . \quad (2.29)$$

---

<sup>1</sup>Wie allgemein üblich, wird für die Beschreibung der elektronischen Grundstruktur (Kapitel (2) bis Kapitel (4)):  $\hbar = 1$ ,  $m = \frac{1}{2}$ ,  $e^2 = 2$  gesetzt. Längen werden in Einheiten des BOHRschen Radius  $a_0 \cong 0.529177 \text{ \AA} = 0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  gemessen. Damit ergibt sich als Energieeinheit RYDBERG ( $Ry$ ).



## 2.3. KOHN-SHAM-Ansatz

Das Energiefunktional lässt sich über eine Minimumsbedingung für ein Dichtefunktional  $\tilde{F}[n(\mathbf{r})]$  und ein Integral über ein externes Potential  $V_{ext}(\mathbf{r})$  darstellen (ESCHRIG 1996)

$$E[n(\mathbf{r})] = \inf_{n(\mathbf{r})} \left( \tilde{F}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \quad (2.30)$$

$$\text{mit der Nebenbedingung: } \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N. \quad (2.31)$$

KOHN und SHAM (1965) gehen in ihrem Ansatz von einem dreiteiligen Dichtefunktional aus

$$F[n(\mathbf{r})] = \tilde{F}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

$$\tilde{F}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} F[n(\mathbf{r})] &= T[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Das Potential  $U[n(\mathbf{r})]$  enthält alle COULOMB-Beiträge in HARTREE-Näherung und die elektrostatische Energie im äußeren Potential  $V_{ext}(\mathbf{r})$ .  $T[n(\mathbf{r})]$  sei das Funktional der kinetischen Energie des wechselwirkungsfreien Systems.  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  soll als Funktional die Austausch- und Korrelationseffekte beschreiben sowie die in der HARTREE-Näherung enthaltene Selbstwechselwirkung korrigieren. Außerdem nutzen sie eine Darstellung der Dichte  $n(\mathbf{r})$  mittels unabhängiger Einteilchenwellenfunktionen  $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$  (vergleiche auch Gl. (2.15)).

Durch Variation des Energiefunktionalen bezüglich der Dichte  $n(\mathbf{r})$  erhält man den Grundzustand des Systems. Wegen der Identität

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_\alpha^*(\mathbf{r})} = \Psi_\alpha(\mathbf{r}) \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.35)$$

erhält man über die Variation der Gl. (2.34) bezüglich der Einteilchenwellenfunktionen  $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$  mit (2.15) die KOHN-SHAM-Gleichungen. Diese Bestimmungsgleichungen besitzen dieselbe mathematische Struktur wie die SCHRÖDINGER-Gleichungen, enthalten aber ein effektives Potential  $V_{eff}(\mathbf{r})$

$$\left( -\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \Psi_\alpha(\mathbf{r}) = \Psi_\alpha(\mathbf{r}) \epsilon_\alpha \quad (2.36)$$

mit

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}). \quad (2.37)$$

$\epsilon_\alpha$  sind hier nur LAGRANGE-Parameter, die die Normierung

$$\int d\mathbf{r} \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \Psi_\alpha(\mathbf{r}) = 1 \quad (2.38)$$

garantieren. Sie sind somit rein formal ohne physikalische Entsprechung eingeführt worden, lassen sich jedoch als Eigenenergie zur Eigenfunktion  $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$  eines wechselwirkungsfreien Quasiteilchens interpretieren. Die KOHN-SHAM-Gleichungen (Gl. (2.36), Gl. (2.37)) sind Resultat einer exakten Transformation des  $N$ -Teilchenproblems auf ein effektives Einteilchenbild. Das HARTREE-Potential  $V_H(\mathbf{r})$  beschreibt die COULOMB-Wechselwirkung

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.39)$$

Alle Schwierigkeiten der Behandlung von Vielteilchenwechselwirkungen sind jetzt in dem Austausch- und Korrelationspotential enthalten, das wie folgt definiert wurde

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.40)$$

### 2.3.1. Spindichtefunktionaltheorie

Die Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie für den Fall spinpolarisierter Systeme wurde von VON BARTH und HEDIN (1972) sowie KOHN und VASHISHTA (1983) eingeführt. Es wird neben der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  die Magnetisierungsdichte  $m(\mathbf{r})$  als zweite grundlegende Variable verwendet. Sie lassen sich mittels der spinabhängigen Dichten  $n^\uparrow(\mathbf{r})$  und  $n^\downarrow(\mathbf{r})$  für die Majoritäts- bzw. Minoritätselektronen darstellen

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}), \quad (2.41)$$

$$m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}). \quad (2.42)$$

Damit wird das Theorem von HOHENBERG-KOHN zum sogenannten Spindichtefunktionaltheorem (VON BARTH und HEDIN 1972)

$$E[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] \geq E[n_0^\uparrow(\mathbf{r}), n_0^\downarrow(\mathbf{r})] = \epsilon_0. \quad (2.43)$$

Durch Variation nach den spinabhängigen Einteilchenwellenfunktionen  $\psi_\alpha^\sigma$  mit Spinindex  $\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$  ergeben sich in Analogie zum nicht spinpolarisierten Fall die folgenden KOHN-SHAM-Gleichungen

$$\left(-\nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})\right) \psi_\alpha^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_\alpha^\sigma \psi_\alpha^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

mit dem spinabhängigen effektiven Potential bei verschwindendem äußeren Magnetfeld

$$V_{eff}^\sigma(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + 2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}\{n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})\}}{\delta n^\sigma(\mathbf{r})}. \quad (2.45)$$

Relativistische Effekte können unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Rahmen einer skalarrelativistischen Näherung (Skalarrelativistic Approximation, SRA) (TAKEDA 1978) in einfacher Weise berücksichtigt werden (vgl. DRITTLER 1991), da in dieser Näherung Bahndrehimpuls und Spin als „gute“ Quantenzahlen erhalten bleiben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die SRA allerdings nicht eingesetzt, da nur für Elemente mit einer Ordnungszahl größer als Silber erkennbare Korrekturen zu erwarten sind.

### 2.3.2. Lokale Dichte-Näherung

Um eine Lösung der KOHN-SHAM-Gleichung zu ermöglichen, müssen hier Näherungen eingeführt werden. Am häufigsten wird die Näherung der lokalen Dichte (Local Density Approximation, LDA) verwendet. Hier wird unter der Annahme, dass sich die Elektronendichte nur entsprechend langsam über den Raum ändert, das Funktional der Austausch- und Korrelationsenergie durch eine Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron  $\varpi_{xc}(n(\mathbf{r}))$  für eine homogene Elektronenflüssigkeit auf positivem Untergrund approximiert

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varpi_{xc}(n(\mathbf{r})) . \quad (2.46)$$

Dabei ist  $\varpi_{xc}(n(\mathbf{r}))$  eine Funktion von  $n(\mathbf{r})$ , d.h. sie hängt nur vom lokalen Wert der Dichte am Punkt  $\mathbf{r}$  ab und nicht von einem Raumgebiet um  $\mathbf{r}$ .

Für den spinpolarisierten Fall erhält man entsprechend eine Näherung der lokalen Spindichte (Local Spin Density Approximation, LSDA)

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varpi_{xc}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) \quad (2.47)$$

$$\text{mit } n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}) . \quad (2.48)$$

Somit ergibt sich für  $V_{xc}(\mathbf{r})$  in Gl. (2.36)

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \varpi_{xc}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \varpi_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})} . \quad (2.49)$$

Zahlreiche Anwendungen auf reale Systeme zeigen, dass die Spindichtefunktionaltheorie im Rahmen der LSDA die elektronischen Grundzustandseigenschaften mit hoher Genauigkeit beschreibt. Es ist aber auch bekannt, dass Gitterkonstanten und Bindungslängen in einigen Fällen um 2–3% zu klein berechnet werden, dass die berechnete Größe der Bandlücke in Halbleitern zu gering ist und lokalisierte Elektronen nicht hinreichend genau beschrieben werden können (für einen detaillierten Überblick siehe z. B. JONES und GUNNARSSON (1989) und ESCHRIG (1996)).

Ausgehend von quantenmechanischen Vielteilchenrechnungen für ein homogenes, wechselwirkendes Elektronengas wurden verschiedene Parametrisierungen für  $\varpi_{xc}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))$  angegeben. Zu den bekanntesten zählen die Parametrisierung von VON BARTH und HEDIN (1972), welche für nicht spinpolarisierte Systeme in die Näherung von HEDIN und LUNDQVIST (1971) übergeht, sowie die von MORUZZI, JANAK und WILLIAMS (1978) und der Austausch von VOSKO, WILK und NUSAIR (1980). Letzterer wurde durchweg in dieser Arbeit verwendet und basiert auf Ergebnissen einer Jellium-Monte-Carlo-Simulation von CEPERLEY und ALDER (1980). Die Ergebnisse verschiedener Austausch- und Korrelationspotentiale unterscheiden sich in der Praxis nur wenig. So liefert der Austausch nach VOSKO, WILK und NUSAIR im Vergleich zur Parametrisierung von  $E_{xc}$  von MORUZZI et al. etwas kleinere lokale magnetische Momente (BLÜGEL, AKAI, ZELLER und DEDERICHS 1987).

## 2.4. Verallgemeinertes Energiefunktional

Für die Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$  zum Potential  $V_{ext}(\mathbf{r})$  ist das Energiefunktional aus Gleichung (2.30) minimal und beschreibt den Grundzustand  $\epsilon_0 = E[n_0(\mathbf{r})]$  des Systems<sup>2</sup>

$$E[n(\mathbf{r})] \geq E[n_0(\mathbf{r})] = \epsilon_0 , \quad (2.50)$$

so lange die Gesamtteilchenzahl  $N$  (Gl. (2.31)) bei der Variation erhalten bleibt. Diese Forderung ist immer erfüllt, wenn das chemische Potential  $\mu$  bzw. die FERMI-Energie so gewählt werden kann, das die Ladungsneutralität des Systems erhalten bleibt. Die Situation bei Rechnungen für Punktdefekte ist dagegen eine andere. Hier ist die FERMI-Energie durch den zugrunde liegenden Wirtskristall fixiert. Da nur eine endliche Anzahl von Atomen in der Umgebung des Defektes berücksichtigt werden kann, ist eine vollständige Abschirmung der Störung nicht möglich. Da damit keine Teilchenzahlerhaltung erreicht wird, ist das Energiefunktional  $E[n(\mathbf{r})]$  nicht nach Gleichung (2.30) minimierbar.

Wie von DRITTLER, WEINERT, ZELLER und DEDERICHS (1989) gezeigt wurde, sind durch den Übergang auf ein großkanonisches Energiefunktional mit  $\mu$  als natürlicher Variablen auch nicht teilchenzahlerhaltende Dichteveränderungen erlaubt, ohne dass die Extremaleigenschaft des Energiefunktionals gestört wird

$$E[n] \rightarrow \tilde{E}[n] = E[n] - \mu \left( \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right) . \quad (2.51)$$

Der Zusatzterm  $\mu(\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N)$  garantiert die Stationarität des Funktionals bezüglich Dichteveränderungen, die die Teilchenzahl nicht konstant lassen

$$\delta \tilde{E}[n] = \int d\mathbf{r} \left( \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \right) \delta n(\mathbf{r}) \equiv 0 . \quad (2.52)$$

Da die Dichteänderungen erst in quadratischer Ordnung eingehen, folgt außerdem, dass im Verlauf der iterativen selbstkonsistenten Berechnung der Ladungsdichte der Fehler der Gesamtenergie um eine Größenordnung kleiner als der der Ladungsdichte ist. Auch dieses Energiefunktional wird für die Grundzustandsdichte extremal

$$\tilde{E}[n] \geq \tilde{E}[n_0] = \epsilon_0 . \quad (2.53)$$

Da die Ladungsneutralität im Verlauf der selbstkonsistenten Berechnung nur langsam konvergiert und nie vollkommen erreicht wird, sichert das modifizierte Energiefunktional  $\tilde{E}[n(\mathbf{r})]$  auch eine gute Konvergenz der Gesamtenergie. Wegen dieser Vorteile wird das Energiefunktional  $\tilde{E}[n(\mathbf{r})]$  zur Bestimmung der Grundzustandsdichte und Grundzustandsenergien auch im Rahmen von selbstkonsistenten Ladungsdichteberechnungen eingesetzt, die keine Punktdefekte enthalten.

---

<sup>2</sup>Im Folgenden wird der besseren Übersicht wegen nur der nicht spinpolarisierte Fall betrachtet.

## 2.5. Einteilchen- und Doppelzählbeiträge

Das Energiefunktional  $\tilde{E}[n(\mathbf{r})]$  kann in die Funktionale der Einteilchenenergien  $E_{sp}$  (sp steht für single particle) und Doppelzählterme  $E_{dc}$  (dc, double counting) aufgespalten werden (DRITTLER, WEINERT, ZELLER und DEDERICHS 1988)

$$\tilde{E}[n] = E_{sp}[n] + E_{dc}[n] . \quad (2.54)$$

Hierbei ist  $E_{sp}$  durch

$$E_{sp}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_{eff}(r) - \mu \left( \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right) \quad (2.55)$$

und  $E_{dc}$  durch

$$E_{dc}[n(\mathbf{r})] = - \left( \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_{eff}(r) \right) + W[n(\mathbf{r})] , \quad (2.56)$$

$$\text{mit } W[n(\mathbf{r})] = \left( \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.57)$$

definiert. Das Funktional  $W[n(\mathbf{r})]$  beschreibt die COULOMB-Energie in HARTREE-Näherung und die Austausch- und Korrelationseffekte. Das Funktional der kinetischen Energie  $T[n(\mathbf{r})]$  kann mit Hilfe der Summe der zum Potential  $V_{eff}(r)$  gehörenden Einteilchenenergien  $\epsilon_\alpha$  ausgedrückt werden

$$T[n(\mathbf{r})] = \sum_{\alpha=1}^N \epsilon_\alpha - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_{eff}(r) . \quad (2.58)$$

Die Summe über die Einteilchenenergien kann mittels der Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  in eine integrale Form gebracht werden

$$\sum_{\alpha=1}^N \epsilon_\alpha = \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \epsilon n(\epsilon) . \quad (2.59)$$

Setzt man die Gleichungen (2.58) und (2.59) in die Gleichung (2.55) ein, und beachtet man die Identität

$$\int d\mathbf{r} \int d\epsilon n(\mathbf{r}, \epsilon) = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = \int d\epsilon n(\epsilon) , \quad (2.60)$$

so erhält man einen relativ unkomplizierten Ausdruck für die Einteilchenbeiträge

$$E_{sp}[n(\mathbf{r})] = - \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon (\epsilon - \mu)n(\epsilon) + \mu N . \quad (2.61)$$

Der Einteilchenbeitrag enthält nun nur noch Terme, die sich aus der Einteilchenzustandsdichte  $n(\epsilon)$  ergeben. Diese lässt sich aus der Spur der GREENSchen Funktion berechnen (siehe Gleichung (2.10)).

## 2.6. Komplexe Energieintegration

Kernpunkt der Dichtefunktionaltheorie ist die Bestimmung der Ladungsdichte  $n(\mathbf{r})$  und der Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  des elektronischen Systems. Die Zustandsdichte besitzt eine durch VAN HOVE-Singularitäten geprägte starke Struktur. Um eine Integration numerisch durchzuführen, wäre ein sehr dichtes Netz an Energiestützstellen notwendig.

Die Ursache dieser starken Struktur ist in der GREENSchen Funktion des zu beschreibenden Systems zu suchen. Diese besitzt  $\delta$ -artige Polstellen bei den Energien  $\epsilon = \epsilon_\alpha$  (siehe Gleichung (2.5)). Die Form der GREENSchen Funktion bestimmt nach Gleichung (2.9) bis (2.13) die Zustandsdichten des Systems. Um den numerischen Rechenaufwand zu minimieren und das Verfahren praktikabel zu machen, macht man sich eine mathematische Eigenschaft der GREENSchen Funktion zunutze. Sie lässt sich analytisch auf dem physikalischen Blatt der komplexen Energieebene fortsetzen (nach Gleichung (2.5)). Die retardierte GREENSche Funktion lässt sich als

$$z = \epsilon + i\eta \quad (2.62)$$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_{\alpha} \frac{\Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \Psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}')}{z - \epsilon_{\alpha}} \quad (2.63)$$

darstellen. Die  $\delta$ -artigen Strukturen werden für komplexe Energien zu LORENTZ-Peaks mit der Halbwertsbreite  $\eta$  verbreitert (WILDBERGER, LANG, ZELLER und DEDERICHS 1995). Die GREENSche Funktion  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$  ist damit mit wachsender Entfernung von der reellen Energieachse weniger strukturiert. Sie lässt sich numerisch einfacher behandeln, wenn die Energieintegration in Gleichung (2.14) anstelle entlang der reellen Energieachse über ein Konturintegral in der komplexen Ebene geführt wird.

Die Analytizität der GREENSchen Funktion erlaubt, die Kontur der Energieintegration unter Beibehaltung von Anfangs- und Endpunkt auf dem physikalischen Blatt der komplexen Energieebene zu verändern (KOENIG 1973, DREYSEÉ und RIEDINGER 1982, ZELLER, DEUTZ und DEDERICHS 1982). Es ergeben sich einige Forderungen an die gewählte Kontur für die Integration. Sie sollte möglichst kurz sein, um die Anzahl der Energiestützstellen zu reduzieren, jedoch weit genug von der reellen Achse entfernt liegen, um geringere Struktur zu besitzen. Dabei reichen nahe  $\epsilon_B$  und fern von der reellen Achse wenige Energiestützstellen aus, da die GREENSche Funktion dort nur eine geringe Strukturierung aufweist, weil unterhalb von  $\epsilon_B$  keine Zustände liegen. Da bei  $E_F$  Zustände existieren und man für die Integration nahe an die reelle Achse muss, ändert sich dieses Verhalten in der Nähe der FERMI-Energie deutlich, so dass sich von den typischerweise 30 Stützstellen rund ein Drittel im Bereich von  $E_F$  befinden (ZELLER et al. 1982, ZELLER 1987).

Bei translationsinvarianten Systemen muss zusätzlich zur Energieintegration eine Integration über die BRILLOUIN-Zone ausgeführt werden (siehe Kapitel (3.3)). Damit entsteht ein weiteres Problem, da die GREENSche Funktion  $G(\mathbf{k}; z)$  nahe der reellen Energieachse stark  $\mathbf{k}$ - und energieabhängig ist, so dass sehr viele  $\mathbf{k}$ -Punkte für eine genaue Berechnung von  $G(\epsilon)$  benötigt werden (für eine ausführliche Diskussion siehe WILDBERGER, DEDERICHS, LANG, STEPANYUK und ZELLER 1995).

### 2.6.1. FERMI-DIRAC-Verteilung als Besetzungsfunktion

Von WILDBERGER, LANG, ZELLER und DEDERICHS (1995) sowie WILDBERGER, DEDERICHS, LANG, STEPANYUK und ZELLER (1995) wurde die FERMI-DIRAC-Verteilung als Besetzungsfunktion vorgeschlagen. Die Einteilchenzustände werden entsprechend einer Verteilung bei endlicher Temperatur  $T$  besetzt. Mittels der FERMI-DIRAC-Verteilung

$$f_T(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}} + 1}, \quad (2.64)$$

werden die Zustandsdichten folgendermaßen ersetzt

$$n(\mathbf{r}, \epsilon) \longrightarrow f_T(\epsilon)n(\mathbf{r}, \epsilon) \quad (2.65)$$

$$n(\epsilon) \longrightarrow f_T(\epsilon)n(\epsilon). \quad (2.66)$$

Damit ergibt sich für die Einteilchenbeiträge der Gesamtenergie (Gleichung (2.61)) der folgende Ausdruck

$$E_{sp}[n(\mathbf{r})] = - \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon (\epsilon - \mu) f_T(\epsilon) n(\epsilon) + \mu N. \quad (2.67)$$

Dies zielt jedoch nicht darauf ab, die Eigenschaften des Systems bei endlicher Temperatur  $T$  zu beschreiben. Die Einführung von  $f_T(\epsilon)$  dient nur dazu, die numerische Handhabbarkeit der Energieintegration zu verbessern. In der Dichtefunktionaltheorie wird grundsätzlich der Grundzustand eines Systems beschrieben (siehe Gleichung (2.53)). Die verwendeten Temperaturen sollen klein gegen die Entartungstemperatur (typischerweise  $50000K$ ) der Elektronen sein. In Testrechnungen haben sich Temperaturen zwischen  $400K$  und  $1000K$  als günstig erwiesen (WILDBERGER, LANG, ZELLER und DEDERICHS 1995, WILDBERGER, DEDERICHS, LANG, STEPANYUK und ZELLER 1995). Der Einfluss auf Ladungsdichte und Gesamtenergie ist somit gering. Die Wahl einer günstigen komplexen Energiekontur wird ermöglicht.

Die in Gleichung (2.64) definierte FERMI-DIRAC-Verteilung  $f_T(\epsilon)$  ist analytisch auf die komplexe Energieebene fortsetzbar, wobei  $f_T(z)$  einfache Polstellen bei

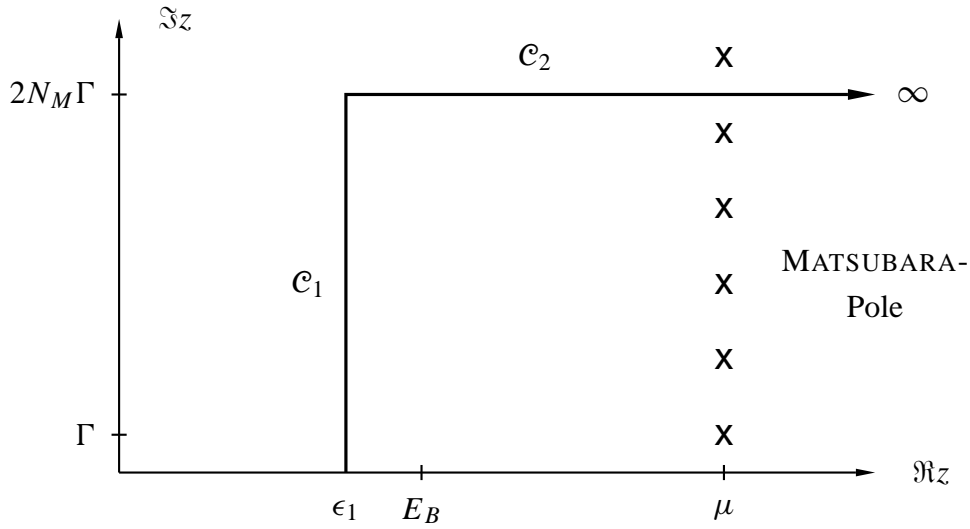
$$z_n = \mu + i\pi k_B T(2n - 1) \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (2.68)$$

besitzt, welche als MATSUBARA-Pole bezeichnet werden. Weiterhin ist  $f_T(z)$  periodisch mit

$$f_T(z) = f_T(z + 2i\pi k_B T n), \quad (2.69)$$

d.h. sie nimmt auf Geraden, die parallel zur reellen Achse im Abstand  $2i\pi k_B T n$  liegen, den gleichen Wert wie auf der reellen Achse an. Damit ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung (2.66) für die Valenzladungsdichte (Gleichung (2.14))

$$n_{val}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \oint dz f_T(z) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; z) \right\}, \quad (2.70)$$



**Abbildung 2.1:** Integrationspfad in der komplexen Energieebene (WILDBERGER et al. 1997).

wobei die Kontur entsprechend Abbildung 2.1 gewählt werden kann (siehe ZAHN 1998). Diese setzt sich aus den Teilstücken

$$\mathcal{C}_1 = \{z = \epsilon_1 + i \alpha 2N_M\Gamma \quad \text{mit} \quad 0 \leq \alpha \leq 1\} \quad \text{und} \quad (2.71)$$

$$\mathcal{C}_2 = \{z = \epsilon_1 + \alpha + i 2N_M\Gamma \quad \text{mit} \quad \alpha \geq 0\}, \quad (2.72)$$

zusammen. Der Imaginärteil der Energie ist  $\Gamma = \pi k_B T$ . Die Energie  $\epsilon_1$  ist der Startpunkt der Energiekontur, der ca. 0,1 bis 0,2 Ry unterhalb der unteren Valenzbandkante  $\epsilon_B$  liegt.  $N_M$  ist als Parameter wählbar und gibt die Anzahl der von der Kontur eingeschlossenen MATSUBARA-Pole  $z_n$  mit  $n = 1, 2, \dots, N_M$  an. Für eine ausführliche Diskussion der Energiekontur sei außerdem auf ZAHN (1998) sowie BINDER (2000) verwiesen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden  $N_M = 5$  Polstellen, 2 Stützstellen auf  $\mathcal{C}_1$  und 9 Stützstellen auf  $\mathcal{C}_2$  bei einer Temperatur von  $T = 800$  K bzw.  $\Gamma \approx 16$  mRy verwendet.

### 2.6.2. Stationarität des Energiefunktionals bezüglich Temperaturvariationen

Das Energiefunktional  $\tilde{E}[n(\mathbf{r})]$  (Gl. (2.51)) ist gegenüber Dichteveränderungen stationär. Der Übergang von  $E$  zu  $\tilde{E}$  wird im Wesentlichen durch eine LEGENDRE-Transformation vollzogen. Führt man jetzt die FERMI-DIRAC-Verteilung für  $T > 0$  ein und will man die Stationarität des Energiefunktionals gegenüber von Temperaturvariationen sichern, muss eine weitere LEGENDRE-Transformation durchgeführt werden. Man erhält das großkanonische Energiefunktional  $\Omega_{\mu,T}[n(\mathbf{r})]$ , das  $\mu$  und  $T$  als natürliche Variablen besitzt (MERMIN 1965, RAJAGOPAL 1980), aus

$$\Omega_{\mu,T}[n(\mathbf{r})] = \tilde{E}[n(\mathbf{r})] - TS. \quad (2.73)$$



Dabei bezeichnet  $S$  die Entropie unabhängiger Elektronen und ist durch (NOLTING 1994)

$$S = -k_B \int d\epsilon \{ f_T(\epsilon) \ln f_T(\epsilon) + [1 - f_T(\epsilon)] \ln [1 - f_T(\epsilon)] \} n(\epsilon) \quad (2.74)$$

gegeben. WEINERT und DAEVENPORT (1992) haben gezeigt, dass nur das Energiefunktional  $\Omega_{\mu,T}[n(\mathbf{r})]$  (Gleichung (2.73) extremal bezüglich kleiner Variationen der Besetzungszahl  $\delta f_T(\epsilon)$  um die FERMI-DIRAC-Verteilung  $f_T(\epsilon)$  ist.

Das Energiefunktional  $\Omega_{\mu,T}[n(\mathbf{r})]$  hat die Form (WILDBERGER, LANG, ZELLER und DEDERICHS 1995, WILDBERGER, DEDERICHS, LANG, STEPANYUK und ZELLER 1995)

$$\Omega_{\mu,T}[n(\mathbf{r})] = - \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon f_T(\epsilon) N(\epsilon) + \mu N + E_{dc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.75)$$

wobei  $N(\epsilon)$  die integrierte Zustandsdichte aus Gleichung (2.11) ist. Für die Herleitung der Gleichung (2.75) werden die Eigenschaften der FERMI-DIRAC-Verteilung explizit genutzt, deswegen ist der Ausdruck Gleichung (2.75) nicht mehr extremal in Bezug auf Variationen  $\delta f_T(\epsilon)$  (WILDBERGER 1997).

In dem verwendeten Programmcode (ZAHN 1998) wurde allerdings noch nicht das großkanonisches Energiefunktional  $\Omega_{\mu,T}[n(\mathbf{r})]$  implementiert. Es wird die Gl. (2.67) zur Berechnung der Einteilchenbeiträge  $E_{sp}$  benutzt. Damit ist keine Stationarität bezüglich Temperaturvariationen gegeben.



### 3. Methode der GREENSchen Funktion für eindimensionale Systeme

KORRINGA (1947), KOHN und ROSTOKER (1954) (KKR) begründeten eines der bis heute genauesten Bandstrukturverfahren. Ausgangspunkt ist die GREENSche Funktion des Systems, aus der alle elektronischen Eigenschaften abgeleitet werden können (siehe Kapitel (2.1)). Die KKR-Methode ist ein Vielfachstreuverfahren, d.h. das betrachtete System wird in eine endliche bzw. über periodische Randbedingungen unendliche Anzahl von Streuzentren zerlegt. Die Eigenlösung des Gesamtsystems entsteht aus der Überlagerung der Streulösungen aller Zentren. DUPREE (1961), BEEBY (1967) sowie HOLZWARTH (1975) erweiterten diese Methode auf die Behandlung von lokalen Defekten. ZELLER und DEDERICHS (ZELLER und DEDERICHS 1979), (PODLOUCKY et al. 1980), (BRASPENNING et al. 1984) entwickelten die Formulierung weiter, so dass damit im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie die Berechnung realer physikalischer Elektronensysteme, z.B. von Defekten in Metallen, möglich wurde. Diese Methode wurde in den folgenden Jahren weiter verbessert und erweitert.

Die Grundlage der KKR-GREENSchen Funktions-Methode bildet die GREENSche Funktion des betreffenden Systems. Man betrachtet eine alternative, jedoch äquivalente Form zu Gleichung (2.36)<sup>1</sup>

$$(H - \epsilon) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.1)$$

mit:  $H(\mathbf{r}) = -\nabla_r^2 + V_{eff}(\mathbf{r})$  .

Die KOHN-SHAM-Gleichung (2.36), (2.37) wird analog zu Gleichung (2.2) in eine Beschreibung mittels GREENScher Funktion überführt.

Infolgedessen können alle erforderlichen physikalischen Größen (siehe auch Kapitel (2.1)) durch die GREENSche Funktion ausgedrückt werden. In der Spektraldarstellung der GREENSchen Funktion (Gleichung (2.5)) sieht man, dass jene für  $\epsilon = \epsilon_\alpha$  Polstellen besitzt. Diese Polstellen stellen die Eigenwerte des betrachteten Systems dar. In dem effektiven Einteilchenbild haben sie die Bedeutung von Einteilchenenergien nichtwechselwirkender Quasiteilchen. Die korrespondierenden Eigenfunktionen sind die Einteilchenwellenfunktionen  $\Psi_\alpha$ . Außerdem sind durch die Gleichungen (2.9), (2.10), (2.13) die lokale Zustandsdichte,

---

<sup>1</sup>Im Folgenden wird der besseren Lesbarkeit wegen nur vom nicht spinpolarisierten Fall gesprochen. Dies bedeutet aber nur, dass der Spinindex  $\sigma$  rein formal an jeder Gleichung ergänzt werden kann. Beide Fälle  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  können mathematisch gleich behandelt werden. Es ergibt sich also immer ein  $G^\uparrow$  für die Majoritätselektronen sowie ein  $G^\downarrow$  für die Minoritätselektronen. Nicht spinerhaltende Streuung wird somit in diesem Formalismus ausgeschlossen.

die Ladungsdichte sowie die Gesamtzustandsdichte gegeben. Die GREENSche Funktions-Methode bietet den Vorteil, dass eventuelle Störungen  $\Delta V(\mathbf{r})$  eines Systems durch eine DYSON-Gleichung 2.17 leicht zu beschreiben sind.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zu den ungestörten Systemen basieren auf einem Programmcode von ZAHN (1998), ZAHN et al. (1997), ZELLER et al. (1995) sowie SZUNYOGH et al. (1994), der eine sogenannte Screened KKR-GREENSche Funktions-Methode umsetzt. Hier wird als Zwischenschritt in der numerischen Berechnung ein Referenzsystem eingeführt, wodurch die numerische Lösung stark beschleunigt wird (siehe Kapitel (3.4)). Der Zeitaufwand zur Berechnung skaliert nicht mehr proportional zur dritten Potenz der Anzahl der Atome  $\mathcal{N}$  pro Elementarzelle, sondern nur noch proportional zu  $\mathcal{N}$ . Es ist mit Hilfe dieses Programmes möglich, große Superzellen (bis zu 1000 Atome (ZAHN 1998), (ERLER 1999)) mit einem vertretbaren Aufwand zu berechnen. Die elektronische Struktur metallischer Drähte kann mit Hilfe einer sehr flachen Superzelle beschrieben werden (siehe Kapitel (6.1)). Diese Elementarzelle enthält nur bis zu 200 Atomplätze. Für eindimensionale Strukturen verschwindet die  $\mathcal{N}$ -Skalierung des numerischen Aufwands, weil aufgrund der flachen Elementarzelle die Banddiagonal-Gestalt der KKR-Matrix verloren geht. Es entsteht eine dünnbesetzte (sparse) Block-Matrix (siehe Kapitel (3.4)). Es können Drähte bis zu einer Dicke von 10 mal 10 Atomen modelliert werden.

Im Folgenden wird die KKR-Methode im Allgemeinen erläutert, um am Ende auf die Besonderheiten eindimensionaler Systeme einzugehen.

## 3.1. Näherung sphärischer Potentiale

Das Potential idealer Kristalle

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}^n) \quad (3.2)$$

ist translationsinvariant bezüglich der Gittervektoren  $\mathbf{R}^n$ . Diese Symmetrie wird durch Defekte innerhalb des Kristalls (siehe Kapitel (4)) gebrochen.

Insbesondere für metallische Systeme hat sich die Verwendung der *Muffin-Tin*-Näherung (MT) bzw. der *Atomic-Sphere-Approximation* (ASA) als günstig erwiesen. In der *Muffin-Tin*-Näherung wird das Kristallpotential  $V(\mathbf{r})$  durch sphärisch symmetrische, nicht überlappende und an den Gitterplätzen zentrierte kugelsymmetrische Potentiale ersetzt, wobei der Potentialverlauf im Zwischengitterbereich als konstant angenommen wird. Im Allgemeinen wird diese Konstante mit dem Energienullpunkt identifiziert und auf Null gesetzt (*Muffin-Tin-Zero*).

In der *Atomic-Sphere-Approximation* wird der Radius der Potentialkugel der Zelle  $n$  gleich dem WIGNER-SEITZ-Radius  $R_{WS}^n$  gewählt, so dass das Kugelvolumen mit dem Volumen der WIGNER-SEITZ-Zelle übereinstimmt. Die größere Raumauffüllung führt zu einer Überlappung der Kugeln jedoch im Allgemeinen zu einer besseren Beschreibung des inhomogenen Potentialverlaufs im Zwischengitterbereich. Die in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen verwenden durchgehend ASA-Potentiale. Der Potentialverlauf wird in Abbildung 3.1 veranschaulicht. Mit dem Abschneide-Radius  $S^n = R_{MT}^n, R_{WS}^n$  der Zelle  $n$  ergibt

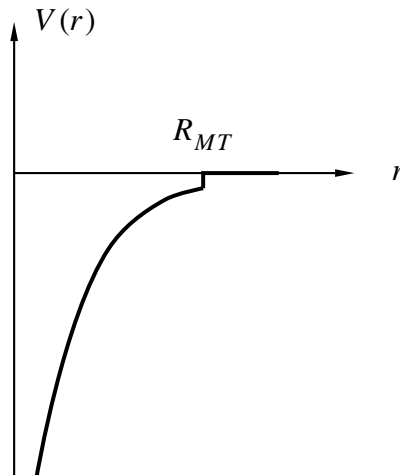


Abbildung 3.1: Muffin-Tin-Potential.

sich

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_n V^n(|\mathbf{r} - \mathbf{R}^n|) & : |\mathbf{r} - \mathbf{R}^n| \leq S^n \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (3.3)$$

$$\text{mit: } S^n = R_{MT}^n, R_{WS}^n . \quad (3.4)$$

Ein großer Vorteil des im Kapitel (3.3) vorgestellten KKR-Verfahrens besteht in der Trennung der Streueigenschaften der einzelnen Potentiale von der Streuung infolge ihrer geometrischen Anordnung. Die GREENSche Funktion des betrachteten Systems setzt sich daher aus einem von der Einzelstreuung herrührenden Beitrag und einem strukturellen Anteil, der aus der Vielfachstreuung resultiert, zusammen. Demzufolge wird zunächst die Streuung an einem *Muffin-Tin-Potential*  $V(r)$  diskutiert, bevor im Kapitel (3.3) auf die Vielfachstreuung eingegangen wird.

## 3.2. Einzelstreubeitrag

Die sphärische Symmetrie des Problems des Einzelstreuers legt eine Entwicklung der Eigenfunktionen nach Drehimpulsen nahe

$$H(\mathbf{r}) = -\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

$$\Psi_L(\mathbf{r}) = F_l(r, \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.6)$$

$$H(\mathbf{r})\Psi_L(\mathbf{r}) = \epsilon\Psi_L(\mathbf{r}) . \quad (3.7)$$

Die Wellenfunktion  $\Psi_L(\mathbf{r})$  wird in einen radialen Anteil  $F_l(r, \epsilon)$  sowie in einen Winkelanteil, den Kugelflächenfunktionen  $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ , separiert. Der verallgemeinerte Drehimpuls  $L = (l, m)$  ist ein kombinierter Index für die Drehimpulsquantenzahl  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m$ .  $\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}$  bezeichnet den Einheitsvektor in Richtung  $\mathbf{r}$ . Die radiale Funktion  $F_l(r, \epsilon)$  erhält man als Lösung der radialen SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left[ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon \right] r F_l(r, \epsilon) = 0 . \quad (3.8)$$

Wegen der sphärischen Symmetrie des Problems verschwindet hier die Abhängigkeit von  $m$ .

### 3.2.1. Homogene Lösung

Die Eigenlösung  $\mathring{\Psi}_L$  des HAMILTON-Operators freier Elektronen erhält man für verschwindendes Potential  $V(\mathbf{r})$ . Setzt man für die Energie  $\kappa = \sqrt{\epsilon}$ , erhält man für die radialen Eigenlösungen (NOLTING 1994)

$$\mathring{F}_l^1(r, \epsilon) = j_l(\kappa r) \quad (3.9)$$

$$\mathring{F}_l^2(r, \epsilon) = n_l(\kappa r), \quad (3.10)$$

wobei  $j_l(x)$  die sphärischen BESSELfunktionen und  $n_l(x)$  die sphärischen NEUMANNfunktionen bezeichnen (z.B. *Kleine Enzyklopädie Mathematik* (1986) oder ABRAMOWITZ und STEGUN (1984)). Beide Funktionen unterscheiden sich in ihrem Verhalten am Ursprung

$$j_l(x) \quad \begin{array}{l} x \rightarrow 0 \\ + \frac{x^l}{(2l+1)!!} \end{array} \quad \begin{array}{l} x \rightarrow \infty \\ + \frac{\sin(x - l\frac{\pi}{2})}{x} \end{array} \quad (3.11)$$

$$n_l(x) \quad \begin{array}{l} (2l+1)!! \\ - \frac{(2l+1)!!}{x^{l+1}} \end{array} \quad \begin{array}{l} - \frac{\cos(x - l\frac{\pi}{2})}{x} \end{array}. \quad (3.12)$$

Entsprechend wird  $\mathring{F}_l^1$  als reguläre und  $\mathring{F}_l^2$  als irreguläre Lösung bezeichnet.

### Freie GREENSche Funktion

Mit  $\mathcal{H} = -\nabla^2$  erhält man entsprechend der Gleichung (2.3) die sogenannte freie GREENSche Funktion. Sie ist die Lösung der Gleichung

$$(-\nabla_r^2 - \epsilon)\mathring{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.13)$$

Entwickelt man die GREENSche Funktion analog den Wellenfunktionen – angepasst an die sphärische Geometrie – nach verallgemeinerten Drehimpulsen  $L$

$$\mathring{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \sum_L \mathring{G}_l(r, r'; \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}'), \quad (3.14)$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{rr'} \delta(r - r') \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}'), \quad (3.15)$$

erhält man die Bestimmungsgleichung für  $\mathring{G}_l(r, r'; \epsilon)$

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \epsilon \right) r \mathring{G}_l(r, r'; \epsilon) = -\frac{1}{rr'} \delta(r - r'). \quad (3.16)$$

Wegen der Ähnlichkeit von Gleichung (3.16) und Gleichung (3.8) lässt sich  $\mathring{G}_l(r, r'; \epsilon)$  aus den Eigenfunktionen von Gl. (3.8) konstruieren

$$\mathring{G}_l(r, r'; \epsilon) = \kappa j_l(\kappa r_<) h_l(\kappa r_>). \quad (3.17)$$

Die sphärischen HANKELfunktionen  $h_l(x) = n_l(x) - i j_l(x)$  sind eine Linearkombination beider Grundlösungen (Gl. (3.11), Gl. (3.12)). Dabei ist  $r_<$  der kleinere und  $r_>$  der größere der beiden Radien  $r$  und  $r'$ .

### 3.2.2. Inhomogene Lösung

Da sich die freie GREENSche Funktion sehr einfach aus der Spektraldarstellung mittels ebener Wellen analytisch ermitteln lässt (MERTIG, MROSAN und ZIESCHE 1987)

$$\mathring{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (3.18)$$

bildet sie den Ausgangspunkt für das Problem mit einem beliebigen Potential (Gleichung (3.5)). Die Eigenlösungen  $\Psi(\mathbf{r})$  zum Potential  $V(\mathbf{r})$  sind mit den freien Eigenlösungen  $\mathring{\Psi}(\mathbf{r})$  über eine LIPPMANN-SCHWINGER-Gleichung verbunden

$$\Psi(\mathbf{r}, \epsilon) = \mathring{\Psi}(\mathbf{r}, \epsilon) + \int d\mathbf{r}' \mathring{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) V(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}', \epsilon). \quad (3.19)$$

Entsprechendes gilt für die radiale Eigenlösung

$$F_l(r, \epsilon) = \mathring{F}_l(r, \epsilon) + \int_0^S dr' r'^2 \mathring{G}_l(r, r'; \epsilon) V(r') F_l(r', \epsilon). \quad (3.20)$$

$\mathring{F}_l(\kappa r)$  ist eine Linearkombination der beiden freien Grundlösungen  $\mathring{F}_l^1$  (Gl. (3.9)) und  $\mathring{F}_l^2$  (Gl. (3.10)). Aus dem Verhalten von  $\mathring{F}_l(r, \epsilon)$  am Ursprung ( $r \rightarrow 0$ ) ergibt sich wiederum eine reguläre Lösung  $R_l(r, \epsilon)$  sowie eine irreguläre Lösung  $H_l(r, \epsilon)$

$$R_l(r, \epsilon) = \mathring{R}_l(r, \epsilon) + \kappa \int_0^S dr' r'^2 j_l(\kappa r_{<}) h_l(\kappa r_{>}) V(r') R_l(r', \epsilon) \quad (3.21)$$

$$H_l(r, \epsilon) = \mathring{H}_l(r, \epsilon) + \kappa \int_0^S dr' r'^2 j_l(\kappa r_{<}) h_l(\kappa r_{>}) V(r') H_l(r', \epsilon). \quad (3.22)$$

Diese zeigen folgendes Verhalten für kleine Radien

$$r \rightarrow 0: \quad R_l(r, \epsilon) = \alpha_l(\epsilon) j_l(\kappa r) \quad (3.23)$$

$$H_l(r, \epsilon) \cong \beta_l(\epsilon) h_l(\kappa r) \quad (3.24)$$

$$\text{mit: } \alpha_l(\epsilon) = 1 + \kappa \int_0^S dr' r'^2 h_l(\kappa r') V(r') R_l(r', \epsilon) \quad (3.25)$$

$$\beta_l(\epsilon) = 1 - \kappa \int_0^S dr' r'^2 j_l(\kappa r') V(r') H_l(r', \epsilon). \quad (3.26)$$

Die Ähnlichkeit der Streulösungen  $R_l$  und  $H_l$  in der Nähe des Ursprungs resultiert aus der Dominanz des Zentrifugalpotentials  $\frac{l(l+1)}{r^2}$  in der radialen SCHRÖDINGER-Gleichung (Gl. (3.8)). Die reguläre Streulösung für große Radien kann in eine anschauliche Form gebracht werden

$$r > S: \quad R_l(r, \epsilon) = j_l(\kappa r) + \kappa t_l(\epsilon) h_l(\kappa r) \quad (3.27)$$

$$\text{mit: } t_l(\epsilon) = \int_0^S dr r^2 h_l(\kappa r) V(r) R_l(r, \epsilon). \quad (3.28)$$

Die auf diese Art eingeführte kleine Streumatrix  $t_l(\epsilon)$  beschreibt die Streuung der freien Lösungen am Potential  $V(r)$ .  $t$  ist energieabhängig und enthält alle relevanten Informationen über  $V(r)$ . An die irreguläre Lösung  $H_l$  stellt man die Randbedingung, dass sie im Außengebiet der freien Lösung  $h_l(\kappa r)$  entspricht

$$r > S : \quad H_l(r, \epsilon) = h_l(\kappa r) . \quad (3.29)$$

Damit ist die inhomogene Lösung im gesamten Raumgebiet vollständig beschrieben.

### Single-site GREENSche Funktion

Analog zu der GREENSche Funktion für freie Teilchen kann die single-site GREENSche Funktion  $\overset{s}{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)$  (s=single site) zum einzelnen sphärischen Potential  $V(r)$  nach sphärischen Harmonischen entwickelt werden. Es treten nur Diagonalterme bezüglich  $L$  auf

$$\overset{s}{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \sum_L \overset{s}{G}_l(r, r'; \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') . \quad (3.30)$$

Über die radiale Bestimmungsgleichung

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon \right) r \overset{s}{G}_l(r, r'; \epsilon) = -\frac{1}{rr'} \delta(r - r') \quad (3.31)$$

erhält man eine zu Gl. (3.17) ähnliche Gleichung

$$\overset{s}{G}_l(r, r'; \epsilon) = \kappa R_l(r_<, \kappa) H_l(r_>, \kappa) . \quad (3.32)$$

Die beiden in diesem Abschnitt hergeleiteten Funktionen  $t_l(\epsilon)$  und  $\overset{s}{G}_l(r, r'; \epsilon)$  beschreiben die Streuung an einem einzelnen Potential jeweils vollständig. Im nachstehenden Kapitel (3.3) wird die Streuung an einer regelmäßigen Anordnung von mehreren solcher Einzelstreuer betrachtet.

## 3.3. Vielfachstreuung

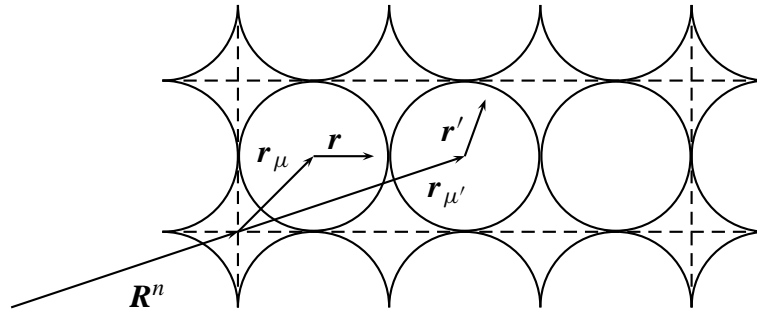
In diesem Abschnitt betrachten wir ein System aus Einzelstreuern. Der gesamte Raum wird in Zellen zerlegt, die entsprechende Potentiale enthalten. Der Beitrag der geometrischen Anordnung wird durch die sogenannte strukturelle GREENSche Funktion beschrieben.

### 3.3.1. Zellzentrierte Koordinaten des translationsinvarianten Gitters

Komplexe Gitter werden durch ein BRAVAIS-Gitter und eine Basis charakterisiert. Die sphärischen Streupotentiale  $V^n(r)$  werden an den Orten

$$\mathbf{R}_\mu^n = \mathbf{R}^n + \mathbf{r}_\mu \quad (3.33)$$





**Abbildung 3.2:** Zellzentrierte Koordinaten in einem Gitter mit Basis:  $\mathbf{R}^n$  Gittervektor,  $\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_{\mu'}$  Basisvektoren.

angeordnet (siehe Abbildung 3.2).  $\mathbf{R}^n$  bezeichnet die Translationsvektoren des BRAVAIS-Gitters.  $\mathbf{r}_\mu$  zeigt zum Zentrum jedes Potentials und stellt somit die Basisvektoren dar. Im Folgenden soll  $\mathbf{r}$  wieder den Ort innerhalb der Kugel ( $|\mathbf{r}| \leq S$ ) bezeichnen. Man geht über zu den Bezeichnungen<sup>2</sup>

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}^n + \mathbf{r}_\mu + \mathbf{r}, \quad (3.34)$$

$$V(\mathbf{r}) \rightarrow V_\mu^n(\mathbf{r}), \quad (3.35)$$

$$R_l(\mathbf{r}, \epsilon) \rightarrow (R_l)_\mu^n(\mathbf{r}, \epsilon), \quad (3.36)$$

$$H_l(\mathbf{r}, \epsilon) \rightarrow (H_l)_\mu^n(\mathbf{r}, \epsilon), \quad (3.37)$$

$$H = -\nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \rightarrow H = -\nabla_r^2 + \sum_{n,\mu} V_\mu^n(\mathbf{r}). \quad (3.38)$$

### 3.3.2. Strukturkonstanten

In Analogie zu den Gleichungen (3.30, 3.31) entwickelt man die GREENSche Funktion nach Kugelflächenfunktionen  $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$

$$G(\mathbf{R}^n + \mathbf{r}_\mu + \mathbf{r}, \mathbf{R}^{n'} + \mathbf{r}_{\mu'} + \mathbf{r}', \epsilon) = \sum_{LL'} (G_{LL'})_{\mu\mu'}^{nn'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'). \quad (3.39)$$

Es ergeben sich zwei prinzipiell verschiedene Lösungen für die Entwicklungskoeffizienten  $(G_{LL'})_{\mu\mu'}^{nn'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)$  – ein Anteil für gleiche Indizes  $\mu, n$  und  $\mu', n'$  und ein von der Indizierung unabhängiger Anteil

$$\begin{aligned} \mu = \mu', \quad n = n' & : \\ (G_{LL'})_{\mu\mu}^{nn}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) &= (G_l)_\mu^n(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \\ &= \left( \overset{s}{G}_l \right)_\mu^n(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \\ &= \kappa (R_l)_\mu^n(\mathbf{r}_{<}, \kappa) (H_l)_\mu^n(\mathbf{r}_{>}, \kappa) \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$(G_{LL'})_{\mu\mu'}^{nn'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = (g_{LL'})_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) (R_l)_\mu^n(\mathbf{r}, \epsilon) (R_{l'})_{\mu'}^{n'}(\mathbf{r}', \epsilon). \quad (3.41)$$

<sup>2</sup>Dabei gilt aufgrund der Translationsinvarianz:  $\bigwedge_{n,n'} (V)_\mu^{n'} = (V)_\mu^n = (V)_\mu$ . Der obere Index  $n$  wird nur aus Gründen der besseren Lesbarkeit mitgeführt. Selbiges gilt für die radialen Lösungen  $(R_l)_\mu^n$  und  $(H_l)_\mu^n$ .

Die erste Lösung ist identisch zur single-site GREENSchen Funktion (Gl. (3.32)). Die zweite Lösung ist der strukturelle Teil der GREENSchen Funktion. Sie beschreibt den Einfluss der geometrischen Anordnung. Die Entwicklungskoeffizienten  $(g_{LL'})_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon)$  werden demzufolge Strukturkonstanten genannt. Zusammengefasst lässt sich die gesamte GREENSche Funktion angeben

$$G(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r}, \mathbf{R}_{\mu'}^{n'} + \mathbf{r}'; \epsilon) = \kappa \delta_{nn'} \delta_{\mu\mu'} \sum_L (R_l)_\mu^n(r_<, \epsilon) (H_l)_\mu^n(r_>, \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') \quad (3.42)$$

$$+ \sum_{LL'} (g_{LL'})_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) (R_l)_\mu^n(r, \epsilon) (R_{l'})_{\mu'}^{n'}(r', \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') .$$

### 3.3.3. Algebraische DYSON-Gleichung

Die DYSON-Gleichung (2.17) beschreibt auf sehr einfache Weise den Übergang von der GREENSchen Funktion eines wie auch immer gearteten Systems 1  $\overset{1}{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)$  zu einem System 2  $\overset{2}{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)$ . System 2 soll durch Störung aus System 1 hervorgehen. Zwischen beiden Systemen soll eine Potentialdifferenz an jedem Platz  $n, \mu$

$$(\Delta V)_\mu^n(\mathbf{r}) = \left( \overset{2}{V} \right)_\mu^n(\mathbf{r}) - \left( \overset{1}{V} \right)_\mu^n(\mathbf{r}) \quad (3.43)$$

definiert sein. Damit ergibt sich in Ortsdarstellung die GREENSche Funktion des gestörten Systems aus

$$\overset{2}{G}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r}, \mathbf{R}_{\mu'}^{n'} + \mathbf{r}'; \epsilon) = \overset{1}{G}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r}, \mathbf{R}_{\mu'}^{n'} + \mathbf{r}'; \epsilon) \quad (3.44)$$

$$+ \sum_{\mu'', n''} \int d\mathbf{r}'' \overset{1}{G}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r}, \mathbf{R}_{\mu''}^{n''} + \mathbf{r}''; \epsilon)$$

$$* (\Delta V)_{\mu''}^{n''}(\mathbf{r}'') \overset{2}{G}(\mathbf{R}_{\mu''}^{n''} + \mathbf{r}'', \mathbf{R}_{\mu'}^{n'} + \mathbf{r}'; \epsilon) .$$

Durch die Trennung in Vielfachstreubeiträge und den Beitrag von den Einzelstreuern in der oben aufgezeigten Weise erhält man ein algebraisches Gleichungssystem für die Strukturkonstanten  $\left( \overset{1}{g_{LL'}} \right)_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon)$  und  $\left( \overset{2}{g_{LL'}} \right)_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon)$ , das dieselbe Struktur wie die DYSON-Gleichung (3.44) besitzt (MERTIG et al. 1987)

$$\left( \overset{2}{g_{LL'}} \right)_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) = \left( \overset{1}{g_{LL'}} \right)_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) \quad (3.45)$$

$$+ \sum_{L'' \mu'' n''} \left( \overset{1}{g_{LL''}} \right)_{\mu\mu''}^{nn''}(\epsilon) (\Delta t_{l''})_{\mu''}^{n''}(\epsilon) \left( \overset{2}{g_{L''L'}} \right)_{\mu''\mu'}^{n''n'}(\epsilon)$$

$$\text{mit: } (\Delta t_l)_\mu^n(\epsilon) = \left( \overset{2}{t_l} \right)_\mu^n(\epsilon) - \left( \overset{1}{t_l} \right)_\mu^n(\epsilon) . \quad (3.46)$$

Die Differenz der Streumatrizen charakterisiert den Einfluss der Potentialdifferenz  $(\Delta V)_\mu^n(\mathbf{r})$  und damit der Störung. Die Ortsindizes in Gleichung (3.45) laufen über den gesamten gestörten Bereich, das sind im Falle eines periodisch idealen Kristalls unendlich viele Zellen.

Die angenommene Translationsinvarianz in alle Richtungen für eine 3-dimensionale Struktur bzw. in z-Richtung für ein 1-dimensionales System ermöglicht die Lösung dieses Problems mittels FOURIER-Transformation bezüglich dieser Raumrichtungen und BRILLOUIN-Zonenintegration (dies wird im Folgenden Abschnitt (3.3.4)) erläutert). Bei der Behandlung von lokalisierten Defekten laufen die Ortsindizes über ein endliches gestörtes Raumgebiet (siehe Kapitel (4)).

Sehr einfach lässt sich mittels Gleichung (3.45) die Elektronenstruktur eines idealen Kristalls beschreiben. Man geht hier von einem freien Elektronensystem als Startsystem aus. In diesem Fall verschwinden natürlich die Streumatrizen

$$\left(\overset{1}{t}_l\right)_\mu^n(\epsilon) = \left(\overset{\circ}{t}_l\right)_\mu^n(\epsilon) = 0. \quad (3.47)$$

Die freien Strukturkonstanten sind analytisch bekannt (MERTIG et al. 1987)

$$\begin{aligned} \left(\overset{1}{g}_{LL'}\right)_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) = \left(\overset{\circ}{g}_{LL'}\right)_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) &= (1 - \delta_{nn'}\delta_{\mu\mu'}) 4\pi\kappa i^{l-l'} * \\ &\sum_{L''} i^{l''} h_l(\kappa\varrho_{\mu\mu'}^{nn'}) Y_L(-\hat{\varrho}_{\mu\mu'}^{nn'}) C_{LL'L''}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

In der Gleichung (3.48) haben Abstandsvektoren

$$\varrho_{\mu\mu'}^{nn'} = \mathbf{R}_{\mu'}^{n'} - \mathbf{R}_\mu^n, \quad (3.49)$$

$$\varrho_{\mu\mu'}^{nn'} = \left| \varrho_{\mu\mu'}^{nn'} \right|, \quad \hat{\varrho}_{\mu\mu'}^{nn'} = \frac{\varrho_{\mu\mu'}^{nn'}}{\varrho_{\mu\mu'}^{nn'}} \quad (3.50)$$

und CLEBSCH-GORDON-Koeffizienten

$$C_{LL'L''} = \int d\Omega Y_L(\hat{\varrho}) Y_{L'}(\hat{\varrho}) Y_{L''}(\hat{\varrho}) \quad (3.51)$$

Verwendung gefunden. Die algebraische DYSON-Gleichung für die Bestimmung der elektronischen Struktur eines idealen, translationsinvarianten Kristalls lautet somit

$$\begin{aligned} \left(g_{LL'}\right)_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) &= \left(\overset{\circ}{g}_{LL'}\right)_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) \\ &+ \sum_{L''\mu''n''} \left(\overset{\circ}{g}_{LL''}\right)_{\mu\mu''}^{nn''}(\epsilon) \left(t_{L''}\right)_{\mu''}^{n''}(\epsilon) \left(g_{L''L'}\right)_{\mu''\mu'}^{n''n'}(\epsilon). \end{aligned} \quad (3.52)$$

Zur Lösung der unendlichen Summation über den Zellenindex  $n$  in Gleichung (3.52) wird im folgenden Abschnitt (3.3.4) eine FOURIER-Transformation in den Impulsraum durchgeführt.

### 3.3.4. FOURIER-Transformation

Aufgrund der Periodizität des Systems in gewisse Richtungen (x,y,z für 3d-Systeme, z für 1d-Systeme) erweist sich eine FOURIER-Transformation für diese Ortsraumrichtungen als

praktikabel, da dadurch unendliche Summen in endliche BRILLOUIN-Zonenintegrale überführt werden. Die FOURIER-Transformierte  $(g_{LL'})^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \epsilon)$  ergibt sich aus einer Transformation bezüglich des Zellenindex  $n$

$$(g_{LL'})^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \epsilon) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{q}^{0n}} (g_{LL'})_{\mu\mu'}^{0n}(\epsilon) \quad (3.53)$$

$$(g_{LL'})_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{q}^{nn'}} (g_{LL'})^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \epsilon). \quad (3.54)$$

Es konnte eine beliebige Zelle als Ursprung ( $n = 0$ ) gewählt werden, da die Strukturkonstante  $(g_{LL'})_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon)$  bezüglich des Zellenindex nur vom Differenzvektor  $\mathbf{q}^{nn'}$

$$\mathbf{q}^{nn'} = \mathbf{R}^{n'} - \mathbf{R}^n, \quad (3.55)$$

$$q^{nn'} = |\mathbf{q}^{nn'}| \quad (3.56)$$

abhängt. Die Summation in Gleichung (3.53) umfaßt alle Zellen des BRAVAIS-Gitters. Die Integration in Gleichung (3.54) ist über die 1. BRILLOUIN-Zone zu führen.  $\Omega_{BZ}$  ist das Volumen der BRILLOUIN-Zone. Die algebraische DYSON-Gleichung ergibt sich somit  $\mathbf{k}$ -abhängig

$$\begin{aligned} \left(\overset{2}{g}_{LL'}\right)^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \epsilon) &= \left(\overset{1}{g}_{LL'}\right)^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \epsilon) \\ &+ \sum_{L''\mu''} \left(\overset{1}{g}_{LL''}\right)^{\mu\mu''}(\mathbf{k}, \epsilon) (\Delta t_{L''})^{\mu''}(\epsilon) \left(\overset{2}{g}_{L''L'}\right)^{\mu''\mu'}(\mathbf{k}, \epsilon). \end{aligned} \quad (3.57)$$

Für 1d-Systeme kann die Summe in Gleichung (3.45) für die  $x$ - und  $y$ -Richtung direkt ausgeführt werden<sup>3</sup>. Die FOURIER-Transformation wird nur in  $z$ -Richtung angewandt

$$(g_{LL'})^{\mu\mu'}(k_z, \epsilon) = \sum_n e^{ik_z z^{0n}} (g_{LL'})_{\mu\mu'}^{0n}(\epsilon) \quad (3.58)$$

$$(g_{LL'})_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} dk_z e^{-ik_z z^{nn'}} (g_{LL'})^{\mu\mu'}(k_z, \epsilon) \quad (3.59)$$

$$\text{mit: } z^{nn'} = \left\{ \mathbf{R}^{n'} - \mathbf{R}^n \right\}_z. \quad (3.60)$$

$\Omega_{BZ}$  ist die Länge der BRILLOUIN-Zone, die hier nur noch eindimensional ist. Im eindimensionalen Fall muß Gleichung (3.57) demzufolge für  $\mathbf{k} = k_z$  gelöst werden. Die Summation über  $\mu$  entspricht der direkten Summe im Ortsraum für die  $x$ - und  $y$ -Richtung.

### 3.4. Screened KORRINGA-KOHN-ROSTOKER-Methode

Die Gleichung (3.57) kann formal auch als Matrixgleichung formuliert werden

$$\overset{2}{g} = \overset{1}{g} + \overset{1}{g} \Delta t \overset{2}{g}. \quad (3.61)$$

---

<sup>3</sup>Wobei hier die Wahl von  $x, y, z$  o.B.d.A. willkürlich, aber fest sein soll. Die Translationsinvarianz soll in  $z$ -Richtung gelten.

Die Lösung dieser Gleichung erfordert im Wesentlichen eine Matrixinversion

$$\begin{aligned} \overset{2}{g} &= \left(1 - \overset{1}{g}\Delta t\right)^{-1} \overset{1}{g} \\ &= \left(\overset{1}{g}^{-1} - \Delta t\right)^{-1} \\ &= -\Delta t^{-1} - \Delta t^{-1}M^{-1}\Delta t^{-1} \end{aligned} \quad (3.62)$$

$$M = \overset{1}{g} - \Delta t^{-1} = -\tau^{-1}. \quad (3.63)$$

Die Matrix  $M$  ist die sogenannte KKR-Matrix, sie entspricht bis auf das Vorzeichen dem inversen Streupfadoperator  $\tau$ . Den größten numerischen Aufwand erfordert die Inversion der KKR-Matrix (ZAHN 1998). Sie ist eine Blockmatrix. Jeder Block ist nach verallgemeinerten Drehimpulsen  $L$  und  $L'$  indiziert und hat die Dimension  $(l_{max} + 1)^2$ . Die Blöcke sind nach Basisatomen  $\mu$  und  $\mu'$  indiziert. Die Dimension bezüglich der Blöcke ist gleich der Anzahl der Basisatome  $\mathcal{N}$  in der Elementarzelle. Ist die Besetzung der Elemente von  $M$  beliebig, so skaliert der numerische Aufwand zur Inversion bei festem  $l_{max}$  mit der dritten Potenz von  $\mathcal{N}$ . Dies verhindert die numerisch effiziente Beschreibung von großen Systemen ( $\mathcal{N} \gg 20$ ). Durch ein Umschreiben des Formalismus gelingt es,  $M$  in einer nicht allgemeinen Gestalt darzustellen.

Exponentiell mit dem Abstand  $\varrho_{\mu\mu'}^{nn'}$  abklingende Strukturkonstanten, die eine dünn besetzte Matrix  $M$  hervorrufen würden, können durch die Einführung eines repulsiven Referenzsystems (ZELLER et al. (1995), ZELLER (1997) und ZAHN (1998)) gewährleistet werden. Die Wurzeln dieses Verfahrens sind ausgehend von der TB-LMTO-Methode (TB .. Tight Binding = feste Bindung) in Arbeiten zu TB-KKR-Formulierungen von SZUNYOGH et al. (1994) und ANDERSON et al. (1992) zu finden.

Die Lösung der Gleichung (3.61) wird mittels des Referenzsystems in eine zweistufige Lösungsprozedur überführt

$$\overset{R}{g} = \overset{1}{g} + \overset{1}{g}(\Delta t)^{1R} \overset{R}{g} \quad (3.64)$$

$$\text{mit: } (\Delta t)^{1R} = \overset{R}{t} - \overset{1}{t}$$

$$\overset{2}{g} = \overset{R}{g} + \overset{R}{g}(\Delta t)^{R2} \overset{2}{g} \quad (3.65)$$

$$\text{mit: } (\Delta t)^{R2} = \overset{2}{t} - \overset{R}{t}.$$

Diese Umschreibung<sup>4</sup> ist rein formal und vollkommen exakt. Wie ZELLER (1997) zeigen konnte ist der große Vorteil dieser Darstellung, dass durch ein geschickt gewähltes Referenzsystem mit abstoßenden Muffin-Tin-Potentialen an allen Gitterplätzen die Strukturkonstanten exponentiell mit dem Abstand abfallen. Gleichung (3.64) kann damit im Ortsraum (wie Gl. (3.45)) in einem endlichen Referenzcluster<sup>5</sup> gelöst werden<sup>6</sup>, während Gleichung (3.65)

<sup>4</sup> $(\Delta t)^{1R}$  bezeichnet die  $\Delta t$ -Matrix zwischen dem System 1 und dem Referenzsystem.  $(\Delta t)^{R2}$  bezeichnet die  $\Delta t$ -Matrix zwischen dem Referenzsystem und dem System 2.

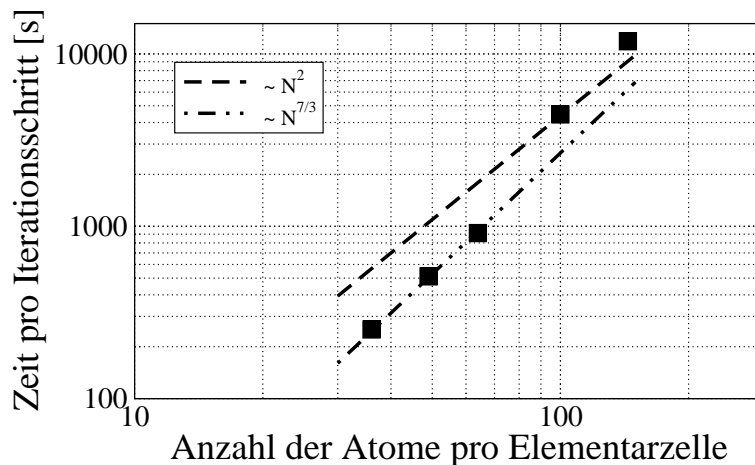
<sup>5</sup>Über die Größe dieses sphärisch symmetrischen Clusters ist die Genauigkeit dieser Methode frei wählbar. Innerhalb dieser Arbeit wurde die Größe auf 55 Atome festgelegt. Für Untersuchungen zum Einfluss des Referenzclusters auf die Exaktheit der Beschreibung sei auf ZAHN (1998) verwiesen.

<sup>6</sup>Dabei wird die Näherung:  $\overset{R}{g}^{nn'} = 0$  für  $|\varrho^{nn'}| > R_{Cluster}$  verwendet. Die Wahl von  $R_{Cluster}$  definiert Genauigkeit und Geschwindigkeit.

im FOURIER-Raum (wie Gl. (3.57), Gl. (3.58)) berechnet wird. Damit wird das Verfahren  $\mathcal{N}$ -skalierend. ERLER (1999) zeigte, dass mit dem Verfahren Elementarzellen mit bis zu 1000 Atomen untersucht werden können.

### 3.4.1. Numerischer Aufwand für eindimensionale Systeme

Für eindimensionale Systeme mit einem Querschnitt groß gegen die Ausdehnung der Elementarzelle in  $z$ -Richtung geht die in ZAHN (1998) beschriebene Blocktridiagonal-Gestalt von  $M$  allerdings verloren. Damit wird auch der numerische Aufwand größer. Das Verfahren ist nicht mehr  $\mathcal{N}$ -skalierend. Da aber aufgrund der exponentiell abfallenden Strukturkonstanten in jedem Fall eine dünn besetzte Matrix vorliegt<sup>7</sup>, kann alternativ auf ein ebenfalls von ZAHN (2001) implementiertes Sparse-Matrix-Verfahren zur Inversion angewandt werden. Bei den sogenannten Sparse-Matrix-Methoden wird bei der Inversion explizit ausgenutzt, dass die Matrix dünn besetzt ist. Der Zeitaufwand für dieses Verfahren steigt in dem speziellen Fall eindimensionaler Systeme mit flacher Elementarzelle allerdings ebenfalls stärker als proportional mit  $\mathcal{N}$  an (siehe Abbildung 3.3). Nach DUFF, ERISMANN und

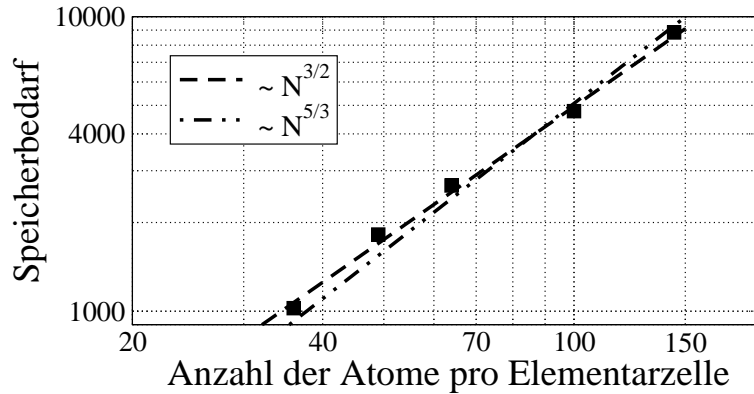


**Abbildung 3.3:** Die Rechenzeit pro Iterationsschritt für eindimensionale Systeme mit flacher Elementarzelle wurde in Abhängigkeit von der Anzahl der Potentialplätze pro Elementarzelle ermittelt. Die hier angegebenen Zeiten sind für Rechnungen mit  $l_{max} = 3$  und 15  $k$ -Punkte auf der Linie  $\Gamma - Z$  gemessen. Als Testsystem diente eine Workstation mit einem DEC-Alpha EV6 Chip. Die Vergleichskurven verlaufen proportional zu  $\mathcal{N}^2$  bzw.  $\mathcal{N}^{7/3}$ .

RIED (1989) hängt der numerische Aufwand von der geometrischen Form der Elementarzelle ab. Für die eindimensionale Geometrie (wie z.B. die lang gestreckten Elementarzellen für Vielfachschichtsysteme, vergleiche WILDBERGER (1997) oder ZAHN (1998)) steigen Rechenaufwand und Speicherbedarf proportional mit  $\mathcal{N}$ . Für eine zweidimensionale Geometrie steigt der Aufwand proportional zu  $\mathcal{N}^2$  bzw. für eine dreidimensionale Geometrie mit

<sup>7</sup>Lediglich die einfache Ordnung der von Null verschiedenen Elemente in der Matrix in Blocktridiagonal-Form geht verloren.

$\mathcal{N}^{7/3}$  (DUFF et al. 1989). Auch der Speicherbedarf hängt von der Geometrie des Problems ab. Für eine zweidimensionale Geometrie steigt der Speicherbedarf proportional zu  $\mathcal{N}^{3/2}$  bzw. für eine dreidimensionale Geometrie mit  $\mathcal{N}^{5/3}$  (DUFF et al. 1989). In Abbildung 3.4 ist die Anzahl der nicht verschwindenden Elemente der KKR-Matrix nach einer Links-Rechts-Zerlegung (siehe ZAHN (1998)) in Abhängigkeit von  $\mathcal{N}$  dargestellt. Dies stellt ein Maß für



**Abbildung 3.4:** Die Speicherbedarf für eindimensionale Systeme mit flacher Elementarzelle wurde in Abhängigkeit von der Anzahl der Potentialplätze pro Elementarzelle ermittelt. Der Speicherbedarf wird durch die Anzahl der nicht verschwindenden Elemente der KKR-Matrix repräsentiert. Die Vergleichskurven verlaufen proportional zu  $\mathcal{N}^{3/2}$  bzw.  $\mathcal{N}^{5/3}$ .

den Speicherbedarf dar. Die hier verwendeten flachen Elementarzellen entsprechen eher einer zwei- bzw. dreidimensionalen Geometrie der Elementarzelle. Innerhalb dieser Arbeit wurden 1d-Systeme mit Elementarzellen bis zu 200 Potentialplätzen selbstkonsistent bestimmt.

## 3.5. Eigenwert- und Eigenvektorbestimmung

Ein großer Vorteil der KKR-GREENSchen Funktionsmethode ist die direkte und exakte Bestimmung der Elektronendichte durch eine Energieintegration aus der *on-site* GREENSchen Funktion. Von physikalischem Interesse ist auch die Bandstruktur des zu untersuchenden Systems - die Energieeigenwerte  $\epsilon_\alpha$  sowie die zugehörigen Eigenvektoren  $\Psi_\alpha$  der KOHN-SHAM-Gleichungen (2.36 und 2.37). Dort waren  $\epsilon_\alpha$  als LAGRANGE-Parameter formal eingeführt worden. Wie JANAK (1978) zeigte, kann  $\epsilon_\alpha$  unter bestimmten Voraussetzungen als effektive Einteilchenenergie zur Einteilchenwellenfunktion  $\Psi_\alpha$  bezüglich des effektiven Potential  $V_{eff}$  interpretiert werden.

### 3.5.1. Einteilchenwellenfunktion

Für translationsinvariante Systeme können die Einteilchenwellenfunktionen  $\Psi_{k\nu}(\mathbf{r})$  in Analogie zur GREENSchen Funktion nach BLOCH-Vektoren  $\mathbf{k}$  und Energieeigenwerten  $\epsilon_{\mathbf{k}}^\nu$  klassifiziert werden.  $\nu$  soll im Folgenden den Bandindex darstellen.

Die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung (2.1)

$$(\epsilon_\alpha - \mathcal{H}) |\Psi_\alpha\rangle = 0$$

und die formale Umformung von Gleichung (2.2)

$$(\epsilon - \mathcal{H}) = \mathcal{G}^{-1}(\epsilon)$$

zeigen, dass die GREENSche Funktion mathematisch als Lösungsoperator der SCHRÖDINGER-Gleichung (2.1) aufgefaßt werden kann

$$\mathcal{G}^{-1}(\epsilon_\alpha) |\Psi_\alpha\rangle = 0. \quad (3.66)$$

Mit Gleichung (2.17) wird der Zusammenhang zwischen der GREENSchen Funktion  $\mathcal{G}$  und der GREENSchen Funktion  $\mathcal{G}_0 = \mathring{\mathcal{G}}$  freier Elektronen festgelegt. Setzt man die Lösung dieser Gleichung

$$\mathcal{G}^{-1} = \mathring{\mathcal{G}}^{-1} [1 - \mathring{\mathcal{G}} \mathcal{V}] \quad (3.67)$$

in Gleichung (3.66) ein, erhält man in Ortsdarstellung sowie unter Verwendung zellzentrierter Koordinaten eine homogene Integralgleichung für die Wellenfunktion

$$\begin{aligned} \Psi_{kv}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r}) &= \mathring{\Psi}_{kv}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r}) + \\ &\sum_{n'\mu'} \int d\mathbf{r}' \mathring{G}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r}, \mathbf{R}_{\mu'}^{n'} + \mathbf{r}', \epsilon) (V)_{\mu'}^{n'}(r') \Psi_{kv}(\mathbf{R}_{\mu'}^{n'} + \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (3.68)$$

Für die BLOCH-Funktion  $\Psi_{kv}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r})$  setzt man aus Symmetriegründen eine Drehimpulsentwicklung nach den regulären radialen Eigenlösungen  $(R_l)_\mu^n = (R_l)_\mu$  der an den Gitterplätzen  $\mathbf{R}_\mu^n$  zentrierten Streupotentiale  $(V)_\mu^n(r) = (V)_\mu(r)$  an

$$\Psi_{kv}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r}) = \sum_L e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\mu^n} (C_L)_\mu(\mathbf{k}, \nu) (R_l)_\mu(r; \epsilon) Y_l(\hat{\mathbf{r}}). \quad (3.69)$$

Die Wellenfunktionen sind bezüglich des Volumens der Elementarzelle  $\Omega$  normiert

$$\begin{aligned} \int_\Omega d\mathbf{r} |\Psi_{kv}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r})|^2 &= \sum_{\mu L} |(C_L)_\mu(\mathbf{k}, \nu)|^2 * \\ &* \int_0^{S_\mu} dr r^2 |(R_l)_\mu(r; \epsilon)|^2 = 1. \end{aligned} \quad (3.70)$$

$\Omega$  ist das Volumen der Elementarzelle.  $(C_L)_\mu(\mathbf{k}, \nu)$  bezeichnet die noch zu bestimmenden Entwicklungskoeffizienten.



### 3.5.2. Algebraische Eigenwertgleichung

Wählt man entsprechend

$$\int_0^{S_\mu} dr r^2 |(R_l)_\mu(r; \epsilon)|^2 = 1 \quad (3.71)$$

normierte radiale Eigenfunktionen, so charakterisieren die Entwicklungskoeffizienten der Einteilchenwellenfunktion  $(C_L)_\mu(\mathbf{k}, \nu)$  den Drehimpulscharakter der Eigenzustände  $\Psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r})$  im Raumgebiet des Atoms  $\mu$  zum BLOCH-Vektor  $\mathbf{k}$  und Bandindex  $\nu$ . Unter Verwendung der LIPPMANN-SCHWINGER-Gleichung (3.21) für die reguläre Lösung

$$\begin{aligned} (R_l)_\mu^n(r, \epsilon) &= j_l(\kappa r) + \sum_{n'\mu'} \kappa \int_0^S dr' r'^2 j_l(\kappa r'_<) h_l(\kappa r'_>) * \\ &* (V)_{\mu'}^{n'}(r') (R_l)_{\mu'}^{n'}(r', \epsilon), \end{aligned} \quad (3.72)$$

der Drehimpulsentwicklung für die BLOCH-Zustände (Gl. (3.69)) sowie der Definition der  $t$ -Matrix (Gl. (3.28)), erhält man aus Gleichung (3.68) folgende Bestimmungsgleichung für die  $(C_L)_\mu(\mathbf{k}, \nu)$  <sup>8</sup>

$$(C_L)_\mu(\mathbf{k}, \nu) = \sum_{\mu'L'n'} \left( \mathring{G}_{LL'} \right)_{\mu\mu'}^{nn'}(\epsilon) e^{i\mathbf{k}\mathbf{q}^{nn'}} (t_l)_{\mu'}(\epsilon) (C_{L'})_{\mu'}(\mathbf{k}, \nu). \quad (3.73)$$

Mit der FOURIER-Transformierten der strukturellen GREENSchen Funktion freier Elektronen  $(\mathring{g}_{LL'})^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \epsilon)$  (vergleiche Gl. (3.53) und Gl. (3.48)) ergibt sich eine algebraische Eigenwertgleichung für die Entwicklungskoeffizienten

$$\sum_{\mu'L'} \left[ \delta_{\mu\mu'} \delta_{LL'} - (\mathring{g}_{LL'})^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \epsilon) (t_l)_{\mu'}(\epsilon) \right] (C_{L'})_{\mu'}^n(\mathbf{k}, \nu) = 0. \quad (3.74)$$

Dies ist die Bestimmungsgleichung für  $(C_L)_\mu^n(\mathbf{k}, \nu)$ . Die Gleichung (3.74) besitzt nur Lösungen für

$$\det \left[ \delta_{\mu\mu'} \delta_{LL'} - (\mathring{g}_{LL'})^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, \epsilon) (t_l)_{\mu'}(\epsilon) \right] = 0. \quad (3.75)$$

Man schließt hierbei die Lösung für freie Elektronen

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = (\mathbf{k} + \mathbf{K}^n)^2, \quad (3.76)$$

mit  $\mathbf{K}^n$  als reziprokem Gittervektor, explizit aus. Mit den Entwicklungskoeffizienten sind die Eigenvektoren (Gl. (3.69)) zu den Energieeigenwerten  $\epsilon_{\mathbf{k}}^\nu$ , die sich aus den Nullstellen der Determinante (3.75) ergeben, bekannt.

<sup>8</sup>Dabei werden aufgrund der Translationsinvarianz die Entwicklungskoeffizienten in der Zelle  $n$  mit einem Phasenfaktor versehen:  $(C_L)_\mu^n = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}^n} (C_L)_\mu$ . Dies führt innerhalb der Summe von Gleichung (3.73) zu dem Phasenfaktor  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{q}^{nn'}}$ .

### Lösung mittels abgeschirmten Strukturkonstanten

Wie in Abschnitt (3.4) aufgezeigt wurde, ist es möglich, die GREENSche Funktion des Ideal-kristalls bezüglich eines beliebigen Referenzsystems zu bestimmen (Gl. (3.65)). Wählt man in analoger Weise zu Kapitel (3.4) ein Referenzsystem, welches keine Eigenzustände im Energiebereich der Valenzbandzustände des betrachteten Systems besitzt, kann das Eigenwertproblem mittels der KKR-Matrix  $M$  ausgedrückt werden (ZAHN 1998)

$$\sum_{\mu'L'} (M_{LL'})_{\mu\mu'}(\mathbf{k}; \epsilon) (\Delta t_l)_{\mu'}(\epsilon) (C_L)_{\mu'}(\mathbf{k}, \nu) = 0. \quad (3.77)$$

Dies kann als neues Eigenwertproblem interpretiert werden, dessen Lösungsbedingung

$$\det [(M_{LL'})_{\mu\mu'}(\mathbf{k}; \epsilon)] = 0 \quad (3.78)$$

lautet. Entsprechend ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten  $(C_L)_{\mu}$  aus den Eigenvektoren  $(\Delta t_l)_{\mu}(\epsilon) (C_L)_{\mu}(\mathbf{k}, \nu)$  dieses Eigenwertproblems. Die Nullstellen von  $(\Delta t_l)_{\mu'}(\epsilon)$  müssen explizit ausgeschlossen werden. Aus der Lösungsbedingung ergeben sich die Eigenwerte  $\epsilon_{k\nu}$ .

Da die KKR-Matrix für abgeschirmte Strukturkonstanten eine zyklische Blocktridiagonalgestalt annimmt, ist so ebenfalls eine effektive numerische Lösung des Eigenwertproblems für große Systeme möglich<sup>9</sup>. Der numerische Aufwand pro Energieeigenwert skaliert linear mit der Anzahl der Atome  $\mathcal{N}$  (ZAHN 1998).

Für eindimensionale Systeme mit einer flachen Elementarzelle gelten die in Abschnitt (3.4.1) gemachten Einschränkungen bezüglich des numerischen Aufwands.

---

<sup>9</sup>Das Referenzsystem erweist sich also an zwei Stellen als stark rechnungsbeschleunigend, einerseits für die selbstkonsistente Lösung der KOHN-SHAM-Gleichungen in einer Formulierung mittels GREENScher Funktionen, und damit für die Bestimmung des elektronischen Grundzustandes, und andererseits für die Lösung des Eigenwertproblems. Für eine tiefer gehende Diskussion sei auf ZAHN (1998) verwiesen.

## 4. Gestörte eindimensionale Systeme

In diesem Kapitel wird basierend auf dem Formalismus der KKR-GREENSchen Funktionsmethode (siehe Kapitel (3)) die Berechnung der elektronischen Struktur eines gestörten Systems ausgehend von der elektronischen Struktur eines idealen Kristalls (Kapitel (3)) beschrieben. Während man im idealen Kristall von einer Translationsinvarianz bezüglich bestimmter Raumrichtungen ausgegangen ist, wird für die Berechnung des Systems mit lokalisierten Defekten wegen der gebrochenen Translationssymmetrie von einem endlichen Cluster ausgegangen. Die Ladungsneutralitätsforderung kann aufgrund des endlichen Clusters nicht mit der Selbstkonsistenzforderung an das Potential vereint werden. Die Ladungsrelaxation ist dann allerdings nur in dem betrachteten Gebiet möglich. Gitterrelaxationen wurden nicht berücksichtigt. Die numerische Umsetzung basiert auf ZELLER, PODLOUCKY und DEDERICHES (1980) und wurde in der Form von BINDER (2000) verwendet. Mittels des Programms wurde aus der GREENSchen Funktion des idealen Systems die Defekt-GREENSche Funktion und die radialen Eigenfunktionen des gestörten Systems berechnet. Diese werden als Ausgangsgrößen für die Leitwertberechnung (Kapitel (5)) benötigt.

### 4.1. GREENSche Funktion des gestörten Systems

Die GREENSche Funktion des gestörten Systems<sup>1</sup>  $\mathcal{G}^i$  und des idealen Systems  $\mathcal{G}$  sind durch eine DYSON-Gleichung (2.17)

$$\mathcal{G}^i = \mathcal{G} + \mathcal{G} \Delta \mathcal{V} \mathcal{G}^i \quad (4.1)$$

miteinander verbunden.  $\Delta \mathcal{V}$  beschreibt die Potentialdifferenz zwischen beiden Systemen. In der Ortsdarstellung mit zellzentrierten Koordinaten (Abschnitt (3.3.1)) ist diese Gleichung zu Gleichung (3.44) identisch

$$\begin{aligned} G(\mathbf{R}^m + \mathbf{r}, \mathbf{R}^{m'} + \mathbf{r}'; \epsilon) &= G(\mathbf{R}^m + \mathbf{r}, \mathbf{R}^{m'} + \mathbf{r}'; \epsilon) \\ &+ \sum_{m''} \int d\mathbf{r}'' G(\mathbf{R}^m + \mathbf{r}, \mathbf{R}^{m''} + \mathbf{r}''; \epsilon) \\ &* (\Delta V)^{m''}(\mathbf{r}'') G(\mathbf{R}^{m''} + \mathbf{r}'', \mathbf{R}^{m'} + \mathbf{r}'; \epsilon), \end{aligned} \quad (4.2)$$

---

<sup>1</sup>i steht für impurity=Defekt.

bis auf die Tatsache, dass die Summe nur noch über  $\mathbf{R}^m$  gehen soll. Zwischen beiden Systemen soll eine Potentialdifferenz an jedem Platz  $m$

$$(\Delta V)^m(\mathbf{r}) = \left( \overset{i}{V} \right)^m(\mathbf{r}) - (V)^m(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

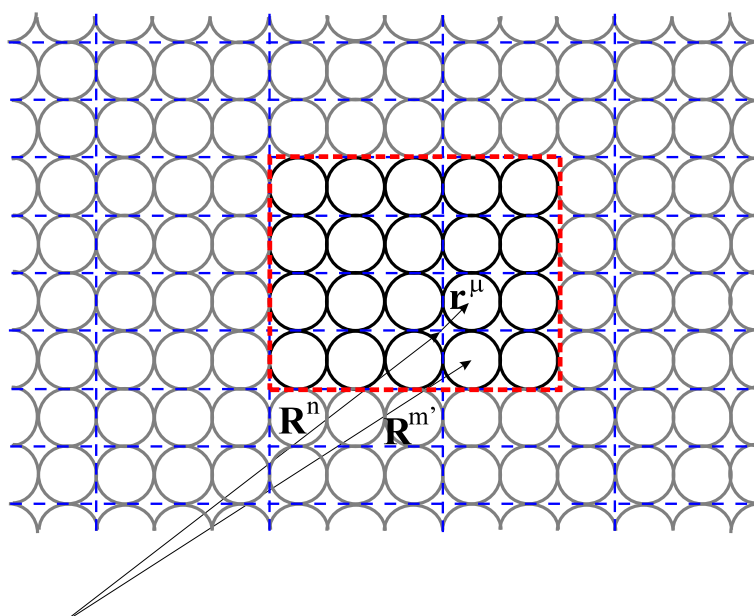
definiert sein. Innerhalb des gewählten Defekt-Clusters werden die Atompositionen mit  $\mathbf{R}^m$  bezeichnet<sup>2</sup>. Es wird eine Abbildung  $\mathcal{A}$  der Ortsindizes

$$\mathcal{A}(n, \mu) = m, \quad (4.4)$$

$$\mathbf{R}_\mu^n = \mathbf{R}^m, \quad (4.5)$$

$$\varrho_{\mu\mu'}^{nn'} = \varrho^{mm'} \quad (4.6)$$

zwischen Defekt- und Idealsystem vereinbart, wobei  $\mathcal{A}$  eine triviale eineindeutige Abbildung von der Indexmenge  $n, \mu$  nach  $m$  darstellt. Dieser Übergang ist nötig, da im Defektsystem mit  $m$  die Position im Cluster indiziert wird, während im idealen System  $n$  die Elementarzelle und  $\mu$  die Position innerhalb dieser bezeichnet. Elementarzelle und Cluster sind im Allgemeinen nicht identisch (siehe Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.1:** Zellzentrierte Koordinaten im idealen Kristall ( $\mathbf{R}^n$  Gittervektor des BRAVAIS-Gitters,  $\mathbf{r}_\mu$  Basisvektor) und Defektsystem ( $\mathbf{R}^m$  Gittervektor des Defekt-clusters). Die Elementarzellen sind blau gekennzeichnet. Der gewählte Cluster ist rot umrandet.

<sup>2</sup> $\mathbf{R}^m$  hat hier nicht die Bedeutung eines Gittervektors im translationsinvarianten BRAVAIS-Gitter, da der Cluster endlich ist und auf Grund der Störung die Translationssymmetrie gebrochen ist.

In Analogie zu Abschnitt (3.3.3)<sup>3</sup> erhält man die algebraische DYSON-Gleichung (3.45)

$$\begin{aligned} \left( \overset{i}{g}_{LL'} \right)^{mm'} (\epsilon) &= (g_{LL'})^{\mathcal{A}^{-1}(m)\mathcal{A}^{-1}(m')} (\epsilon) \\ &+ \sum_{L''m''} (g_{LL''})^{\mathcal{A}^{-1}(m)\mathcal{A}^{-1}(m'')} (\epsilon) (\Delta t_{L''})^{m''} (\epsilon) \left( \overset{i}{g}_{L''L'} \right)^{m''m'} (\epsilon) \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\text{mit: } (\Delta t_l)^m (\epsilon) = \left( \overset{i}{t}_l \right)^m (\epsilon) - (t_l)^{\mathcal{A}^{-1}(m)} (\epsilon), \quad (4.8)$$

die die strukturelle GREENSche Funktion des idealen Systems  $(g_{LL'})^{\mathcal{A}^{-1}(m)\mathcal{A}^{-1}(m')} = (g_{LL'})_{\mu\mu'}^{nm'}$  mit der des gestörten Systems  $\left( \overset{i}{g}_{LL'} \right)^{mm'}$  verbindet<sup>4</sup>. Die Differenz der Streueigenschaften zwischen beiden Systemen an jedem Platz  $m$  wird in entsprechender Weise zur Potentialdifferenz durch die Differenz der Streumatrizen  $(\Delta t_l)^m$  beschrieben. Die algebraische DYSON-Gleichung (4.7) wird durch Matrixinversion gelöst

$$\begin{aligned} \left( \overset{i}{g}_{LL'} \right)^{mm'} (\epsilon) &= \sum_{m''L''} \left\{ \left[ (\delta_{mm''}\delta_{LL''} - g(\epsilon)\Delta t(\epsilon))^{-1} \right]_{LL''} \right\}^{\mathcal{A}^{-1}(m)\mathcal{A}^{-1}(m'')} * \\ &* (g_{L''L'})^{\mathcal{A}^{-1}(m'')\mathcal{A}^{-1}(m')} (\epsilon). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Damit ist der strukturelle Beitrag zur Defekt-GREENSchen Funktion berechnet. Durch Addition der single-site GREENSchen Funktion  $\left( \overset{s}{G}_l \right)^m (r, r'; \epsilon)$  (Gl. (3.40))<sup>5</sup> erhält man die Gesamt-GREENSche Funktion des gestörten Systems

$$\begin{aligned} \overset{i}{G}(\mathbf{R}^m + \mathbf{r}, \mathbf{R}^{m'} + \mathbf{r}'; \epsilon) &= \kappa \delta_{mm'} \sum_L \left( \overset{i}{R}_l \right)^m (r_{<}, \epsilon) \left( \overset{i}{H}_l \right)^m (r_{>}, \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') \\ &+ \sum_{LL'} \left( \overset{i}{g}_{LL'} \right)^{mm'} (\epsilon) \left( \overset{i}{R}_l \right)^m (r, \epsilon) \left( \overset{i}{R}_{l'} \right)^{m'} (r', \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'}(\hat{\mathbf{r}}'). \end{aligned} \quad (4.10)$$

## 4.2. Wellenfunktion des gestörten Systems

Die Wellenfunktion des Defekt-Systems  $\overset{i}{\Psi}_{k\nu}$  ist mit der BLOCH-Funktion des Wirtskristalls  $\Psi_{k\nu}(\mathbf{R}^{\mathcal{A}^{-1}(m)} + \mathbf{r}; \epsilon) = \Psi_{k\nu}(\mathbf{R}_\mu^n + \mathbf{r}; \epsilon)$  (Gl. (3.69)) über eine LIPPMANN-SCHWINGER-

<sup>3</sup>Auch alle folgenden Schritte werden in Analogie zu Kapitel (3.3) und zu Teilen aus Kapitel (3.4) vollzogen. Es wird nicht mehr gesondert darauf verwiesen.

<sup>4</sup> $\mathcal{A}^{-1}$  bildet die Indexmenge  $m$  nach  $n, \mu$  ab (4.4).

<sup>5</sup>Es ist zu beachten, dass hier wirklich die gestörten Lösungen  $(R_l)^m = \left( \overset{i}{R}_l \right)^m$  und  $(H_l)^m = \left( \overset{i}{H}_l \right)^m$  verwendet werden.

Gleichung (3.19) verknüpft

$$\begin{aligned} \Psi_{kv}^i(\mathbf{R}^m + \mathbf{r}; \epsilon) &= \Psi_{kv}(\mathbf{R}^{\mathcal{A}^{-1}(m)} + \mathbf{r}; \epsilon) \\ &+ \sum_{m'} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{R}^{\mathcal{A}^{-1}(m)} + \mathbf{r}, \mathbf{R}^{\mathcal{A}^{-1}(m')} + \mathbf{r}'; \epsilon) * \\ &* (\Delta V)^{m'}(\mathbf{r}') \Psi_{kv}^i(\mathbf{R}^{m'} + \mathbf{r}'; \epsilon). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Man entwickelt die gestörte Wellenfunktion in gleicher Weise wie die BLOCH-Funktion des idealen Kristalls nach Drehimpulsen und regulären Eigenlösungen

$$\Psi_{kv}^i(\mathbf{R}^m + \mathbf{r}) = \binom{i}{C_L}^m(\mathbf{k}, \nu) \binom{i}{R_l}^m(r; \epsilon) Y_l(\hat{\mathbf{r}}). \quad (4.12)$$

Zusammen mit der Gleichung (4.11) und der strukturellen GREENSchen Funktion des idealen Systems kann daraus eine Bestimmungsgleichung für die unbekanntenen Entwicklungskoeffizienten  $\binom{i}{C_L}^m$  abgeleitet werden

$$\begin{aligned} \binom{i}{C_L}^m(\mathbf{k}, \nu) &= (C_L)^{\mathcal{A}^{-1}(m)}(\mathbf{k}, \nu) \\ &+ \sum_{m'=\mathcal{A}(n', \mu'), L'} (g_{LL'})^{\mathcal{A}^{-1}(m)\mathcal{A}^{-1}(m')}(\epsilon) (\Delta t_{l'})^{m'} \binom{i}{C_{L'}}^{m'}(\mathbf{k}, \nu), \end{aligned} \quad (4.13)$$

die den Zusammenhang zu den Wellenfunktionskoeffizienten des ungestörten Systems angibt<sup>6</sup>. Es ergibt sich eine formale Lösung für die Entwicklungskoeffizienten der gestörten Wellenfunktion

$$\binom{i}{C_L}^m(\mathbf{k}, \nu) = \binom{i}{C_L}^{\mathcal{A}(n, \mu)}(\mathbf{k}, \nu) \quad (4.14)$$

$$= \sum_{m'L'} (D_{LL'})^{mm'}(\epsilon) (C_{L'})^{\mathcal{A}^{-1}(m')}(\mathbf{k}, \nu), \quad (4.15)$$

wobei die Matrix  $(D_{LL'})^{mm'}$  durch

$$(D_{LL'})^{mm'}(\epsilon) = \left\{ \left[ (1 - g(\epsilon)\Delta t(\epsilon))^{-1} \right]_{LL''} \right\}^{mm'} \quad (4.16)$$

gegeben ist. Mit der algebraischen DYSON-Gleichung (3.45) lässt sich die Matrix  $(D_{LL'})_{\mu\mu'}^{nn'}$  auch aus der Defekt-GREENSchen Funktion ableiten

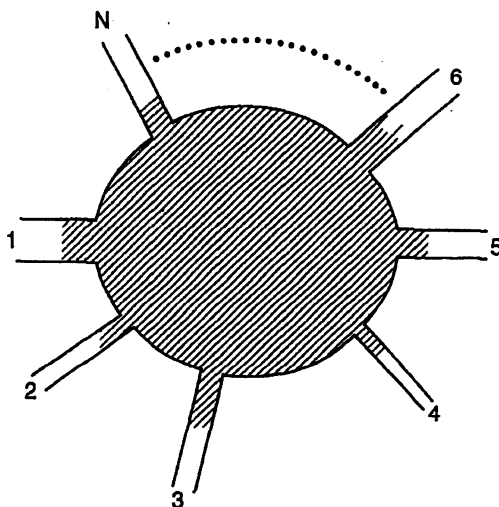
$$(D_{LL'})^{mm'}(\epsilon) = \delta_{mm'} \delta_{LL'} + \binom{i}{g_{LL'}}^{mm'}(\epsilon) (\Delta t_{l'})^{m'}(\epsilon). \quad (4.17)$$

---

<sup>6</sup>Man beachte die Ähnlichkeit zu Gleichung (4.7).

## 5. Leitwertberechnung

Die GREENSche Funktion enthält die gesamte Information über die elektronischen Eigenschaften des Systems. Mittels dieser Information lässt sich die Reaktion des Systems auf eine Störung beschreiben. Im Folgenden wird der Leitwert eines Systems mittels linearer Antworttheorie in Anlehnung an BARANGER und STONE (1989), STEFANOPOULOS (1998), MAVROPOULOS (2000), PAPANIKOLAOU (2000 and 2001) und NOLTING (1994) berechnet. Vor einer detaillierten Beschreibung der Rechnungen seien einige generelle Aussagen zu dem hier verwendeten Modell formuliert. Die betrachtete Struktur besteht aus einem endlichen Gebiet, das über eine endliche Anzahl  $N$  von idealen Zuleitungen mit elektrischen Reservoirs verbunden ist (siehe Abbildung 5.1). In dem Gebiet können z.B. Unordnung, Gitterstörungen



**Abbildung 5.1:** Modell für die Leitwertberechnung (BARANGER und STONE 1989). Eine ungeordnete endliche Region ist über  $N$  ideale Zuleitungen mit Reservoirs verbunden. Die Zuleitungen dienen dem Anlegen der Spannung und der Strommessung.

oder auch Punktdefekte auftreten, die dann zu Elektronenstreuung führen. Der Transport in dem Gebiet wird als komplett kohärent betrachtet; Phasenverschiebungen oder inelastische Streuung sollen nicht zugelassen sein. Im Folgenden wird eine Spannung mit der Frequenz  $\Omega$  angelegt und die Strom-Response des Systems im Grenzfall  $\Omega \rightarrow 0$  berechnet.

Es wird von einem ungestörten HAMILTON-Operator  $\mathcal{H}_0$  eines Systems mit nicht-wech-

selwirkenden Elektronen in einem beliebigen effektiven Potential  $V_{eff}(\mathbf{r})$  ausgegangen<sup>1</sup>

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) . \quad (5.1)$$

Die hier ausgeführten Rechnungen beziehen sich auf den magnetfeldfreien Fall :  $\mathbf{B} = 0$ . Die Eigenzustände ( $\Psi_\alpha, \Psi_\beta$ ) zu den Eigenwerten ( $\epsilon_\alpha, \epsilon_\beta$ ) des Systems sollen den Orthonormalitätsbedingungen

$$\int d\mathbf{r} \Psi_\alpha^*(\mathbf{r})\Psi_\beta(\mathbf{r}) = \delta_{\alpha\beta} \quad (5.2)$$

$$\int d\alpha \Psi_\alpha^*(\mathbf{r})\Psi_\alpha(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (5.3)$$

genügen. Der Raum der Eigenzustände wird somit vollständig beschrieben.

Nun soll die Antwort des Systems auf eine zeitlich oszillierende und exponentiell abklingende Störung

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) \cos(\omega t)e^{-\delta|t|} , \quad \delta > 0 \quad (5.4)$$

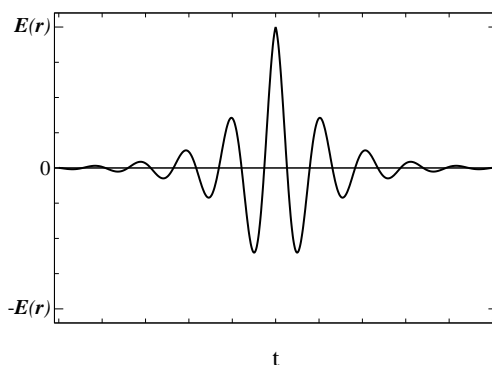
beschrieben werden. Diese korrespondiert wegen

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

zu einem elektrischen Feld, das durch

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cos(\omega t)e^{-\delta|t|} \quad (5.6)$$

gegeben ist (siehe Abbildung 5.2). Es wird die Bedingung an die Störung  $V(\mathbf{r})$  geknüpft,



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Störung an einem festen Raumpunkt  $\mathbf{r}$ .

dass sie in jeder Zuleitung irgendeinen räumlich konstanten Wert annimmt, damit das elektrische Feld weit genug entfernt vom Messgebiet in den Zuleitungen verschwindet. Um eine

<sup>1</sup>Wie in der Transporttheorie üblich, wird für die Beschreibung des Leitwertes das SI-Einheitensystem verwendet.



Gleichstrommessung zu repräsentieren, werden für die interessierende Stromdichte  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t, \omega, \delta)$  die Grenzübergänge  $\delta \rightarrow 0$  und  $\omega \rightarrow 0$  in eben dieser Reihenfolge ausgeführt

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{\delta \rightarrow 0} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t, \omega, \delta) . \quad (5.7)$$

Die Stromdichte  $\mathbf{J}$  ist der Erwartungswert des Stromdichte-Operators  $\mathcal{J}$  als Antwort auf die Störung  $V$ .

## 5.1. Erwartungswert des Stromdichte-Operators

Im Folgenden soll der Erwartungswert des Stromdichte-Operators durch Spurbildung über das Produkt aus Dichtematrix  $\rho$  und Stromdichte-Operator  $\mathcal{J}$  (in der Darstellung durch Orts-eigenvektoren  $\Psi(\mathbf{r})$ ) berechnet werden (ausführlich z.B. in (FICK 1988))

$$[\mathcal{J}(\mathbf{r})]_{\beta\alpha} = -\frac{ie\hbar}{2m} [\mathcal{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r})] . \quad (5.8)$$

$\mathcal{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r})$  bezeichnet hier den reduzierten Stromdichte-Operator

$$\mathcal{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) = \Psi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \overleftrightarrow{\nabla} \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) , \quad (5.9)$$

wobei der antisymmetrische Nabla-Operator  $\overleftrightarrow{\nabla}$  als Kurzform für einen Operator, der sowohl nach rechts als auch nach links wirkt

$$\overleftrightarrow{\nabla} = \overrightarrow{\nabla} - \overleftarrow{\nabla} , \quad (5.10)$$

in der Gleichung (5.9)

$$\mathcal{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) = \Psi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) - \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \nabla \Psi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \quad (5.11)$$

eingeführt wurde. Es gelten die zwei Relationen

$$\mathcal{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = -\mathcal{W}_{\beta\alpha}^*(\mathbf{r}) \quad (5.12)$$

$$\nabla \mathcal{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_{\beta\alpha} \Psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\beta}(\mathbf{r}) \quad (5.13)$$

$$\text{mit } \varepsilon_{\beta\alpha} \equiv (\epsilon_{\beta} - \epsilon_{\alpha}) . \quad (5.14)$$

### 5.1.1. Dichte-Matrix

Für die Berechnung des Erwartungswertes ist die Kenntnis der Dichte-Matrix  $\rho$  im gestörten System notwendig. Es wird im Folgenden die Störung erster Ordnung  $\rho_1$  der Dichte-Matrix berechnet. Die Störung erster Ordnung der Stromdichte ergibt sich dann aus

$$\mathbf{J}_1(\mathbf{r}, t) = Sp (\rho_1(t) \mathcal{J}(\mathbf{r})) . \quad (5.15)$$

Ausgehend von der Bewegungsgleichung für die Dichte-Matrix

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [\mathcal{H}, \rho] \quad (5.16)$$

und<sup>2</sup> dem Ausdruck für die ungestörte Dichte-Matrix

$$\rho_0 = \int d\alpha f_T(\epsilon_\alpha) |\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha| \quad (5.17)$$

kann die Bewegungsgleichung für  $\rho_1$  unter der Randbedingung ( $\rho_1 \rightarrow 0$  für  $t \rightarrow -\infty$ ) aufgestellt werden (siehe Anhang (A.1))

$$i\hbar \frac{d\rho_1}{dt} = [\mathcal{H}_0, \rho_1(t)] + [\mathcal{H}_1(t), \rho_0] . \quad (5.18)$$

$f_T(\epsilon_\alpha)$  ist die FERMI-Funktion. Durch Einsetzen von  $\rho_0$  (Gl. (5.17)) und dem Störoperator

$$\mathcal{H}_1 = e\varphi(\mathbf{r}, t) \quad (5.19)$$

erhält man für die Gleichung (5.18) in Matrix-Schreibweise die Differentialgleichung (siehe Anhang (A.2))

$$i\hbar \left[ \frac{d}{dt} \rho_1 \right]_{\alpha\beta} = -\varepsilon_{\beta\alpha} [\rho_1]_{\alpha\beta} + e f_{\beta\alpha} \varphi_{\alpha\beta} \cos(\omega t) e^{-\delta|t|} . \quad (5.20)$$

In der Gleichung (5.20) wurden kompakte Schreibweisen für die Differenz der Energie-Eigenwerte  $\varepsilon_{\beta\alpha}$  (Gleichung (5.14)), die Differenz der FERMI-Funktionen

$$f_{\beta\alpha} \equiv f_T(\epsilon_\beta) - f_T(\epsilon_\alpha) \quad (5.21)$$

und das Matricelement des Störpotentials in Ortsdarstellung

$$\varphi_{\alpha\beta} \equiv \int d\mathbf{r} \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \Psi_\beta(\mathbf{r}) \quad (5.22)$$

verwendet.

Die Differentialgleichung (Gl. (5.20)) lässt sich mittels eines integrierenden Faktors lösen (siehe Anhang (A.3)). Für Zeiten  $t < 0$  ergibt sich somit für die Korrektur erster Ordnung zur Dichte-Matrix

$$[\rho_1(t < 0)]_{\alpha\beta} = \frac{e}{2} f_{\beta\alpha} \varphi_{\alpha\beta} e^{\delta t} \left( \frac{e^{+i\omega t}}{\varepsilon_{\beta\alpha} - \hbar\omega + i\hbar\delta} + \frac{e^{-i\omega t}}{\varepsilon_{\beta\alpha} + \hbar\omega + i\hbar\delta} \right) . \quad (5.23)$$

---

<sup>2</sup>Der Kommutator  $[\mathcal{A}, \mathcal{B}]$  bezeichnet wie üblich die Minusvertauschung  $[\mathcal{A}, \mathcal{B}] = [\mathcal{A}, \mathcal{B}]_- = \mathcal{A}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{A}$  zweier Operatoren  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$ . Auf das Minuszeichen an der zweiten Klammer wird auch im Folgenden verzichtet.

### 5.1.2. Stromdichte

Die Stromdichte ist im Gleichgewicht ohne Störung  $\varphi$  laut Voraussetzung

$$\mathbf{J}_0 = Sp(\rho_0 \mathcal{J}) = -\frac{ie\hbar}{2m} \int d\alpha f(\epsilon_\alpha) \mathcal{W}_{\alpha\alpha} \equiv 0. \quad (5.24)$$

Dies steht im Gegensatz zu BARANGER und STONE (1989). Da wird der allgemeine Fall  $\mathbf{B} \neq 0$  betrachtet. Aufgrund möglicher Ringströme ist dort  $\mathbf{J}_0 \neq 0$ . In unserem Fall soll  $\mathbf{B} = 0$  gelten. Damit ergibt sich die Stromdichte  $\mathbf{J}$  aus dem Störterm erster Ordnung  $\mathbf{J}_1$  (Gl. (5.15))

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1. \quad (5.25)$$

Die Gleichung (5.15) entspricht

$$\mathbf{J}_1(\mathbf{r}, t) = \int d\alpha \int d\beta [\rho_1(t)]_{\alpha\beta} [\mathcal{J}(\mathbf{r})]_{\beta\alpha}, \quad (5.26)$$

mit den Gleichungen (5.23,5.8) ergibt sich somit

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1(\mathbf{r}, t) = & -\frac{ie^2\hbar}{4m} \int d\alpha \int d\beta \mathcal{W}_{\beta\alpha} f_{\beta\alpha} V_{\alpha\beta} e^{\delta t} * \\ & * \left( \frac{e^{+i\omega t}}{\epsilon_{\beta\alpha} - \hbar\omega + i\hbar\delta} + \frac{e^{-i\omega t}}{\epsilon_{\beta\alpha} + \hbar\omega + i\hbar\delta} \right). \end{aligned} \quad (5.27)$$

Wie in (BARANGER und STONE 1989) gezeigt, können nun, nachdem  $V_{\alpha\beta}$  durch das elektrische Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  ausgedrückt wurde, die Grenzübergänge  $\delta \rightarrow 0$  und  $\omega \rightarrow 0$  in eben dieser Reihenfolge ausgeführt werden

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1(\mathbf{r}) = & \frac{e^2\hbar^3\pi}{4m^2} \int d\alpha \int d\beta f'_T(\epsilon_\alpha) \delta(\epsilon_\alpha - \epsilon_\beta) \mathcal{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) * \\ & * \int d\mathbf{r}' \mathcal{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (5.28)$$

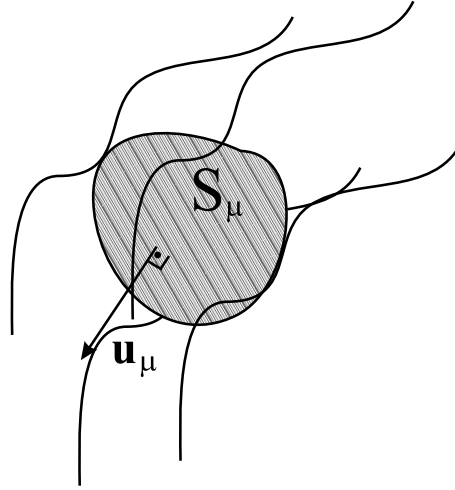
$$\text{mit } f'_T(\epsilon_\alpha) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{f_T(\epsilon_\alpha \pm \hbar\omega) - f_T(\epsilon_\alpha)}{\pm \hbar\omega}.$$

Da die Gleichung

$$\mathbf{J}_1(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{J}(\mathbf{r}) \quad (5.29)$$

gilt, wird mit der Gleichung (5.28) der nicht-lokale lineare Response-Tensor  $\underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  definiert

$$\underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2\hbar^3\pi}{4m^2} \int d\alpha \int d\beta f'(\epsilon_\alpha) \delta(\epsilon_\alpha - \epsilon_\beta) \mathcal{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \mathcal{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}'). \quad (5.30)$$



**Abbildung 5.3:** Schematische Darstellung der Zuleitung. Die Zuleitung wird durch ihre Querschnittsfläche  $S_\mu$  und den entsprechenden Normalenvektor  $\mathbf{u}_\mu$  charakterisiert.

## 5.2. Leitwertkoeffizienten

Der entsprechende Strom in der Zuleitung  $\mu$  folgt jetzt aus dem Integral über den Querschnitt  $S_\mu$  der Zuleitung (siehe auch Abbildung 5.3)

$$I_\mu = \int_{S_\mu} d^2r \mathbf{J}(\mathbf{r}) \mathbf{u}_\mu(\mathbf{r}) . \quad (5.31)$$

Mit der Gleichung (5.29) folgt somit für den Strom

$$I_\mu = \int_{S_\mu} d^2r \int d\mathbf{r}' \underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') \mathbf{u}_\mu(\mathbf{r}) \quad (5.32)$$

$$= \int_{S_\mu} d^2r \int d\mathbf{r}' \underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla' V(\mathbf{r}') \mathbf{u}_\mu(\mathbf{r}) \quad (5.33)$$

$$= - \int_{S_\mu} d^2r \sum_{\mu'} \int_{S_{\mu'}} d^2r' \mathbf{u}_{\mu'}(\mathbf{r}') \underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{u}_\mu(\mathbf{r}) V_{\mu'}(\mathbf{r}') \quad (5.34)$$

$$= \sum_{\mu'} \left[ - \int_{S_\mu} d^2r \int_{S_{\mu'}} d^2r' \mathbf{u}_\mu(\mathbf{r}) \underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{u}_{\mu'}(\mathbf{r}') \right] V_{\mu'}(\mathbf{r}') \quad (5.35)$$

$$I_\mu = \sum_{\mu'} g_{\mu\mu'} V_{\mu'} . \quad (5.35)$$

Beim Übergang von Gleichung (5.33) zu Gleichung (5.34) wurde der Satz von GAUSS für ein endliches Gebiet  $G$  und ein skalares Feld  $U$  verwendet

$$\int_G d^3r \nabla U = - \oint_{\partial G} d^2r U . \quad (5.36)$$

Mit  $g_{\mu\mu'}$  wurden in Gl. (5.35) die Leitwertkoeffizienten bezeichnet

$$g_{\mu\mu'} = - \int_{S_\mu} dr \int_{S_{\mu'}} dr' \mathbf{u}_\mu(\mathbf{r}) \underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{u}_{\mu'}(\mathbf{r}') . \quad (5.37)$$

Aus dem KIRCHHOFFSchen Gesetz, dass kein Strom fließt ( $\bigwedge_\mu I_\mu = 0$ ), wenn die Spannung an allen Zuleitungen gleich ist ( $\bigwedge_{\mu'} V_{\mu'} = V$ ), folgt mit Gleichung (5.35), dass nicht alle Leitwertkoeffizienten berechnet werden müssen

$$\begin{aligned} \bigwedge_\mu I_\mu &= \sum_{\mu'} g_{\mu\mu'} V_{\mu'} \\ 0 &= \sum_{\mu'} g_{\mu\mu'} V \\ \implies \bigwedge_\mu \sum_{\mu'} g_{\mu\mu'} &= 0 . \end{aligned} \quad (5.38)$$

### 5.3. Formulierung mittels GREENScher Funktion

In diesem Abschnitt wird der linearen Response-Tensor  $\underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  über die retardierte  $G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)$  und die avancierte  $G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)$  GREENSche Funktion des Systems ausgedrückt. Daraus ergibt sich dann ein Ausdruck für die Leitwertkoeffizienten  $g_{\mu\mu'}$ , der nur noch die Kenntnis der GREENSchen Funktion voraussetzt. Die spektralen Zerlegungen der Ortsdarstellung der GREENSchen Einteilchenfunktionen sind

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \int d\alpha \frac{\Psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}')}{\epsilon - \epsilon_\alpha + i\eta} , \quad (5.39)$$

$$G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \int d\alpha \frac{\Psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}')}{\epsilon - \epsilon_\alpha - i\eta} . \quad (5.40)$$

Jetzt ersetzt man in Gleichung (5.30) die reduzierten Stromdichte-Operatoren (Gl. (5.9))

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \mathcal{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') &= \left\{ \Psi_\alpha(\mathbf{r}) \overleftarrow{\nabla} \Psi_\beta^*(\mathbf{r}') - \Psi_\alpha(\mathbf{r}) \overrightarrow{\nabla} \Psi_\beta^*(\mathbf{r}') \right\} * \\ &\quad * \left\{ \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}') \overrightarrow{\nabla}' \Psi_\beta(\mathbf{r}) - \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}') \overleftarrow{\nabla}' \Psi_\beta(\mathbf{r}) \right\} \\ \mathcal{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \mathcal{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') &= -\Psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\nabla} \overleftrightarrow{\nabla}' \Psi_\beta(\mathbf{r}') \Psi_\beta^*(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (5.41)$$

Damit folgt für den nicht-lokalen Leitfähigkeitstensor

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= -\frac{e^2 \hbar^3 \pi}{4m^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f_T'(\epsilon) \int d\alpha \int d\beta \delta(\epsilon - \epsilon_\alpha) * \\ &\quad * \Psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\nabla} \overleftrightarrow{\nabla}' \Psi_\beta(\mathbf{r}') \Psi_\beta^*(\mathbf{r}) \delta(\epsilon - \epsilon_\beta) . \end{aligned} \quad (5.42)$$

In Gleichung (5.42) wurde außerdem der Ausdruck

$$f_T'(\epsilon_\alpha) \delta(\epsilon_\beta - \epsilon_\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f_T'(\epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon_\alpha) \delta(\epsilon - \epsilon_\beta) \quad (5.43)$$

eingefügt. Die Spektralzerlegung der retardierten und avancierten GREENSchen Funktion (Gl. (5.39) und Gl. (5.40)) liefert direkt

$$\int d\alpha \delta(\epsilon - \epsilon_\alpha) \Psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}') = \frac{i}{2\pi} \underbrace{[G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) - G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)]}_{\Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)} \quad (5.44)$$

$$\Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) . \quad (5.45)$$

Damit folgt für den Tensor der elektrischen Leitfähigkeit (Gl. (5.42))

$$\underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2 \hbar^3}{16\pi m^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f'_T(\epsilon) \Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \overleftrightarrow{\nabla} \overleftrightarrow{\nabla}' \Delta G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \epsilon) . \quad (5.46)$$

Aus der Gleichung (5.37) folgt somit für die Leitwertkoeffizienten

$$\mathfrak{g}_{\mu\mu'} = \frac{e^2 \hbar^3}{16\pi m^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon [-f'_T(\epsilon)] \int_{S_\mu} d^2r \int_{S_{\mu'}} d^2r' \Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \overleftrightarrow{\partial}_\mu \overleftrightarrow{\partial}_{\mu'} \Delta G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \epsilon) . \quad (5.47)$$

Für nicht-diagonale Elemente  $\bigwedge_{\mu \neq \mu'} \mathfrak{g}_{\mu\mu'}$  haben (BARANGER und STONE 1989) gezeigt, dass sich die Gleichung (5.47) zu

$$\begin{aligned} \mathfrak{g}_{\mu\mu'} = & -\frac{e^2 \hbar^3}{8\pi m^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon [-f'_T(\epsilon)] \int_{S_\mu} d^2r \int_{S_{\mu'}} d^2r' * \\ & * G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \overleftrightarrow{\partial}_\mu \overleftrightarrow{\partial}_{\mu'} G^-(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \epsilon) , \text{ für } \mu \neq \mu' \end{aligned} \quad (5.48)$$

reduziert. Betrachtet man jetzt den Fall  $T = 0$  folgt für die Ableitung der FERMI-Funktion

$$[-f'_T(\epsilon)] \equiv \delta(\epsilon - E_F) \text{ für } T = 0 . \quad (5.49)$$

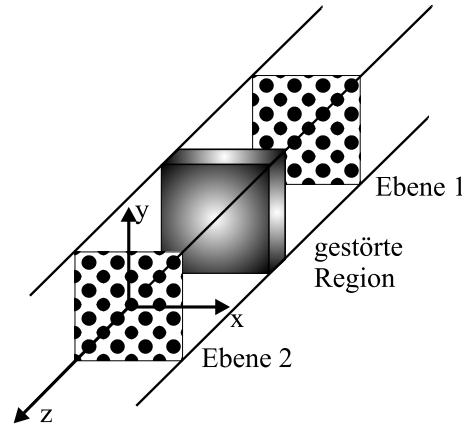
Damit ergibt sich aus Gleichung (5.48), dass für die Berechnung der Leitwertkoeffizienten nur die GREENSchen Funktionselemente für  $\epsilon = E_F$  benötigt werden

$$\begin{aligned} \mathfrak{g}_{\mu\mu'} = & -\frac{e^2 \hbar^3}{8\pi m^2} \int_{S_\mu} d^2r \int_{S_{\mu'}} d^2r' * \\ & * G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_F) \overleftrightarrow{\partial}_\mu \overleftrightarrow{\partial}_{\mu'} G^-(\mathbf{r}', \mathbf{r}; E_F) , \text{ für } \mu \neq \mu' . \end{aligned} \quad (5.50)$$

## 5.4. Leitwert im quasieindimensionalen System

In diesem Kapitel wird jetzt explizit der Transport in einem quasieindimensionalen System entlang der Drahrichtung ( $z$ -Richtung) betrachtet. In diesem Fall wird der Leitwert zwischen zwei halbinendlichen Zuleitungen berechnet (siehe Abb. 5.4). Zwischen den idealen Zuleitungen befindet sich die endliche, gestörte Region<sup>3</sup>. In den Zuleitungen werden zwei beliebige Ebenen 1 und 2 senkrecht zur Drahrichtung ausgewählt. Zwischen diesen soll der

<sup>3</sup>Auf die selbe Art und Weise lässt sich auch der Leitwert eines ungestörten translationsinvarianten Drahtes beschreiben. Die gestörte Region ist in diesem Fall infinitesimal klein, das Sörpotential wird  $\varphi \equiv 0$  gesetzt.



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung des betrachteten quasieindimensionalen Systems. Der Leitwert wird zwischen zwei Ebenen 1 und 2 berechnet, die im ungestörten Gebiet liegen.

zugehörige Leitwertkoeffizient  $g_{12}$  berechnet werden. Die Berechnung des Leitwertkoeffizienten  $g_{12}$  beinhaltet die Flächen-Integration in der  $x$ - $y$ -Ebene 1 und der  $x$ - $y$ -Ebene 2. Diese Ebenen sind endlich, da das System in  $x$ - und  $y$ -Richtung endlich ist. Es werden also die Elemente der strukturellen GREENSchen Funktion benötigt, die die Atomplätze beider Ebenen verbinden. Wegen  $g_{12} + g_{11} = 0$  (Gl. (5.38)), könnte man alternativ auch  $g_{11}$  berechnen. Dies würde dann die Elemente der strukturellen GREENSchen Funktion innerhalb der Ebene 1, also auch die on-site Elemente, benötigen. Aus dem in der Einführung zu Kapitel (5) beschriebenen Modells folgt, dass die Ebenen im idealen Gebiet liegen müssen.

### 5.4.1. Leitwertkoeffizient $g_2$

In diesem Abschnitt wird von der Gleichung (5.48) ausgegangen. Es werden die Symmetrieeigenschaften der GREENSchen Funktionen ausgenutzt

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \equiv G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \quad (5.51)$$

$$G^-(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \epsilon) \equiv G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) . \quad (5.52)$$

Geht man nun zu zellzentrierten Koordinaten<sup>4</sup> (siehe Kapitel (3.3) sowie Kapitel (4.1)) über, ergibt sich für den Koeffizienten  $g_{12}$

$$g_{12} = -\frac{e^2 \hbar^3}{8\pi m^2} \sum_{\nu} \sum_{\xi} \int_{S_{Atom}} d^2r \int_{S'_{Atom}} d^2r' G \left( \begin{pmatrix} \chi_{\nu} \\ z_1 \end{pmatrix} + \mathbf{r}, \begin{pmatrix} \phi_{\xi} \\ z_2 \end{pmatrix} + \mathbf{r}'; E_F \right) * \\ * \overleftrightarrow{\partial_z} \overleftrightarrow{\partial_{z'}} G^* \left( \begin{pmatrix} \chi_{\nu} \\ z_1 \end{pmatrix} + \mathbf{r}, \begin{pmatrix} \phi_{\xi} \\ z_2 \end{pmatrix} + \mathbf{r}'; E_F \right) , \quad (5.53)$$

<sup>4</sup>Während  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  in diesem Kapitel bisher den Gesamtvektor bezeichneten verstehen wir ab jetzt unter  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  einen Vektor innerhalb der Atomkugel. Der Ursprung dieser Vektoren ist mit dem Zentrum jeder Kugel identisch. Die Vektoren  $\begin{pmatrix} \chi_{\nu} \\ z_1 \end{pmatrix}$  bzw.  $\begin{pmatrix} \phi_{\xi} \\ z_2 \end{pmatrix}$  zeigen auf dieses Zentrum.

mit den Matrixelementen der GREENSchen Funktion für die FERMI-Energie  $E_F$ .  $z_i$  bezeichnet die Position der Ebene  $i$ , während die zweidimensionalen Vektoren  $\chi_\nu$  und  $\phi_\xi$  die Positionen der einzelnen Atome in der Ebene  $i$  bezeichnen (Abbildung 5.5). Für Systeme mit einer einfach kubischen Struktur als zugrunde liegende Anordnung der Atome im Draht ist jede  $x$ - $y$ -Ebene identisch zu jeder anderen  $x$ - $y$ -Ebene. Hier würde

$$\chi_\nu \equiv \phi_\xi \quad (5.54)$$

gelten. In dieser Arbeit wurde allerdings eine fcc-artige Anordnung der Atome gewählt, weil damit eine höhere Raumauffüllung gegeben ist (siehe Kapitel (6.1)); hier gilt wie auch im Allgemeinen

$$\chi_\nu \neq \phi_\xi . \quad (5.55)$$

In Gleichung (5.53) werden die GREENSchen Funktions-Elemente der Atome aus Ebene 1 mit denen aus Ebene 2 verknüpft.

Die Grundlage der Berechnung des Leitwertes bildet die strukturelle GREENSche Funktion des gestörten Systems  $\left(g_{LL'}^i\right)^{mm'}$  sowie die dazugehörige radiale Wellenfunktionen  $\left(R_l^i\right)^m$ . Will man statt eines gestörten Drahtes ein ideales translationsinvariantes System betrachten, wird  $(\Delta t_l)^m(\epsilon) = 0$  (siehe Gleichung (4.8) und (4.7)) gesetzt. Für diesen speziellen Fall gilt dann

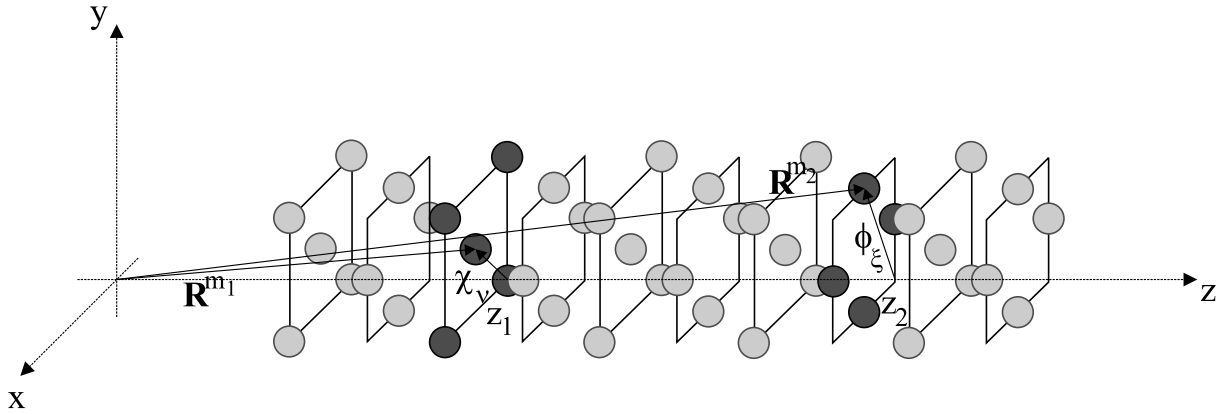
$$\left(g_{LL'}^i\right)^{mm'}(\epsilon) \equiv (g_{LL'})^{\mathcal{A}^{-1}(m)\mathcal{A}^{-1}(m')}(\epsilon) \text{ für } (\Delta t_l)^m(\epsilon) = 0 , \quad (5.56)$$

dass die strukturelle GREENSche Funktion des ungestörten Systems der des gestörten Systems entspricht. Die GREENSche Funktion  $G\left(\left(\begin{smallmatrix} \chi_\nu \\ z_1 \end{smallmatrix}\right) + r, \left(\begin{smallmatrix} \phi_\xi \\ z_2 \end{smallmatrix}\right) + r'; E_F\right)$  aus Gleichung (5.53) ist mit Gleichung (4.10)

$$\begin{aligned} G\left(\left(\begin{smallmatrix} \chi_\nu \\ z_1 \end{smallmatrix}\right) + r, \left(\begin{smallmatrix} \phi_\xi \\ z_2 \end{smallmatrix}\right) + r'; E_F\right) &= G(\mathbf{R}^{m_1} + r, \mathbf{R}^{m_2} + r'; E_F) \\ &= 0 + \sum_{LL'} \left(R_l^i\right)^{m_1}(r, E_F) \left(R_{l'}^i\right)^{m_2}(r', E_F) Y_L(\hat{r}) * \\ &\quad * Y_{L'}(\hat{r}') \left(g_{LL'}^i\right)^{m_1 m_2}(E_F) . \end{aligned} \quad (5.57)$$

Mit der Wahl der Ebenen ergibt sich  $m_1 \neq m_2$ , wodurch der single-site Term verschwindet. Die Abbildung 5.5 veranschaulicht die Bezeichnung der Variablen in Gleichung (5.53) und in Gleichung (5.57). Setzt man Gleichung (5.57) in Gleichung (5.53) ein, sind alle Größen





**Abbildung 5.5:** Zellzentrierte Koordinaten im Defektsystem ( $\mathbf{R}^{m_1}$ ,  $\mathbf{R}^{m_2}$  Gittervektoren des Defektclusters) und für die Leitwertberechnung (Gittervektoren:  $\begin{pmatrix} \chi_y \\ z_1 \end{pmatrix}$  bzw.  $\begin{pmatrix} \phi_\xi \\ z_2 \end{pmatrix}$ ). Die gewählten Ebenen 1 und 2 sind dunkelgrau gezeichnet.

zur Bestimmung des Leitwertkoeffizienten  $g_{12}$  bekannt

$$\begin{aligned}
 g_{12} = & -\frac{e^2 \hbar^3}{8\pi m^2} \sum_{m_1 m_2} \int_{S_{Atom}} d^2 r \int_{S'_{Atom}} d^2 r' \sum_{LL'} \left( \overset{i}{R}_L \right)^{m_1} (\mathbf{r}, E_F) \left( \overset{i}{R}_{L'} \right)^{m_2} (\mathbf{r}', E_F) * \\
 & * Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') \left( \overset{i}{g}_{LL'} \right)^{m_1 m_2} (E_F) \overleftrightarrow{\partial_z} \overleftrightarrow{\partial_{z'}} \sum_{L'' L'''} \left( \left( \overset{i}{R}_{L''} \right)^{m_1} \right)^* (\mathbf{r}, E_F) * \\
 & * \left( \left( \overset{i}{R}_{L'''} \right)^{m_2} \right)^* (\mathbf{r}', E_F) Y_{L''}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'''}^*(\hat{\mathbf{r}}') \left( \left( \overset{i}{g}_{L'' L'''} \right)^{m_1 m_2} \right)^* (E_F). \quad (5.58)
 \end{aligned}$$

Im Folgenden wird die Gleichung (5.58) in eine kompaktere und besser lesbare Form gebracht. Fasst man die radialen Eigenlösungen und die Kugelflächenfunktionen wieder zur Gesamtwellenfunktion zusammen

$$\begin{aligned}
 \left( \overset{i}{R}_L \right)^m (\mathbf{r}, E_F) &= \left( \overset{i}{R}_L \right)^m (r, E_F) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \\
 \left( \left( \overset{i}{R}_L \right)^m \right)^* (\mathbf{r}, E_F) &= \left( \left( \overset{i}{R}_L \right)^m \right)^* (r, E_F) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}), \quad (5.59)
 \end{aligned}$$

lassen sich die Matrixelemente des Stromdichteoperators wie folgt darstellen

$$J_{LL'}^m \equiv \int_{S_{Atom}} d^2 r \left( \overset{i}{R}_L \right)^m (\mathbf{r}, E_F) \partial_z \left( \left( \overset{i}{R}_{L'} \right)^m \right)^* (\mathbf{r}, E_F). \quad (5.60)$$

Auf die Berechnung der Matrixelemente wird im Anhang (B.1) eingegangen. Zusammenge-

fasst erhält man für den Leitwertkoeffizienten

$$g_{12} = -\frac{e^2 \hbar^3}{8\pi m^2} \sum_{m_1 m_2} \sum_{LL'L''L'''} \Lambda_{LL'';L'L'''}^{m_1 m_2}(E_F) * \left( g_{LL'} \right)^{m_1 m_2}(E_F) \left( \left( g_{L''L'''} \right)^{m_1 m_2} \right)^*(E_F). \quad (5.61)$$

$\Lambda_{LL'';L'L'''}^{m_1 m_2}$  steht als Zusammenfassung der Kombinationen von Matrixelementen des Stromdichteoperators

$$\Lambda_{LL'';L'L'''}^{m_1 m_2} \doteq J_{LL''}^{m_1} J_{L'L'''}^{m_2} + (J_{L''L}^{m_1})^* (J_{L'L'''}^{m_2})^* - J_{LL''}^{m_1} (J_{L'L'''}^{m_2})^* - (J_{L''L}^{m_1})^* J_{L'L'''}^{m_2}. \quad (5.62)$$

Aus der Definition (5.62) folgt direkt

$$\Lambda_{LL'';L'L'''}^{m_1 m_2} * = \Lambda_{L''L;L''L'}^{m_1 m_2}. \quad (5.63)$$

Damit ist sehr einfach zu sehen, dass

$$g_{12} = g_{12}^* \quad (5.64)$$

gilt.  $g_{12}$  ist reell. Aus Gleichung (5.61) ist außerdem die Symmetrie des Leitwertkoeffizienten bezüglich der Indizierung 12 ersichtlich

$$g_{12} = g_{21}. \quad (5.65)$$

### 5.4.2. Leitwertkoeffizient und Leitwert

Da im speziellen Fall des hier diskutierten eindimensionalen Drahtes nur zwei Zuleitungen existieren, ist der Leitwertkoeffizient  $g_{12}$  der einzige die Transporteigenschaften des Systems beschreibende Leitwertkoeffizient. Er entspricht dem Leitwert

$$G \equiv g_{12}. \quad (5.66)$$

In Nanodrähten ist der elektronische Transport ballistisch. Nach dem LANDAUER-BÜTTIKER-Formalismus (LANDAUER 1957, BÜTTIKER 1986) kann der Leitwert in einem Nanodraht als elektronischer Transport durch Kanäle verstanden werden. Der Leitwert eines Drahtes ist im Fall einer 2-Punkt-Messung<sup>5</sup> (BÜTTIKER et al. 1985)

$$G = G_0 \sum_n^{N_c} T_n \quad (5.67)$$

$$\text{mit } G_0 \equiv \frac{e^2}{\pi \hbar} = \frac{2e^2}{h}. \quad (5.68)$$

$G_0$  ist das Leitwertquantum.  $T_n$  ist der Transmissionskoeffizient jedes Kanals durch den Draht.  $N_c$  definiert sich durch die Anzahl der Moden, die bei der FERMI-Energie zur Verfügung stehen. Die Ursache dieser Moden ist die Endlichkeit des Drahtes in zwei Richtungen. Für einen translationsinvarianten Draht ohne Störung ist der Transmissionskoeffizient aller Moden  $T_n = 1$ . Der Leitwert ergibt sich dann aus  $G = N_c G_0$ .

---

<sup>5</sup>Das heißt, dass Strom und Spannung jeweils am selben Punkt gemessen werden. Dies entspricht dem hier betrachteten Fall.

## **Teil III.**

# **Ergebnisse und Diskussion**



# 6. Grundzustandseigenschaften von metallischen Nanodrähten

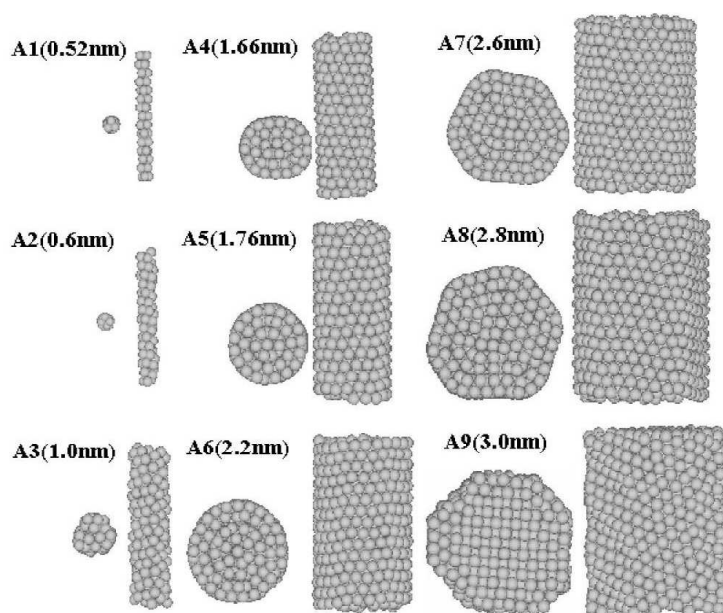
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Screened KKR-Verfahren (ZAHN 1998), wie im Abschnitt (3.3.4) und in Kapitel (3.4) erläutert, für die Geometrie quasieindimensionaler Nanodrähte erweitert. Dadurch wurde die Untersuchung der Elektronenstruktur und damit verbundener Messgrößen für quasieindimensionale Systeme möglich. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse, die mittels dieses Verfahrens selbstkonsistent beschrieben werden, vorgestellt und diskutiert werden. Es werden die Grundzustandseigenschaften der elektronischen Struktur metallischer Nanodrähte analysiert.

## 6.1. Aufbau der untersuchten Systeme

### 6.1.1. Gitterstruktur

Mit dem verwendeten Screened KKR-Verfahren ist es in der hier verwendeten Form nicht möglich eine Optimierung der atomaren Struktur selbstkonsistent durchzuführen. Prinzipiell wäre zwar eine energieminimierende Berechnung der optimalen Struktur möglich, der numerische Aufwand stünde jedoch in keinem Verhältnis zu bereits existierenden Methoden (z.B. Molekulardynamik (WANG et al. 2001)). Eine Erweiterung des Verfahrens auf einen kräfte minimierenden Algorithmus ist geplant. Um die gewählten Strukturen zu begründen, werden deswegen in der Literatur veröffentlichte Resultate experimenteller ((KONDO und TAKAYANAGI 1997), (KONDO und TAKAYANAGI 2000) sowie (YANSON et al. 1999)) und theoretischer ((GÜLSEREN et al. 1998) und (WANG et al. 2001)) Arbeiten diskutiert.

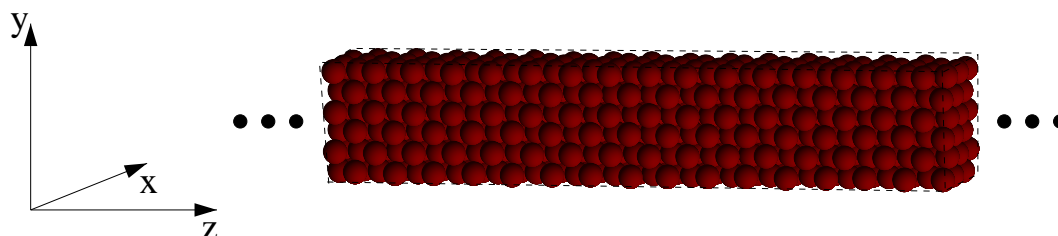
Der Durchmesser der untersuchten Drähte wurde von 2 bis 10 Atome variiert. Die atomare Struktur sehr dünner Drähte weicht von der kristallinen Festkörper ab. Kürzlich konnten KONDO und TAKAYANAGI (2000) experimentell und WANG et al. (2001) theoretisch zeigen, dass helixartige Strukturen in diesen Systemen als natürliche stabile Atomanordnung auftreten (siehe Abbildung 6.1). Im Bereich kleiner Durchmesser bis zu  $0.6 \text{ nm}$  findet man spiralförmige Anordnungen der Atome als stabilste Struktur (A1, A2 in Abbildung 6.1). Gleichartige Strukturen wurden von GÜLSEREN et al. (1998) für Blei und Aluminium sowie von WANG (2001) für Titan vorausgesagt und von KONDO und TAKAYANAGI (2000) experimentell an Golddrähten beobachtet. Drähte mit einem Durchmesser größer als  $0.6 \text{ nm}$  gehen zu einer Vielfachschalenstruktur über, wobei jede Schale selbst wieder eine spiralförmige Anordnung der Atome ist (A3 bis A6 in Abbildung 6.1). Ab einem gewissen kritischen



**Abbildung 6.1:** Morphologie einiger ausgewählter Gold-Nanodrähte mit Durchmessern zwischen 0.5 bis 3.0 nm. Diese theoretischen Ergebnisse sind WANG et al. (2001) entnommen.

Radius  $R_c$ <sup>1</sup> bildet sich im Kern dieser Drähte eine fcc-artige Anordnung der Atome heraus (A7 bis A9 in Abbildung 6.1).

In dieser Arbeit wurde allen untersuchten Systemen eine fcc-artige Anordnung der Atome (siehe Abbildung 6.2) zugrunde gelegt. Dies entspricht der dichtestmöglichen Kugel-



**Abbildung 6.2:** Gittermodell der atomaren Struktur der untersuchten Drähte. Es wurde eine fcc Kristallstruktur zugrunde gelegt. Das System ist endlich in  $x$ - und  $y$ -Richtung. Es ist translationsinvariant bezüglich der  $z$ -Richtung.

packung. Für sehr dünnen Drähte ist die Annahme sicher nicht richtig. Allerdings ergibt sich auf Grund der gleichen Struktur für alle Drähte die Möglichkeit, grundsätzliche Beobachtungen in Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser zu diskutieren. Die hier vorgestellten Resultate sollen als prototypische Untersuchungen an quasideimensionalen Drähten mit Hilfe eines *ab initio* Zugangs verstanden werden. Wir denken, dass diese Strukturen das prinzipielle Verhalten ultradünner Drähte zeigen.

<sup>1</sup>Die Größe dieses Radius ist abhängig vom untersuchten Metall (GÜLSEREN et al. 1998).

### 6.1.2. Untersuchte Metalle

Für die Untersuchungen wurden Natrium als Vertreter der einfachen Metalle, Kupfer als Vertreter der Edelmetalle und Palladium als Vertreter der Übergangsmetalle gewählt. Die Gitterkonstante für die Natriumdrähte wurde von  $a_{fcc} = 9.2 \text{ a.u.}$  bis  $a_{fcc} = 9.6 \text{ a.u.}$  variiert. Die Bulk-Gitterkonstante von Natrium ist  $a_{bulk/bcc} = 7.7 \text{ a.u.}$  für ein bcc-Gitter (MORUZZI et al. 1978). Dies korrespondiert zu einer Gitterkonstanten  $a_{bulk/fcc} = 9.43 \text{ a.u.}$  für ein fcc-Gitter. Natrium ist ein einfaches Metall, dessen elektronische Struktur sehr gut durch Modelle freier Elektronen beschrieben werden kann. Die elektronische Struktur der untersuchten Drähte sollte deswegen sehr stark der für freie Elektronen in einem Potentialtopf gleichen. Somit sind diese Drähte gleichzeitig als ein Test der Methode anzusehen.

Für das Edelmetall Kupfer wurde die Bulk-Gitterkonstante  $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$  (MORUZZI et al. 1978) gewählt. Die elektronische Struktur sollte hier, wegen der voll besetzten d-Zustände unterhalb der FERMI-Energie deutlich komplizierter sein. Außerdem hybridisieren d und sp-Zustände hier, so dass kein einfaches Verhalten in Analogie zu den Ergebnissen für Modelle mit freien Elektronen zu erwarten ist.

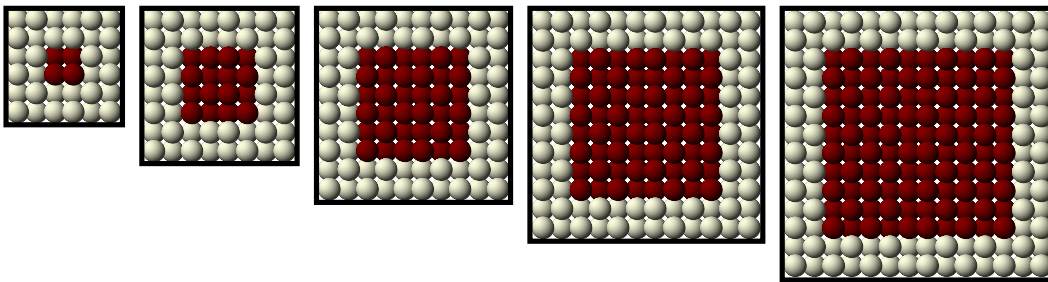
Für das Übergangsmetall Palladium wurde ebenfalls die Bulk-Gitterkonstante  $a_{fcc} = 7.42 \text{ a.u.}$  (MORUZZI et al. 1978) gewählt.

Die Auswahl der untersuchten Systeme war auch wesentlich von der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften geprägt. ZABALA et al. (1998) prognostizieren eine spontane Magnetisierung für Natriumdrähte als Funktion des Durchmessers. Sie erhalten dies als Ergebnis der Singularitäten der Zustandsdichte in quasiaendimensionalen Systemen für ein Jelliummodell. Unter diesem Aspekt wurde Natrium untersucht. Weiterhin ist bekannt, dass Palladium in reduzierter Dimension als Cluster oder Punktdefekt einen magnetischen Grundzustand hat (FERT und CAMPBELL 1976). Auf dieser Grundlage bestand die Hoffnung, für diese Drähte eine spontane Magnetisierung zu finden und den Magnetismus in Abhängigkeit von der Drahtdicke beobachten zu können. Die gefundenen elektronischen Grundzustände sind jedoch weder für Natrium noch für Palladium magnetisch. Die in (ZABALA et al. 1998) gefundene Magnetisierung scheint dort vor allem von der sehr vereinfachten Drahtstruktur des Jelliummodells herzuführen. Auf eine detailliertere Untersuchung und Darstellung des elektronischen Grundzustandes von Palladiumdrähten wird innerhalb dieser Arbeit verzichtet.

### 6.1.3. Variation der Drahtgeometrie

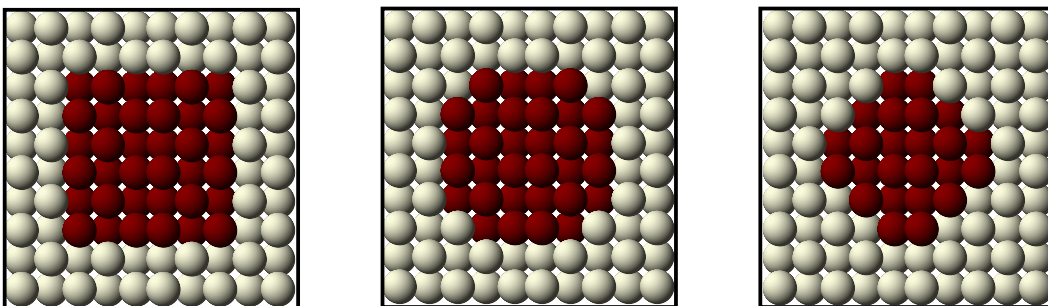
Unabhängig von den verwendeten Metallen wurde auch der Einfluss der Form des Querschnitts der Drähte untersucht. Einerseits wurde die Größe des Querschnitts von 4 bis 100 Atomen pro Elementarzelle variiert (siehe Abbildung 6.3). In einer Elementarzelle sind zwei Ebenen enthalten, so dass dies 2 bis 50 Atomen pro Ebene entspricht. Für diese Untersuchungen wurde ein quadratischer Querschnitt gewählt<sup>2</sup>. Die Metallatome wurden an allen vier Seiten durch zwei Lagen leerer Kugeln eingehüllt. Diese leeren Kugeln simulieren ein Vakuum außerhalb des Drahtes und ermöglichen eine Ladungsrelaxation an der Drahtoberfläche.

<sup>2</sup>Dies ist ebenfalls in realen, freistehenden Systemen nicht zu erwarten.



**Abbildung 6.3:** Es ist ein Querschnitt durch die betrachteten Systeme dargestellt. Die Drahtdicke wurde von 2 bis 50 Atomen pro Ebene variiert. Im Bild ist jeweils eine Elementarzelle mit zwei Ebenen abgebildet. Der Abstand beider Ebenen in  $z$ -Richtung beträgt eine halbe Gitterkonstante. Die roten Kugeln symbolisieren Atome und die hellen Kugeln Vakuumpplätze.

Andererseits wurde die Form des Querschnitts selbst verändert (siehe Abbildung 6.4). Dieser Vergleich wurde nur für Natriumdärhte durchgeführt. Es wurden sowohl Drähte mit



**Abbildung 6.4:** Es sind verschiedene untersuchte Formen des Querschnitts dargestellt. Für die Variation des Drahtquerschnitts werden Atome (rot) durch Vakuum (hellgrau) ersetzt.

verschiedenen Querschnittsformen als auch hohle Drähte, sogenannte Nanotubes, untersucht. Es wird die Abhängigkeit der elektronischen Struktur von der äußeren Form des Drahtes diskutiert. Im Fall von Natrium sollten die Resultate mittels Freier-Elektronen-Modelle erklärbar sein.

#### 6.1.4. Elementarzelle der Drahtgeometrie

Die Screened-KKR in ihrer ursprünglichen Form war aufgrund der Konstruktion der abgeschirmten Strukturkonstanten besonders für die Behandlung lang gestreckter Elementarzellen geeignet. Die Elementarzelle wurde in alle drei Raumrichtungen fortgesetzt. Im Fall von metallischen Schichtsystemen lag in zwei Richtungen eine kurze Periode des Systems vor. In der Richtung (i.a. die  $z$ -Richtung) senkrecht dazu war die Periode groß. Damit ergab sich eine lang gestreckte Elementarzelle (ZAHN 1998).

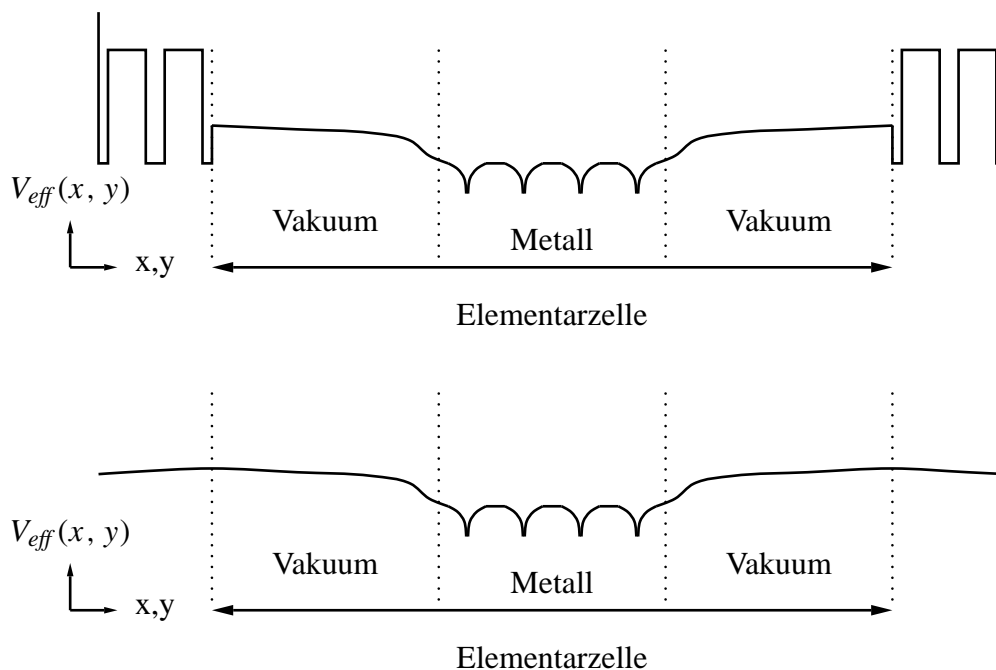
Die Elementarzelle für die hier betrachteten Drähte unterscheidet sich grundsätzlich von den obigen Elementarzellen (siehe Abbildung 6.3). Sie ist flach. In  $z$ -Richtung ist die Pe-



riode klein. In  $x$ - und  $y$ -Richtung soll das System nicht periodisch fortgesetzt werden. Es werden im Folgenden freistehende dünne metallische Drähte betrachtet. Die Elementarzelle enthält metallische Atome im Zentrum. Sie sind von allen Seiten von Vakuum eingeschlossen. Das Vakuum wird durch 'Atome' mit der Kernladung  $Z = 0$  simuliert. Testrechnungen für freistehende Filme ergaben, dass 4 Lagen Vakuum ausreichend sind (ZAHN 1998), um die elektronische Struktur in freien Oberflächen gut beschreiben zu können ((LANG 1991) und (ZELLER et al. 1992)). In dieser Arbeit wurde aus technischen Gründen<sup>3</sup> die Anzahl der Vakuumlagen nach allen vier Seiten auf zwei beschränkt.

### Fortsetzung der Elementarzelle in eine Dimension – freistehender Draht

Durch Fortsetzung einer solchen Elementarzelle in eine oder drei Dimensionen entstehen unterschiedliche Systeme. Setzt man sie in eine Richtung fort, entsteht ein freistehender Draht. Aufgrund der Konstruktion des Referenzsystems und der Beschränkung der Behandlung der GREENSchen Funktion auf einen endlichen Cluster<sup>4</sup> entsteht der in Abbildung 6.5 (oben) schematisch skizzierte Potentialverlauf in Ebenen senkrecht zur Vorzugsrichtung. Im Inne-









**Abbildung 6.5:** Potentialverlauf in einem System mit der Draht-Elementarzelle; oben: freistehender Draht; unten: Draht in Superzellegeometrie.

<sup>3</sup>Hier ist einerseits der extrem hohe numerische Aufwand für noch größere Systeme zu nennen. Andererseits wird aufgrund einer unvollkommenen Beschreibung des Vakuums in diesem Programm für sehr weit von der Oberfläche entfernte Vakuumpätze die Ladungsdichte unphysikalisch negativ. Dieser allerdings sehr kleine Fehler ( $|n(\mathbf{r})| < 10^{-5}$ ) verhindert eine selbstkonsistente Lösung des Problems mit mehr Vakuumlagen.

<sup>4</sup>Damit ist gleichzeitig eine Beschränkung auf eine endliche Anzahl an Atomen bzw. Lagen in  $x$ - und  $y$ -Richtung gegeben.











**Tabelle 6.1:** Valenzladungen in der Drahtgeometrie: für einen Natriumdraht mit 4 Atomen im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 2$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$\Sigma$
	0.000027	0.000025	0.000006	0.000058
	0.000533	0.000384	0.000071	0.000987
	0.002314	0.001569	0.000264	0.004148
	0.016721	0.008185	0.001542	0.026448
	0.082046	0.031938	0.005476	0.119460
	0.535366	0.168484	0.020455	0.724304

ren des Drahtes und im Bereich des Vakuums resultiert das effektive Potential  $V_{eff}$  aus der Kernladung und der Ladungsdichte der Elektronen. Die GREENSche Funktion des Referenzsystems wird in dieser Arbeit auf endlichen Clustern mit 55 Atomen im Ortsraum berechnet. Dies umfasst zwei weitere Lagen außerhalb des Vakuums. Das Referenzsystem besitzt auch an diesen Positionen abstoßende Muffin-Tin-Potentiale. Aufgrund des Abschneidens ist das Referenzsystem an beiden Seiten durch hohe Potentialwände eingeschlossen. Wegen des starken Abfalls der Wellenfunktion im Vakuum sollte dieser Artefakt der Rechnung jedoch keinen Einfluss auf die Ergebnisse für den freistehenden Draht haben. Werden genügend viele Vakuumlagen einbezogen, ist der Draht vom unphysikalischen Potentialgebirge des Referenzsystems entkoppelt.

Es wird ein Natriumdraht mit 4 beziehungsweise 16 Atomen im Querschnitt betrachtet. In den Tabellen 6.1 und 6.2 ist die Valenzladung pro Platz verzeichnet. Weitere Ergebnisse sind im Anhang (C) in Abschnitt (C.1.1) festgehalten. Die Elektronendichte an den äußersten Plätzen ist im selbstkonsistent berechneten System nahezu verschwunden (kleiner als  $5 * 10^{-3} e/\text{Platz}$ , siehe in Tabelle 6.1 und 6.2 grauer Bereich). Ein anderer Vergleich von Atomplätzen einer freien zweidimensionalen Kupfer-Oberfläche (Anhang (C) in Abschnitt (C.1.2): Cu(100)-Oberfläche Tabelle C.15, Cu(110)-Oberfläche Tabelle C.18, die Oberflächenrechnungen stammen von ZAHN (1998)) mit entsprechenden Atomplätzen der Oberfläche eines Kupferdrahtes zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Valenzladungen in beiden Geometrien. Für beide Systeme ergibt sich unter der Voraussetzung, dass die betrachteten Atomplätze des Drahtes weit genug von den Ecken entfernt liegen, eine vergleichbare Ladungsrelaxation an der Oberfläche (für eine ausführliche Diskussion siehe Anhang (C)). Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Ladungsrelaxation an der Drahtoberfläche gut beschrieben wird. Der Draht kann als freistehend betrachtet werden. Die Verwendung von minimal nur zwei Vakuumlagen an jeder Drahtseite ist gerechtfertigt.

**Tabelle 6.2:** Valenzladungen in der Drahtgeometrie: für einen Natriumdraht mit 16 Atomen im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000015	0.000018	0.000005	0.000001	0.000039
	0.000368	0.000287	0.000061	0.000007	0.000723
	0.001706	0.001286	0.000265	0.000033	0.003291
	0.001886	0.001534	0.000352	0.000043	0.003815
	0.014557	0.007722	0.001522	0.000206	0.024008
	0.070997	0.032159	0.005588	0.000634	0.109377
	0.091142	0.046376	0.008183	0.000769	0.0146470
	0.573507	0.135930	0.019630	0.001585	0.730652
	0.572765	0.249235	0.030200	0.002145	0.854346
	0.563394	0.398123	0.045483	0.002258	1.009257

Aus Tabelle 6.1 und 6.2 wird außerdem ersichtlich, dass die elektronische Struktur des Natriumdrahtes hauptsächlich durch s- und p-Elektronen bestimmt wird. Die Ladungsdichte der d-Elektronen ist um eine und die der f-Elektronen um zwei Größenordnungen kleiner. Die elektronische Struktur der Natriumdrähte sollte mit der eines quasieindimensionalen freien Elektronengases vergleichbar sein.

### Fortsetzung der Elementarzelle in drei Dimensionen – Draht in Superelementarzelle

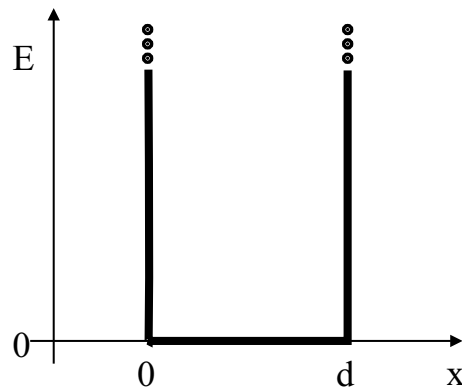
Wird die Elementarzelle in drei Dimensionen periodisch fortgesetzt, entsteht ein Drahtgitter. Es besteht aus dünnen Drähten derselben Dicke, die jeweils durch dünne Spalten (Vakuumbarrieren aus 4 Lagen) voneinander getrennt sind. Aufgrund des schnellen Abklingens der elektronischen Ladungsdichte mit wachsendem Abstand von der Oberfläche sollten die Drähte jedoch als gut voneinander entkoppelt betrachtet werden können. Der prinzipielle Potentialverlauf in einem solchen Drahtgitter entlang der  $x$ - bzw.  $y$ -Achse ist in Abbildung 6.5 (unten) skizziert.

Innerhalb dieser Arbeit wurden alle Drähte selbstkonsistent als freistehend berechnet. Einzig für die Berechnung der GREENSchen Funktion zur Leitwertberechnung muss ein

Drahtgitter als zugrunde liegendes System betrachtet werden (siehe Kapitel (7.3))

## 6.2. Modell freier Elektronen

Um die Ergebnisse für den Natriumdraht einfacher diskutieren zu können, soll in diesem Abschnitt die elektronische Struktur teilweise freier Elektronen in einem Potentialtopf erläutert werden. Um die quasieindimensionale Struktur des Drahtes widerzuspiegeln, wird ein Elektronengas in einer  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung endlich und in  $z$ -Richtung unendlichen Box eingeschlossen. Der Potentialtopf soll unendlich hohe Wände besitzen (siehe Abbildung 6.6). Die Elektronen können sich in  $z$ -Richtung frei bewegen.



**Abbildung 6.6:** Potentialverlauf für einen Draht im Modell freier Elektronen.

Es soll die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung (2.1)

$$\mathcal{H} |\Psi_\alpha\rangle = |\Psi_\alpha\rangle \epsilon_\alpha . \quad (6.1)$$

gelöst werden. Dieses sehr einfache quantenmechanische Problem ist in vielen Lehrbüchern zur Quantenmechanik in verschiedener Form aufgeführt (z.B. (FICK 1988)). Da der Drahtquerschnitt in den *ab initio* Berechnungen variiert wurde, sollen hier exemplarisch zwei Fälle aufgeführt werden: der Potentialtopf mit kreisrundem sowie mit quadratischem Querschnitt.

### 6.2.1. Zustandsdichte

Es ist bekannt, dass die Zustandsdichte für ein freies Elektronengas von der Dimension des Systems abhängt

$$\text{eindimensional: } n(\epsilon) \propto \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} , \quad (6.2)$$

$$\text{zweidimensional: } n(\epsilon) = \text{const} , \quad (6.3)$$

$$\text{dreidimensional: } n(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon} . \quad (6.4)$$

In  $z$ -Richtung des oben erläuterten Modellsystems findet man ein eindimensionales freies Elektronensystem. Die Zustandsdichte der quasieindimensionalen Drähte besitzt also für gewisse noch zu bestimmende Energien  $\epsilon_i$  Polstellen der Form  $1/\sqrt{\epsilon - \epsilon_i}$ . Die Lage dieser Polstellen ergibt sich als Lösung der radialen SCHRÖDINGER-Gleichung (6.6).

### 6.2.2. Zylindrische Box

Betrachtet man eine zylindrisch geformte und in  $z$ -Richtung unendlich lange Potentialbox, kann die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung in einen radialen und einen longitudinalen Anteil separiert werden. Die elektronischen Eigenfunktionen  $|\Psi_\alpha\rangle$  nehmen in Ortsdarstellung die Form

$$\Psi_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{e^{ik_z z}}{\sqrt{L}} \frac{e^{im\Phi}}{\sqrt{2\pi}} R_{m,n}(r) \quad (6.5)$$

an.  $k_z$  steht für die freie Bewegung in  $z$ -Richtung.  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  ist die Nebenquantenzahl der Abhängigkeit vom Azimutalwinkel  $\Phi$ .  $L$  bezeichnet eine Normalisierungslänge in  $z$ -Richtung.  $n$  ist die Hauptquantenzahl der radialen Eigenlösung  $R_{m,n}(r)$ . Diese besitzt  $(n - 1)$  Knoten. Die Lösung der radialen SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\mathcal{H}_r |R_{m,n}\rangle = |R_{m,n}\rangle \epsilon_{|m|,n} \quad (6.6)$$

führt zu den Eigenlösungen  $\epsilon_{|m|,n}$ . Offensichtlich setzt sich das Spektrum des Gesamtproblems aus dieser Lösung und der Lösung der freien Elektronenbewegung in  $z$ -Richtung zusammen

$$\epsilon_\alpha = \epsilon_{|m|,n} + k_z^2. \quad (6.7)$$

Somit ergibt sich ein Spektrum aus Minibändern mit dem jeweiligen Bandboden bei  $\epsilon_{|m|,n}$ <sup>5</sup>. Die Minibänder<sup>6</sup> verhalten sich proportional zu  $k_z^2$ .

### 6.2.3. Quadratische Box

Betrachtet man eine quadratisch geformte und in  $z$ -Richtung unendlich lange Potentialbox, kann die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung (6.1) in einen  $x$ - $y$ -Anteil und einen longitudinalen Anteil separiert werden. Die elektronischen Eigenfunktionen  $|\Psi_\alpha\rangle$  nehmen in Ortsdarstellung die Form

$$\Psi_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{e^{ik_z z}}{\sqrt{L}} u_{n_x}(x) u_{n_y}(y) \quad (6.8)$$

an. Die Eigenfunktionen  $u_{n_x}(x)$ ,  $u_{n_y}(y)$  und die dazugehörigen Eigenwerte  $\epsilon_{n_x, n_y}$  ergeben sich aus

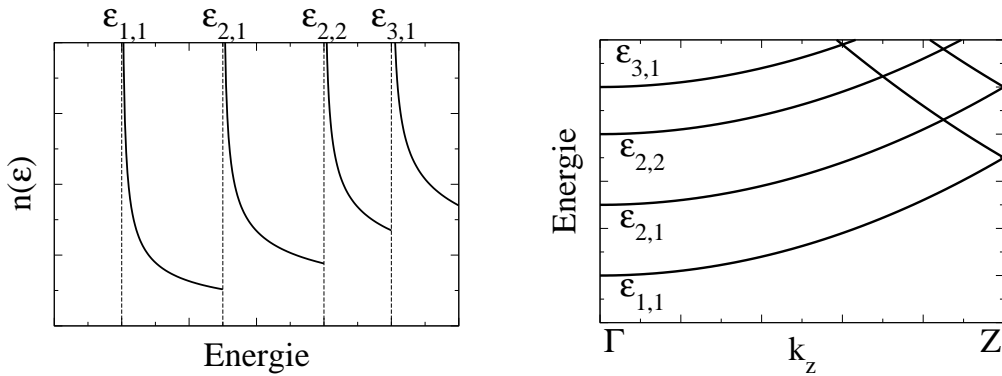
$$u_{n_a}(a) = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{n_a \pi a}{d}\right) \quad \text{mit } a = x, y, \quad (6.9)$$

$$\epsilon_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2}{d^2} (n_x^2 + n_y^2). \quad (6.10)$$

$n_a = 1, 2, 3, \dots$  ist die Hauptquantenzahl der Wellenfunktion  $u_{n_a}(a)$ . Diese besitzt  $(n_a - 1)$  Knoten in der Richtung  $a$ .  $d$  ist die Seitenlänge der quadratischen Box. Das Spektrum des gesamten Problems besteht wiederum aus einem kontinuierlichen Anteil ( $k_z^2$ ) und aus einem diskreten Anteil ( $\epsilon_{n_x, n_y}$ ). Betrachtet man die somit folgende Bandstruktur (siehe Abbildung 6.7), erkennt man, dass die resultierende Zustandsdichte gerade für die Energien  $\epsilon = \epsilon_{n_x, n_y}$  die entsprechenden Polstellen (siehe Abschnitt (6.3.2)) besitzt.

<sup>5</sup>Somit ergibt sich in einem gewissen Sinn ein diskreter Anteil im Minibandspektrum.

<sup>6</sup>Diese Bänder stellen in einem gewissen Sinn den kontinuierlichen Anteil im Minibandspektrum dar.



**Abbildung 6.7:** Zustandsdichte und Bandstruktur eines quasieindimensionalen Drahtes freier Elektronen.  $\epsilon_{1,1}, \dots, \epsilon_{3,1}$  bezeichnen die Eigenwerte zur Eigenlösung  $\Psi_{(n_x, n_y)} = u_{n_x}(x)u_{n_y}(y)$  am Punkt  $k_z = 0$  in der  $x$ - $y$ -Ebene.

**Tabelle 6.3:** Niedrigste Energieeigenwerte  $\epsilon_{n_x, n_y}$  und die dazugehörigen Quantenzahlen  $(n_x, n_y)$  für ein Modellsystem mit quadratischem Querschnitt.

$n_x$	$n_y$	$d^2/\pi^2 \epsilon_{n_x, n_y}$
1	1	2
1	2	5
2	1	5
2	2	8
1	3	10
3	1	10
2	3	13
3	2	13
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

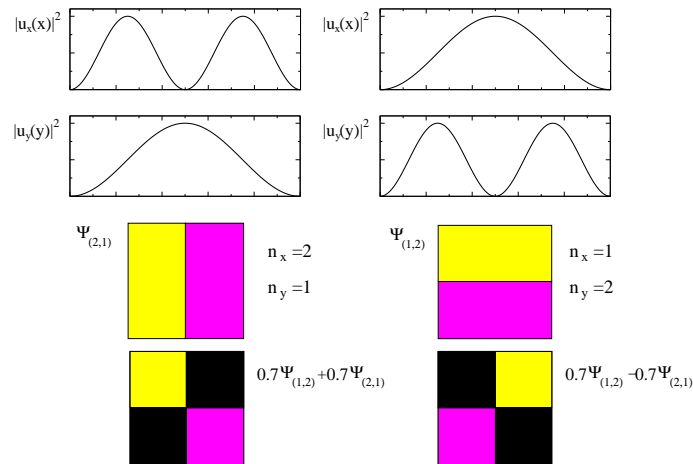
### Analyse der Eigenwerte und der zugehörigen Eigenfunktionen

Die Wellenfunktion in der  $x$ - $y$ -Ebene

$$\Psi_{(n_x, n_y)} = u_{n_x}(x)u_{n_y}(y) \quad (6.11)$$

setzt sich aus der Wellenfunktion in  $x$ - sowie in  $y$ -Richtung zusammen. Die energetische Reihenfolge der Eigenzustände wird durch den Faktor  $(n_x^2 + n_y^2)$  (siehe Gleichung (6.10)) bestimmt. In Tabelle 6.3 sind die Quantenzahlen der energetisch niedrigsten Eigenzustände eingetragen. Eigenzustände mit permutierten Quantenzahlen  $n_x, n_y$  sind energetisch entartet. Die Form der zugehörigen Eigenlösungen wird durch die Anzahl der Knoten in die entsprechende Richtung festgelegt. Die Anzahl der Knoten ist durch die Quantenzahl  $n_a$  mit  $(n_a - 1)$  bestimmt.

Als anschauliches Beispiel wird der Fall  $(n_x, n_y) = (1, 2)$  bzw.  $(n_x, n_y) = (2, 1)$  betrachtet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|u_{n_x}|^2$  und  $|u_{n_y}|^2$  für beide Fälle sind in der Abbildung 6.8 aufgetragen. Die Eigenlösungen  $\Psi_{(n_x=2, n_y=1)}$  bzw.  $\Psi_{(n_x=1, n_y=2)}$  besitzen ent-



**Abbildung 6.8:** Graphische Analyse der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der  $x$ - $y$ -Ebene eines Drahtes mit quadratischem Querschnitt am Beispiel für  $(n_x, n_y) = (2, 1)$  bzw.  $(n_x, n_y) = (1, 2)$ . In den oberen zwei Reihen sind die entsprechenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung dargestellt. Die sich ergebende Aufenthaltswahrscheinlichkeit für  $\Psi_{(n_x=2, n_y=1)}(x, y)$  bzw.  $\Psi_{(n_x=1, n_y=2)}(x, y)$  sind darunter dargestellt. Die Knotenlinie ist durch eine Linie gekennzeichnet. Wellenberg und -tal in der Eigenlösung sind hier durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. In der letzten Reihe sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zweier möglicher Linearkombinationen dargestellt. Farbige Gebiete entsprechen hier einer hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In den schwarzen Gebieten löschen sich Wellenberg und -tal gerade gegenseitig aus. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist 0.

sprechend einen bzw. keinen Knoten in die zwei verschiedenen Richtungen. Beide Eigenlösungen sind orthogonal und energetisch entartet. Für die spätere Diskussion ist es sinnvoll, mögliche Linearkombinationen beider Eigenlösungen zu betrachten

$$\tilde{\Psi}_{(1,2)} = \sqrt{\zeta} \Psi_{(1,2)} + \sqrt{1 - \zeta} \Psi_{(2,1)}, \quad (6.12)$$

$$\tilde{\Psi}_{(1,2)} = \sqrt{1 - \zeta} \Psi_{(1,2)} - \sqrt{\zeta} \Psi_{(2,1)}. \quad (6.13)$$

Diese Linearkombinationen sind per Konstruktion ebenfalls orthogonal. In Abbildung 6.8 sind zwei mögliche Linearkombinationen für  $\zeta = \frac{1}{2}$  graphisch dargestellt. Es wird erwartet, dass die in diesem Kapitel (6.2) diskutierte elektronische Struktur sich in den Resultaten für den Natriumdraht widerspiegelt.

### 6.3. Der Natriumdraht

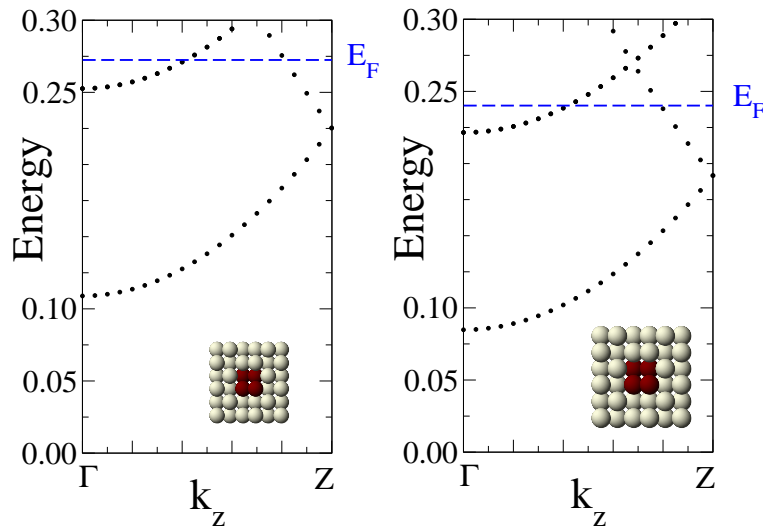
In diesem Abschnitt werden die Resultate der *ab initio* Berechnung der Grundzustandseigenschaften quasieindimensionaler Natriumdrähte vorgestellt. Das Potential wurde mit dem in Kapitel (3) beschriebenen Screened KKR-Verfahren selbstkonsistent gelöst. Das Potential wird als selbstkonsistent gelöst bezeichnet, wenn der über die Elementarzelle gemittelte

rms-Fehler kleiner als  $10^{-6}$  Ry ist. Für den Selbstkonsistenzprozess wurde eine Temperatur von  $T = 800K$  (siehe Abschnitt (2.6.1)) gewählt.

Der strukturelle Aufbau der Drähte wurde in Kapitel (6.1) beschrieben. Neben dem Einfluss der Gitterkonstanten wurde der Einfluss der Drahtdicke sowie des Drahtquerschnitts auf die elektronische Struktur untersucht. Die Struktur wird mit der Berechnung der Bandstruktur, der Zustandsdichte sowie der Form der Wellenfunktion bzw. der Ladungsverteilung abgebildet. Für die Berechnung der Zustandsdichte wurde die Temperatur auf  $T = 200K$  beziehungsweise  $T = 50K$  festgesetzt<sup>7</sup>. Damit ist die Dämpfung der Singularitäten in der Zustandsdichte gering.

### 6.3.1. Variation der Gitterkonstanten

Wie in Kapitel (6.1) gezeigt wurde, handelt es sich bei den untersuchten Systemen bezüglich des strukturellen Aufbaus um Modellsysteme. Deshalb wurde die Abhängigkeit der elektronischen Struktur von der Gitterkonstanten an einem Draht mit 4 Atomen pro Querschnitt untersucht. Da dieses System aus Elementarzellen zu 2 mal 2 Atomen besteht wird der Draht im Folgenden als  $2 \times 2$ -Draht bezeichnet. Die Gitterkonstante wurde von  $a_{fcc} = 9.2 a.u.$  bis  $a_{fcc} = 9.6 a.u.$  variiert. Ein Vergleich der Bandstruktur  $E(k_z)$  ist in Abbildung 6.9 dargestellt.



**Abbildung 6.9:** Bandstruktur  $\epsilon(k_z)$  [Ry] eines  $2 \times 2$ -Drahtes für die Gitterkonstanten  $a_{fcc} = 9.2 a.u.$  (links) und  $a_{fcc} = 9.6 a.u.$  (rechts). Auf Grund der Periodizität in  $z$ -Richtung werden im reduzierten Zonenschema die Werte für  $k_z > \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$  in den Bereich  $0 \leq k_z \leq \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$  gefaltet.  $E_F$  bezeichnet das FERMI-Niveau.

Die Bandstruktur zeigt eindeutig das Verhalten eines freien Elektronengases

$$\epsilon(k_z) \propto k_z^2 \quad (6.14)$$

<sup>7</sup>Das Potential selbst ist kaum temperaturabhängig (WILDBERGER 1997). Es kann also hierfür das selbstkonsistent berechnete Potential ( $T = 800K$ ) verwendet werden.



für eine freie Bewegung in  $z$ -Richtung. Es liegen drei Minibänder unterhalb des FERMI-Niveaus. Die energetisch höheren Zustände sind zweifach entartet. Die Anzahl der besetzten Zustände hängt direkt mit der Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle zusammen. Dies soll die folgende anschauliche, wenn auch sehr einfache, Diskussion zeigen. Die Elementarzelle enthält 4 Natriumatome und damit 4 nahezu freie Elektronen. Auf dem unteren Miniband befinden sich im Bereich  $0 \leq k_z < \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$  2 Elektronen<sup>8</sup>. Das zweite Band ist nur zu einem Drittel besetzt. Auf Grund der Entartung findet man hier  $\frac{4}{3}$  Elektronen. Die fehlenden  $\frac{2}{3}$  Elektronen befinden sich auf dem ersten Miniband für  $k_z \geq \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$ <sup>9</sup>, das ebenfalls nur zu einem Drittel besetzt ist.

Im Vergleich beider Bandstrukturen erkennt man, dass die Variation der Gitterkonstanten in den hier diskutierten Grenzen nur zu einer nahezu starren<sup>10</sup> Verschiebung der Bänder und der FERMI-Energie führt. Der Charakter der Bandstruktur in der Umgebung des FERMI-Niveaus bleibt erhalten. Alle physikalischen Eigenschaften, für die der relative Abstand der Bänder untereinander und zur FERMI-Energie entscheidend ist, werden durch eine Variation der Gitterkonstanten in den betrachteten Systemen nicht verändert.

### 6.3.2. Variation der Drahtdicke

Die Anzahl der Atome im Drahtquerschnitt wurde in Schritten von  $2 \times 2$ ,  $4 \times 4$ ,  $6 \times 6$ ,  $8 \times 8$ ,  $10 \times 10$  Atomen<sup>11</sup> variiert.

#### Bandstruktur

Vergleicht man die Bandstruktur zwischen dem  $2 \times 2$ - und dem  $4 \times 4$ -Draht (siehe Abbildung 6.10), erkennt man, dass das Freie-Elektronen-Verhalten  $E(k_z) \propto k_z^2$  für die  $z$ -Richtung erhalten bleibt. Für den  $4 \times 4$ -Draht sind entsprechend der Anzahl der freien Elektronen in der Elementarzelle mehr Bänder unterhalb des FERMI-Niveaus besetzt. Der Abstand der Minibänder hat sich verringert. Die FERMI-Energie hat sich gering erhöht. Dieser Anstieg ist wahrscheinlich auf die Zunahme der durchschnittlichen Koordination in dickeren Drähten zurückzuführen.

#### Zustandsdichte

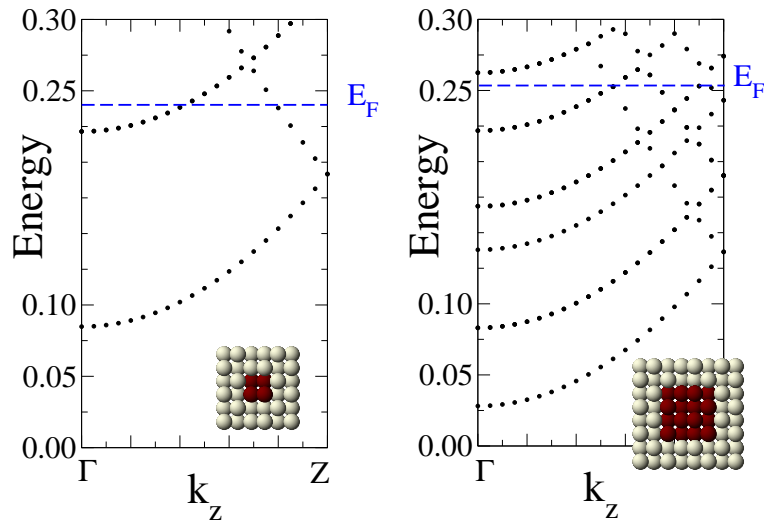
In Abbildung 6.11 wird die Zustandsdichte für verschiedene Drahtdicken verglichen. Betrachtet man die Zustandsdichte des  $2 \times 2$ -Drahtes, erkennt man die durch das Quantenconfinement verursachten  $1/\sqrt{\epsilon - \epsilon_i}$  Singularitäten (siehe auch Abschnitt (6.2.1)). Die Peaks sind auf Grund der verwendeten Temperatur ( $T = 200K$ ) entsprechend des Imaginärteils der Energie leicht verbreitert. Die energetische Lage des Maximums der Peaks entspricht der

<sup>8</sup>Da es sich hierbei um ein nicht magnetisches System handelt, sind Spin-up und Spin-down Elektronen energetisch entartet. Es gibt also je ein up und ein down Elektron auf jedem voll besetzten Band.

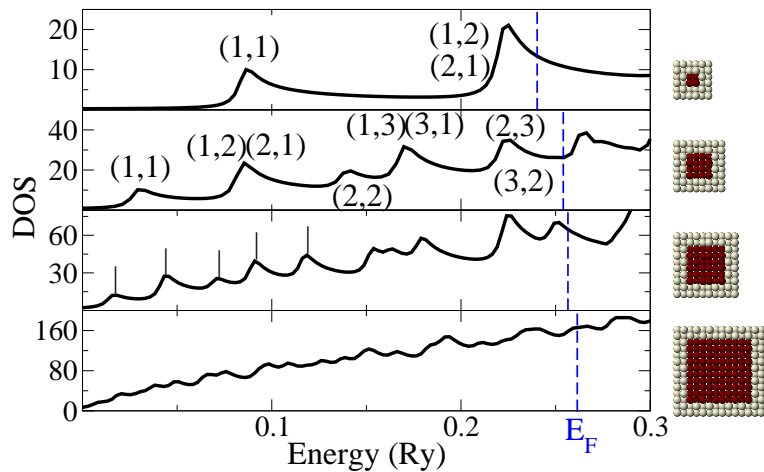
<sup>9</sup>Im reduzierten Zonenschema wird dieser Bereich auch im Bereich  $0 \leq k_z \leq \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$  abgebildet.

<sup>10</sup>Der Abstand der Minibänder verhält sich bezüglich der Dicke des Drahtes entsprechend Gleichung (6.10). Da aber die hier betrachteten Variationen der Gitterkonstante nur klein sind, ist die Verschiebung der Bänder gegeneinander gering.

<sup>11</sup> $4 \times 4$  steht für 4 mal 4 Atome in der Elementarzelle und so weiter.



**Abbildung 6.10:** Vergleich der Bandstruktur  $\epsilon(k_z)$  [Ry] eines  $2 \times 2$ - und eines  $4 \times 4$ -Natriumdrahtes.



**Abbildung 6.11:** Vergleich der Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] eines  $2 \times 2$ -,  $4 \times 4$ -,  $6 \times 6$ - und  $10 \times 10$ -Natriumdrahtes (von oben nach unten). Die Peaks sind mit den zum entsprechenden transversalen Eigenzustand gehörenden Quantenzahlen  $(n_x, n_y)$  bezeichnet.

Lage der Bandböden der Minibänder. Die Peaks wurden hier mit den Quantenzahlen  $(n_x, n_y)$  der korrespondierenden Eigenzustände  $\Psi_{(n_x, n_y)} = u_{n_x}(x)u_{n_y}(y)$  beschriftet. Wegen der zweifachen Entartung von  $\Psi_{(1,2)}$  und  $\Psi_{(2,1)}$  hat der entsprechende Peak in der Zustandsdichte die doppelte Höhe wie der zu  $\Psi_{(1,1)}$  korrespondierende. Erhöht man den Durchmesser  $d$  des Drahtes, erhöht sich gleichzeitig die Zahl der Eigenzustände. Es sind mehr Zustände besetzt. Für dicke Drähte ( $10 \times 10$ ) erkennt man den Übergang der Zustandsdichte zu einem dreidimensionalen freien Elektronengas:  $n(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$ .

### Analyse der Wellenfunktion

Um den freien Elektronen-Charakter der Elektronenstruktur in Natriumdrähten unter den genannten Voraussetzungen noch besser zeigen zu können, soll die Form der Wellenfunktion in der  $x$ - $y$ -Ebene beziehungsweise die entsprechende Aufenthaltswahrscheinlichkeit analysiert werden. Dazu wurde der Wert von  $[(C)_\mu(\mathbf{k}, \nu)]^2$  für jeden Platz  $\mu$  und jedes Band  $\nu$  in der Elementarzelle analysiert.  $(C)_\mu(\mathbf{k}, \nu)$  ergibt sich aus Gleichung (3.73) und

$$(C)_\mu(\mathbf{k}, \nu) = \sum_{L \leq L_{max}} (C_L)_\mu(\mathbf{k}, \nu). \quad (6.15)$$

In Abbildung 6.12 ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der sechs energetisch niedrigsten Zustände für  $k_z = 0$  in Abhängigkeit von der Drahtdicke graphisch veranschaulicht. Für jeden Draht wurde der Maximalwert der  $\left\{ [(C)_\mu(\mathbf{k}, \nu)]^2 \right\}_{Max}$  für alle Eigenzustände ermittelt. Dieser wurde mit der Farbe weiß codiert. Alle anderen Werte wurden auf einer linearen Grauskala zwischen 0 (schwarz) und  $\left\{ [(C)_\mu(\mathbf{k}, \nu)]^2 \right\}_{Max}$  skaliert. Weiterhin wurde der entsprechende Energiewert der einzelnen Zustände für  $k_z = 0$  eingetragen<sup>12</sup>. Er entspricht den Eigenwerten  $\epsilon_{n_x, n_y}$  aus Gleichung (6.10). Man erkennt, dass die Reihenfolge der Zustände von der Drahtdicke unabhängig ist.

Die Form der Aufenthaltswahrscheinlichkeit beziehungsweise der Wellenfunktion bleibt ebenfalls unabhängig von der Drahtdicke für jeden Zustand erhalten. Deshalb ist eine Zuordnung der einzelnen Zustände zu den entsprechenden Quantenzahlen  $(n_x, n_y)$  (wie auch vorher in Abbildung 6.11) sehr einfach möglich. Ein Vergleich mit dem Modell freier Elektronen (siehe Abschnitt (6.2.3)) zeigt die gute Übereinstimmung mit dem Natriumdraht. In Abbildung 6.12 werden die Eigenzustände eines solchen Modellsystems  $\Psi_{(n_x, n_y)}$  sowie im Fall der energetischen Entartung die Linearkombination für  $\zeta = \frac{1}{2}$  (nach den Gleichungen 6.12 und 6.13) grafisch dargestellt. Die Zustände (2, 1), (1, 2) bzw. (3, 2), (2, 3) sind nicht nur energetisch entartet, auch die Form der Wellenfunktion ist bis auf eine Drehung um  $\pi/2$  in der  $x$ - $y$ -Ebene gleich. Die Zustände (3, 1), (1, 3) sind ebenfalls energetisch entartet, allerdings ist die Form des Zustandes für beide Linearkombinationen verschieden. Deswegen wurden in diesem Fall beide Wellenfunktionen dargestellt. Für die dickeren Drähte  $8 \times 8$  bzw.  $10 \times 10$  weicht im Falle der Zustände (2, 1), (1, 2) bzw. (3, 2), (2, 3) die gefundene Linearkombination von  $\zeta = \frac{1}{2}$  ab. Der Wert für  $\zeta = \frac{1}{2}$  ergibt sich aus der Symmetrie der quadratisch konstruierten Drähte. Die Abweichungen ergeben sich aufgrund der Realstruktur der Drähte. Deswegen liegt der gefundene Zustand nicht mehr diagonal im quadratischen Querschnitt des Drahtes.

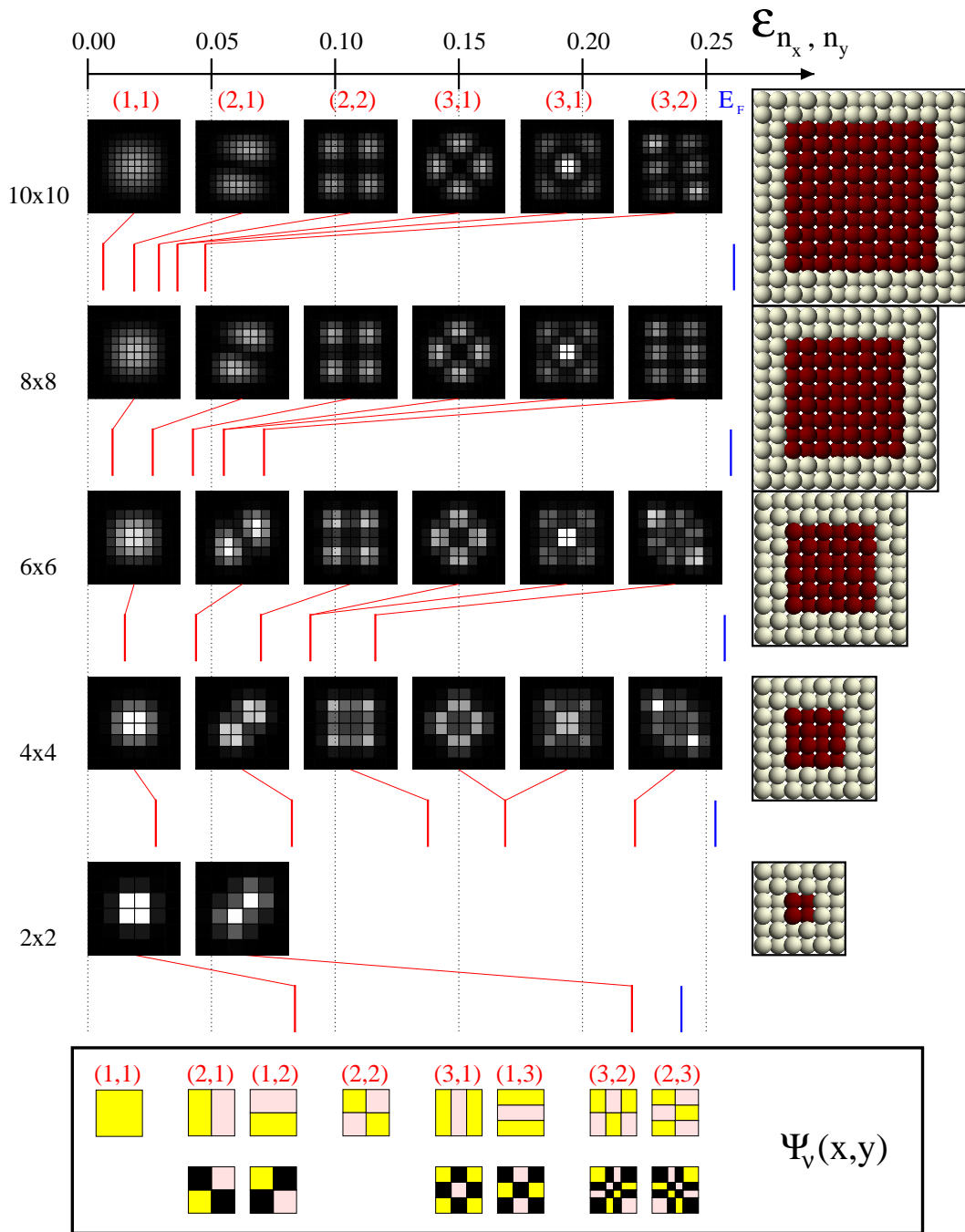
Wie Tabelle 6.4 belegt, skaliert der energetische Abstand

$$\Delta\epsilon_i := \epsilon_{i+1} - \epsilon_i \quad (6.16)$$

$$\Delta\epsilon_i = \frac{\pi^2}{d^2} \left[ \left( (n_x^{(i+1)})^2 + (n_y^{(i+1)})^2 \right) - \left( (n_x^{(i)})^2 + (n_y^{(i)})^2 \right) \right] \quad (6.17)$$

zwischen zwei Zuständen für dickere Drähte (grau unterlegt) nach Gleichung (6.10) indirekt proportional mit der Dicke  $d^2$  der Drähte. Für dünnere Drähte weicht die Energiedifferenz

<sup>12</sup>Dies entspricht dem Bandboden der einzelnen Minibänder.



**Abbildung 6.12:** Vergleich der Amplitude der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Natriumdrähte verschiedener Dicke ( $10 \times 10$ ,  $8 \times 8$ ,  $6 \times 6$ ,  $4 \times 4$  und  $2 \times 2$ ). Helle Regionen korrespondieren zu hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Die roten Linien repräsentieren die energetische Lage des Bandbodens der Minibänder. Die blauen Linien markieren die FERMI- Energie. Im unteren Teil sind zum Vergleich die Eigenzustände in einem quadratischen Potentialtopf (siehe auch Abschnitt (6.2.3) und Abbildung 6.8) und deren mögliche Linearkombinationen dargestellt.

**Tabelle 6.4:** Skalierte Energiedifferenz  $d^2\Delta\epsilon_i(a.u.)$  zwischen benachbarten Eigenzuständen für Drähte verschiedener Dicke.

Draht	$d^2\Delta\epsilon_i(a.u.)$ für $i =$				
	1	2	3	4	5
10x10	1.10	1.09	0.70	0.00	1.09
8x8	1.07	1.06	0.74	0.00	1.05
6x6	1.00	0.98	0.71	0.00	0.96
4x4	0.88	0.88	0.49	0.01	0.85
2x2	0.55				

zwischen zwei benachbarten Zuständen von diesem Verhalten ab. Da die Zustände auch außerhalb des Drahtes im Bereich des Vakuums eine endliche Amplitude der Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen (siehe Abbildung 6.12), zeigen sich hier Abweichungen von dem einfachen Modell der quadratischen Box mit unendlich hohen Potentialwänden.  $\Delta\epsilon_4$  ist die Energiedifferenz zwischen den energetisch entarteten Zuständen  $\tilde{\Psi}_{(1,3)}$  und  $\tilde{\Psi}_{(3,1)}$ . Im Fall dünnerer Drähte ( $4 \times 4$ ) wird die Entartung aufgehoben. Die Ursache ist ebenfalls in der Realstruktur der berechneten Drähte zu sehen.

Die elektronische Struktur eines Natriumdrahtes entspricht im Wesentlichen der freier Elektronen im quasieindimensionalen System.

### 6.3.3. Variation der Drahtquerschnittsform

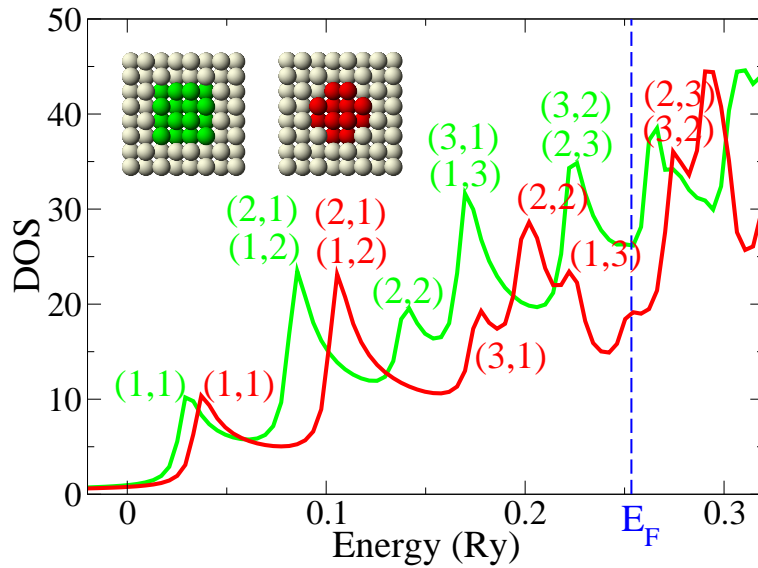
In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der elektronischen Struktur von der Form des Drahtquerschnitts diskutiert. Als Beispiel wurde der  $4 \times 4$  Draht gewählt. In der variierten Form wurden die Eckatome durch Vakuum ersetzt. Es entsteht ein abgerundeter Querschnitt.

#### Zustandsdichte

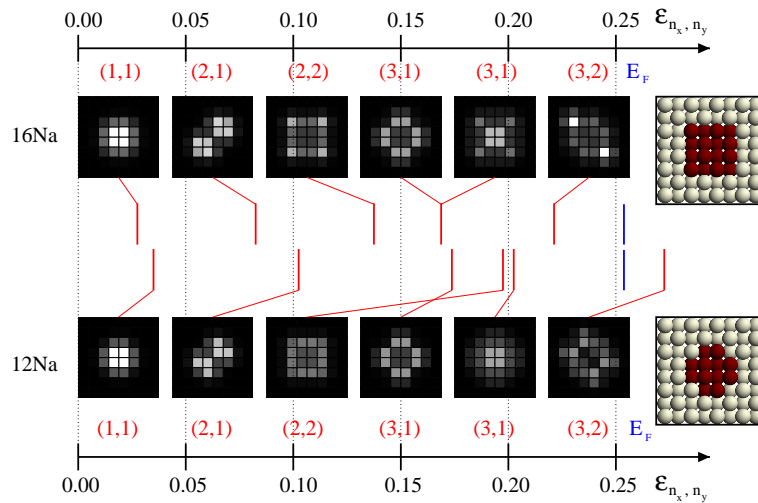
In Abbildung 6.13 wird die Zustandsdichte für beide Formen verglichen. Die Zustände sind wieder durch die entsprechenden Quantenzahlen ( $n_x, n_y$ ) bezeichnet. Im abgerundeten Fall liegen offensichtlich wegen der geringeren Anzahl an freien Elektronen weniger Zustände unter der FERMI-Energie. Der Abstand der Zustände ist entsprechend größer. Die Lage der FERMI-Energie ist nahezu unverändert. Vergleicht man die Lage der Peaks, haben sich allerdings die relativen Abstände der Zustände untereinander im Gegensatz zum Fall der Dickenvariation geändert.

#### Analyse der Wellenfunktion

Die Erklärung dafür findet man in der Analyse der Wellenfunktion (siehe Abbildung 6.14). Die generelle Form der Wellenfunktion bleibt erhalten. Qualitativ lassen sich die Resultate mittels Störungstheorie diskutieren. Der Draht mit den 12 Atomen soll als gestörtes  $4 \times 4$ -System aufgefasst werden. Die Ersetzung der Eckatome durch Vakuum sei die Störung. Wir betrachten zunächst alle Zustände mit einer geringen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den



**Abbildung 6.13:** Vergleich der Zustandsdichten  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] von  $4 \times 4$ -Drähten mit verschiedenen Querschnitten. Grün: eckiger Draht mit 16 Atomen; Rot: abgerundeter Draht mit 12 Atomen im Querschnitt.



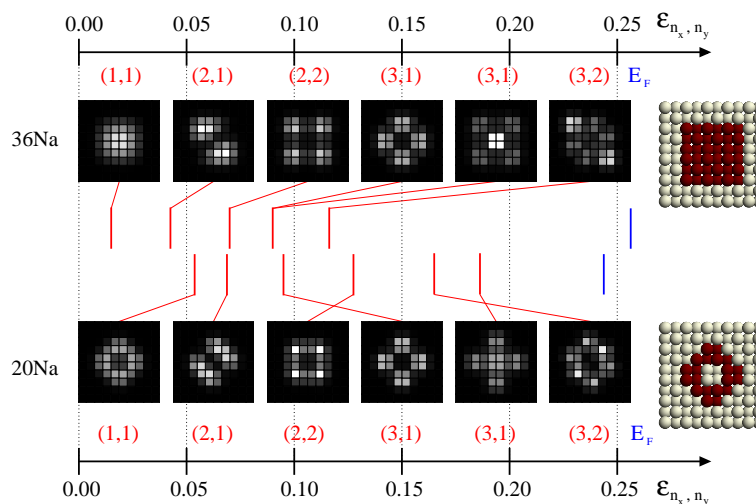
**Abbildung 6.14:** Vergleich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Zustände von  $4 \times 4$ -Drähten mit verschiedenen Querschnitten. Oben: eckiger Draht mit 16 Atomen; Unten: abgerundeter Draht mit 12 Atomen im Querschnitt. Helle Regionen korrespondieren zu hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Die roten Linien repräsentieren die energetische Lage des Bandbodens der Minibänder. Die blauen Linien markieren die FERMI- Energie.

Ecken des  $4 \times 4$ -Systems ((1, 1) sowie die erste Linearkombination von (3, 1)). Der Einfluss der Störung auf diese Zustände ist gering. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung bleibt unverändert. Der Zustand wird nur zu geringfügig höheren Energien verschoben. Betrachtet man hingegen Zustände mit einer hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Ecken ((2, 2) so-

wie die zweite Linearkombination von  $(3, 1)$ , ist der Einfluss der Störung groß. Derselbe Zustand im gestörten System hat eine deutlich geringere Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Eckplätzen, und er wird zu viel höheren Energien verschoben. Interessant ist der Fall der entarteten Zustände  $\tilde{\Psi}_{(1,3)}$  und  $\tilde{\Psi}_{(3,1)}$ . Auf Grund der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung der zwei Linearkombinationen wird die Entartung im gestörten System aufgehoben. Die Reaktion der vier diagonalen Zustände  $((2, 2), (3, 2))$  auf die Störung ist vergleichbar zu der zweiten Gruppe. Auch hier liegt eine große bis sehr große Aufenthaltswahrscheinlichkeit, wenn auch nur in zwei der vier Ecken, vor.

### Nanoröhre

Die gleiche Diskussion kann für den Fall von Nanoröhren (Nanotubes) geführt werden, obwohl hier wegen der höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zentrum der Effekt der Störung viel größer ist. Als ein Beispiel soll der Fall einer Röhre mit 20 Natriumatomen im Querschnitt diskutiert werden. Ein Vergleich der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Eigenzustände mit dem  $6 \times 6$ -Draht ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Offensichtlich



**Abbildung 6.15:** Vergleich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Zustände zwischen einem  $6 \times 6$ -Draht und einer daraus hervorgegangenen Nanoröhre mit 20 Atomen im Querschnitt. Oben: eckiger Draht mit 36 Atomen; Unten: abgerundete Nanoröhre mit 20 Atomen im Querschnitt. Helle Regionen korrespondieren zu hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Die roten Linien repräsentieren die energetische Lage der Minibänder. Die blauen Linien markieren die FERMI-Energie.

ändert sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung stärker als im Fall des Drahtes mit den gestörten Eckplätzen. Dies liegt an der zusätzlichen Störung im Zentrum. Der Zustand  $(3, 1)$  ist der einzige, der relativ gut in die Form der Nanoröhre passt. Deswegen ist der Einfluss der Störung auf diesen Eigenzustand gering. Alle anderen Zustände unterliegen einer starken Energieverschiebung sowie einer Verformung der Ladungsverteilung.

Die Form des Drahtquerschnitts hat einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur, da die energetische Lage der Bänder sowie die Ladungsverteilung eines Zustandes selbst

direkt von der Form des Querschnitts abhängen.

## 6.4. Der Kupferdraht

Die Elektronenstruktur von Kupfer ist durch die Präsenz von d-Elektronen gekennzeichnet. Das Studium von Kupferdrähten gibt die Möglichkeit, die in Kapitel (6.3) beschriebene elektronische Struktur eines nahezu freien Elektronengases in Natriumdrähten mit der komplizierteren elektronischen Struktur in Kupferdrähten zu vergleichen. Es wurde die Dickenabhängigkeit der Bandstruktur, der Zustandsdichte und der Amplitude der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für verschiedene ausgewählte Eigenzustände untersucht. Außerdem sollen die Oberflächeneigenschaften der Drähte mit der freier ebener Oberflächen (ZAHN 1998) verglichen werden.

### 6.4.1. Bandstruktur und Zustandsdichte

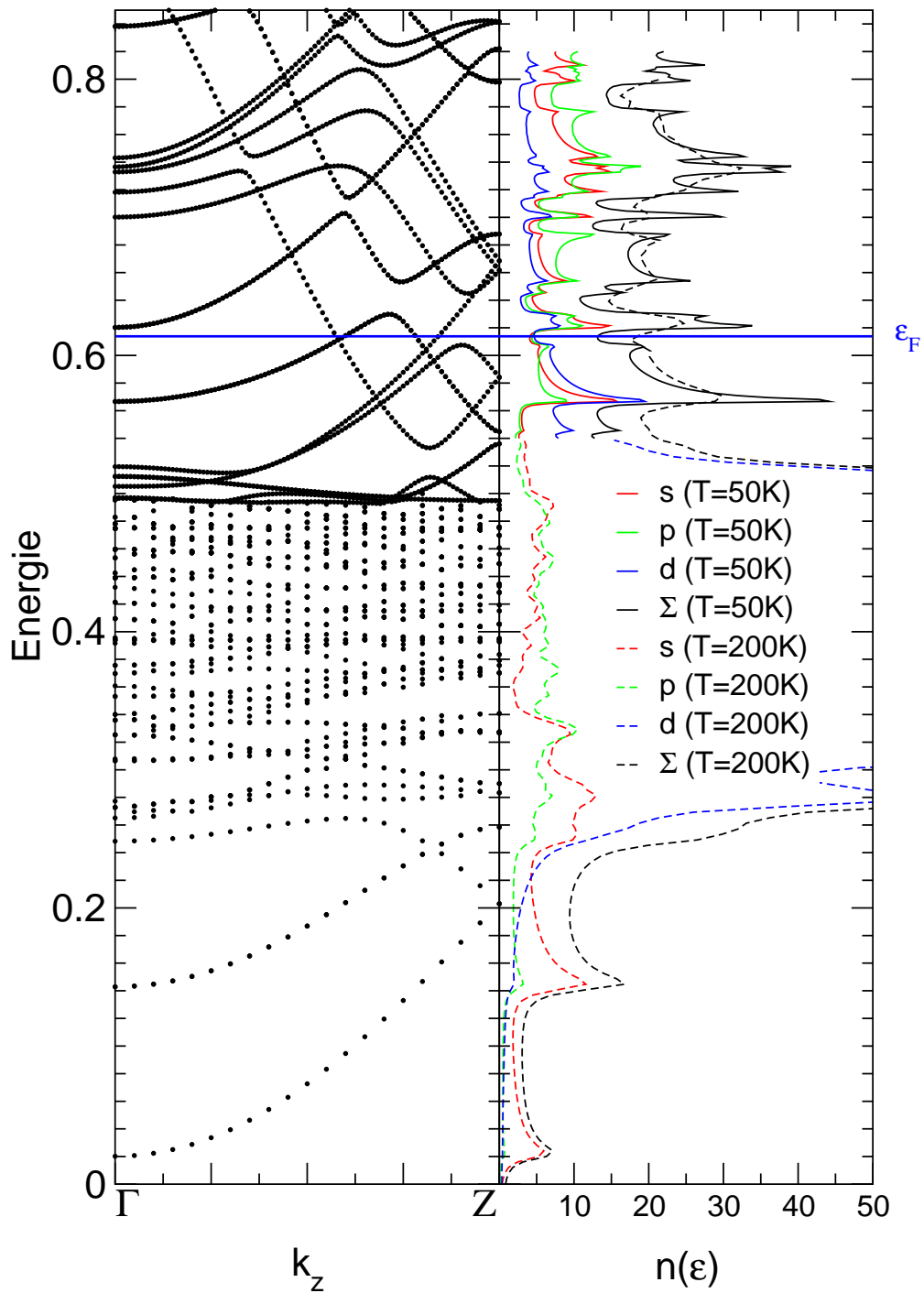
In Abbildung 6.16 ist die Bandstruktur  $\epsilon(k_z)$  und die Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  eines  $4 \times 4$ -Kupferdrahtes mit quadratischem Querschnitt aufgetragen. Das zugehörige Potential wurde mit  $l_{max} = 2$  und  $T = 800 K$  für ein Referenzcluster mit 55 Atomen bestimmt. Die Bandstruktur setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Die Minibänder 1...80 wurden mit 21  $k$ -Punkten auf der Linie  $\Gamma - Z$  berechnet. Ab dem 81. Band wurden 101  $k$ -Punkten auf der Linie  $\Gamma - Z$  verwendet. Die zugehörige Zustandsdichte wurde ebenfalls aus zwei Teilrechnungen zusammengesetzt. Die drehmomentaufgelöste Zustandsdichte wurde bis zur Energie  $\epsilon = 0.54 Ry$  für die Temperatur  $T = 200 K$  mit 60  $k$ -Punkten auf  $\Gamma - Z$  berechnet. Für höhere Energien sind die Ergebnisse für  $T = 50 K$  und 500  $k$ -Punkten auf  $\Gamma - Z$  dargestellt. Außerdem werden die totalen Zustandsdichten für  $T = 50 K$  und  $T = 200 K$  in Abbildung 6.16 verglichen.

Betrachtet man zuerst den niedrigen Energiebereich unterhalb  $\epsilon = 0.2 Ry$ , fällt die schon bekannte Struktur eines freien Elektronengases in einer Dimension auf. Die Minibänder gehorchen der Beziehung  $\epsilon(k_z) \propto k_z^2$ . Die Zustandsdichte zeigt  $1/\sqrt{\epsilon - \epsilon_i}$ -Peaks, deren Maxima bei den Bandböden der Minibänder liegen. Die elektronische Struktur wird in diesem Energiebereich hauptsächlich durch s-Elektronen geprägt. Diese Elektronen können als nahezu freies Elektronengas betrachtet werden.

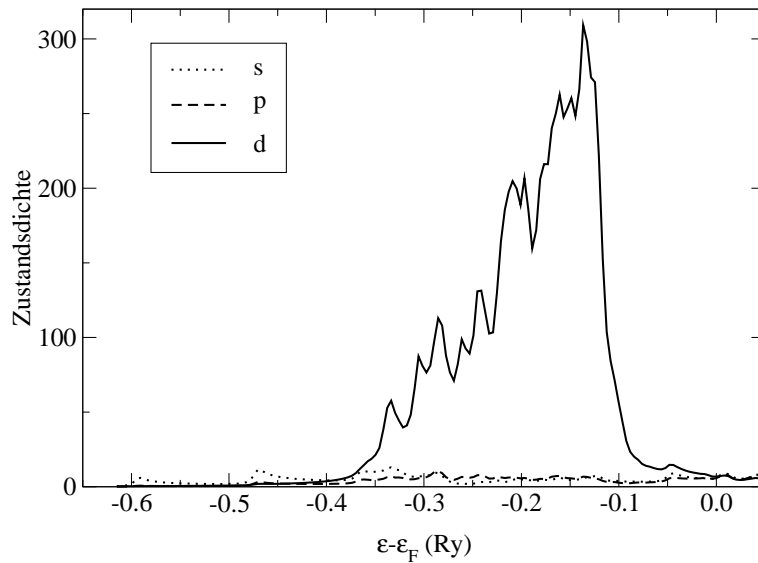
Oberhalb  $\epsilon = 0.2 Ry$  steigt der Anteil der d-Elektronen stark an. Die s-Bänder werden durch Hybridisierung mit d-Elektronen stark abgeflacht (siehe 2. Miniband Abb. 6.16 für  $\epsilon > 0.2 Ry$ ), der freie Elektronencharakter geht verloren. Oberhalb der Energie  $\epsilon = 0.25 Ry$  wird die elektronische Struktur durch die d-Elektronen dominiert. Da d-Elektronen stärker lokalisiert sind als s-Elektronen, ist das bisher diskutierte Quantenconfinement in der  $x$ - $y$ -Ebene überdeckt (siehe Abbildung 6.17). Die  $1/\sqrt{\epsilon - \epsilon_i}$ -Peaks sind nicht mehr sichtbar. Eine einfache Interpretation der Resultate im Sinne von freien Elektronen wie in Kapitel (6.2) ist in diesem Energiebereich nicht möglich.

Oberhalb  $\epsilon \approx 0.52 Ry$  sinkt der Anteil der d-Elektronen rapide. Die elektronische Struktur ist im Energiebereich bis  $\epsilon = 0.8 Ry$  jedoch deutlich komplexer als im niedrigen Energiebereich. Die Zustandsdichte ist durch eine starke Strukturierung aufgrund von VAN-HOVE-Singularitäten geprägt. Wegen der starken Strukturierung wurde in diesem Energiebereich





**Abbildung 6.16:** Bandstruktur  $\epsilon(k_z)$  [Ry] und Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] eines  $4 \times 4$ -Kupferdrahtes. Parameter:  $a_{fcc} = 6.76 a.u.$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 Ry$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 2$ , 16 Energiepunkte; Zustandsdichte gestrichelte Linie:  $T = 200 K$ ,  $N_{\Gamma Z} = 60$ , durchgezogene Linie:  $T = 50 K$ ,  $N_{\Gamma Z} = 500$ ; Bandstruktur bis  $\epsilon = 0.49 Ry$ :  $N_{\Gamma Z} = 21$ , über  $\epsilon = 0.49 Ry$ :  $N_{\Gamma Z} = 101$ .



**Abbildung 6.17:** Drehmomentaufgelöste Zustandsdichte eines  $4 \times 4$ -Kupferdrahtes.

eine Temperatur von  $T = 50 \text{ K}$  verwendet. Vergleicht man die Resultate zu  $T = 200 \text{ K}$ , sieht man, dass für diese Temperatur ein großer Teil der Singularitäten gedämpft ist<sup>13</sup>. Die Bandstruktur weicht leicht von der freien Elektronen ab. Dieses Verhalten ist durch eine starke Hybridisierung von s-p- und d-Elektronen erklärbar. Damit sind die Quanteneffekte aufgrund der Endlichkeit des Systems in  $x$ - und  $y$ - Richtung auch um die FERMI-Energie nicht durch ein freies Elektronengas beschreibbar.

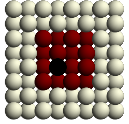
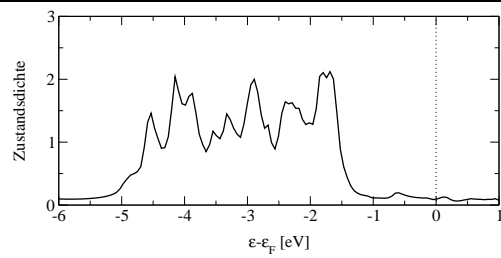
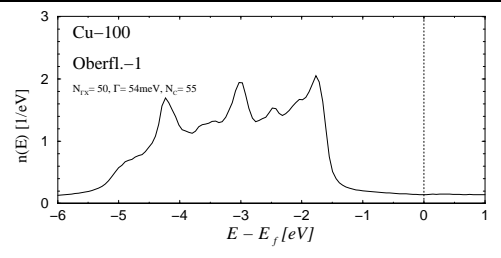
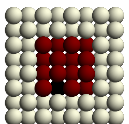
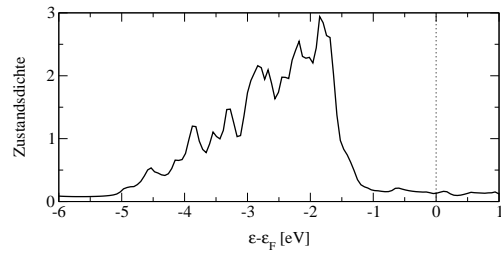
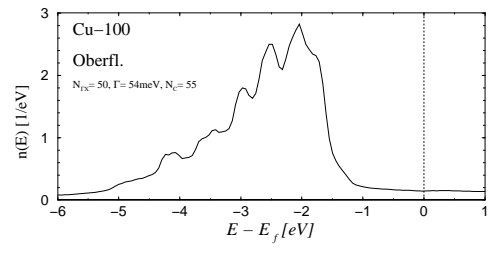
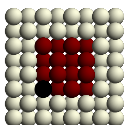
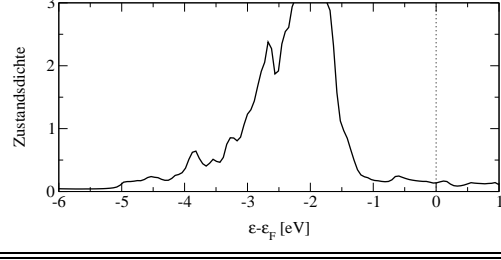
### 6.4.2. Lokale Zustandsdichte

Es sollen jetzt die lokalen Zustandsdichten an Atom- und Vakuumpätzen für ein  $4 \times 4$ -System betrachtet werden. In Tabelle 6.5 ist die lokale Zustandsdichte für die aus Symmetriegründen drei unterschiedlichen Atome dieses Systems mit den Zustandsdichten einer zweidimensionalen freien Cu(100)-Oberfläche (ZAHN 1998) verglichen. Beschränkt man sich auf die erste Koordinationssphäre, findet man für die ersten beiden Atome in Tabelle 6.5 vergleichbare Atomplätze in der zweidimensionalen Oberfläche. Die vier Zentralatome im  $4 \times 4$ -Draht besitzen die Koordinationszahl 12 und entsprechen somit in erster Näherung einem Atomplatz direkt unter der Oberfläche (Oberfl.-1). Die 8 Atome auf den Seitenflächen des Drahtes haben dagegen nur noch 8 nächste Nachbarn. Sie entsprechen einem Atomplatz direkt an der Oberfläche. Die Koordinationszahlen für Draht und Oberfläche sind in den beiden Fällen gleich. Unterschiede ergeben sich erst für die nächste Koordinationssphäre. Für die Eckatome findet man keine entsprechende Konfiguration auf der zweidimensionalen Oberfläche. Die Koordinationszahl ist 5.

Die geringere Koordination gegenüber dem Volumensystem führt zu einer geringeren Hybridisierung. Die d-Bänder sind schmaler. Die abnehmende Breite der d-Bänder ist in der Reihenfolge Zentrum – Seitenflächen – Ecken zu erkennen. Der Vergleich zwischen Draht

<sup>13</sup>Dies liegt am imaginären Anteil der Energie (Abschnitt (2.6.1)), der zu einer temperaturabhängigen Verbreiterung aller Strukturen in der Zustandsdichte führt.

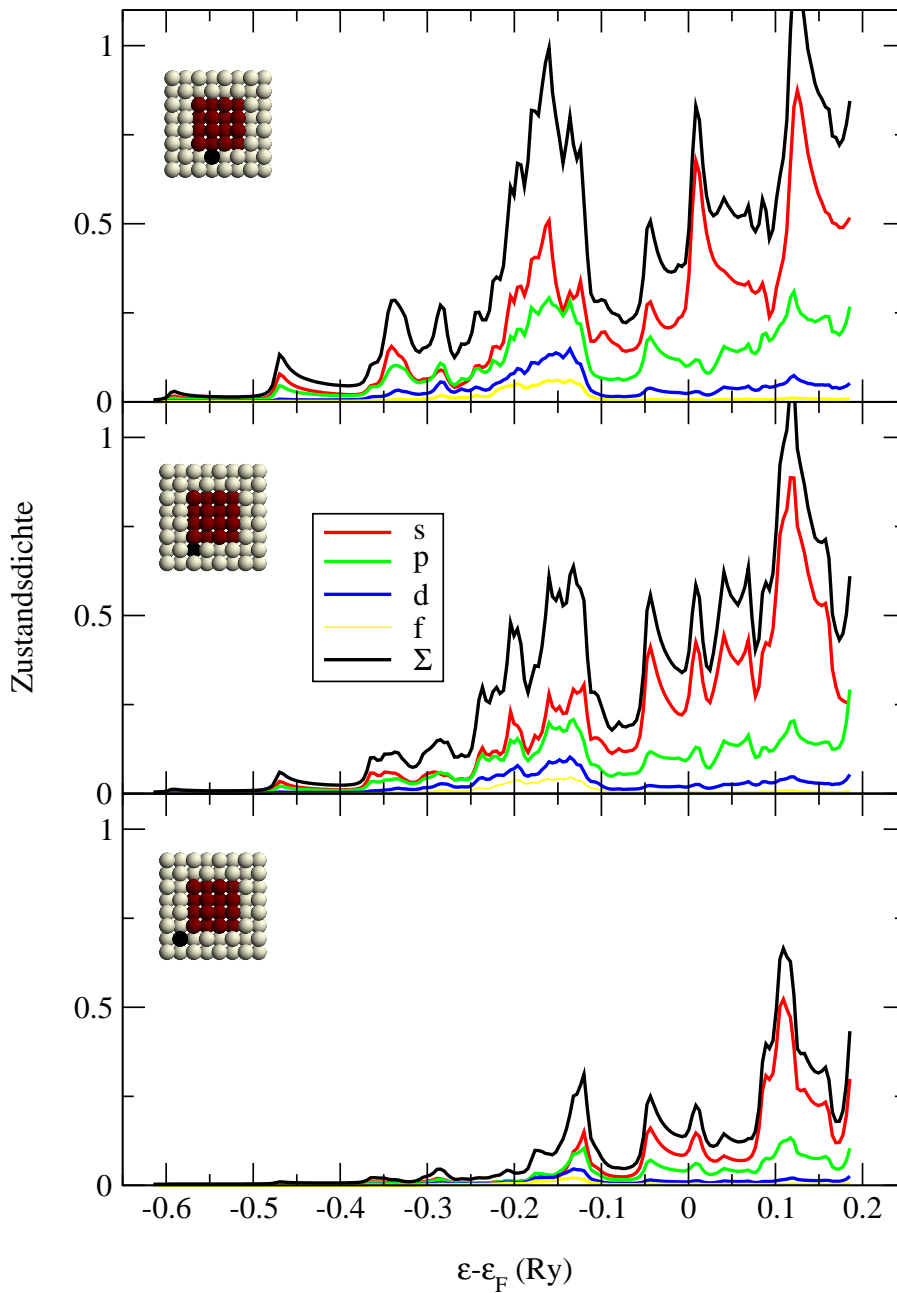
**Tabelle 6.5:** Atomposition (AP), Koordinationszahl (KZ) und Vergleich der lokalen Zustandsdichten von freistehendem  $4 \times 4$ -Draht (diese Arbeit) und freier Cu(100)-Oberfläche (ZAHN 1998).

AP	KZ	Draht	Oberfläche
	12		
	8		
	5		

und Oberfläche zeigt die gute Übereinstimmung der elektronischen Struktur an der Oberfläche beider Systeme. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Oberfläche des Drahtes mit 2 Vakuumlagen in alle Richtungen gut beschrieben wird. Die stärkere Struktur der Zustandsdichte im Fall des Drahtes ist einerseits auf die niedrigere Temperatur<sup>14</sup> und andererseits auf die Quantensize-Effekte aufgrund des endlichen Querschnitts zurückzuführen. Ähnliche Ergebnisse werden für dickere Drähte sowie Drähte mit einem anderen Querschnitt im Vergleich mit einer Cu(110)-Oberfläche gefunden (siehe Anhang (C.2)).

Es sollen die drei aus Symmetriegründen verschiedenen Vakuumpätze direkt an der Oberfläche des Drahtes betrachtet werden. In Abbildung 6.18 sind die entsprechenden lokalen Zustandsdichten aufgetragen. Die Zustandsdichte der sp-Elektronen ist hier deutlich größer als die der d- und f-Elektronen. Dies ist ein großer Unterschied zu den Metallplätzen. Die Ursache ist in der stärkeren Lokalisierung der Elektronen mit steigender Drehimpulsquantenzahl zu suchen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser Elektronen ist deutlich stärker auf die Metallplätze beschränkt.

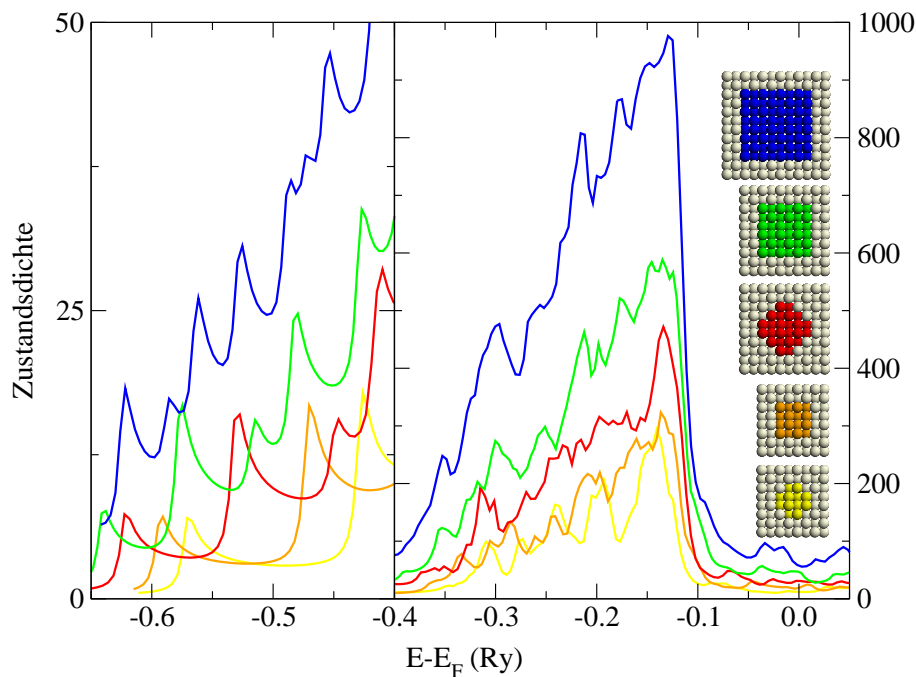
<sup>14</sup>Die Zustandsdichte der zweidimensionalen Oberfläche wurde für  $T = 800 \text{ K}$ , die des Drahtes für  $T = 200 \text{ K}$  berechnet.



**Abbildung 6.18:** Drehmomentaufgelöste lokale Zustandsdichte an den Vakuumplätzen direkt an der Drahtoberfläche eines  $4 \times 4$ -Kupferdrahtes.

### 6.4.3. Dickenvariation

Im Folgenden soll der Einfluss der Dicke auf die elektronische Struktur der Kupferdrähte ähnlich wie in Abschnitt (6.3.2) diskutiert werden. In der Abbildung 6.19 sind die Zustandsdichten für verschieden dicke Drähte aufgetragen. Außerdem wurde die Form des Querschnitts variiert. Auch dies kann als Variation der effektiven Dicke aufgefaßt werden. Betrachtet man als erstes die d-Bänder (Abbildung 6.19, rechts), erkennt man die Zunahme der



**Abbildung 6.19:** Vergleich der Zustandsdichten  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] für Kupferdrähte verschiedener effektiver Dicke. Es wurde neben dem Durchmesser auch die Form des Querschnitts variiert. Der niedrigere und höhere Energiebereich sind unterschiedlich skaliert.








Bandbreite mit zunehmender Drahtdicke. Die Ursache ist in der Abnahme des Anteils an Oberflächenatomen in Bezug auf die Gesamtanzahl der Atome im Draht zu suchen. Dies führt zu einer größeren effektiven Koordination mit zunehmender Drahtdicke (siehe Tabelle 6.6). Die Zunahme der Koordination führt zu einer schwächeren Hybridisierung und somit zu einer größeren Bandbreite.

Der untere Energiebereich wird durch s-Elektronen dominiert (Abbildung 6.19, links). Aus diesem Grund ist wie im Fall des Natriumdrahtes eine einfache Interpretation im Modell freier Elektronen möglich. Mit zunehmender Drahtdicke verschieben sich die Peaks zu niedrigeren Energien. Die Dichte der  $1/\sqrt{\epsilon - \epsilon_i}$ -Peaks steigt. Reihenfolge und Höhe der Peaks bleiben bei einer Dickenvariation erhalten. Variiert man die Form des Drahtquerschnitts, verschieben sich die Peaks relativ zueinander.

#### 6.4.4. Vergleich: Kupfer- und Natriumdraht

Kupfer- und Natriumdrähte sollten aufgrund des freien Charakters der elektronischen Struktur in den energetischen Bereichen, die durch s- und p-Elektronen bestimmt sind, vergleichbare elektronische Grundzustandseigenschaften besitzen.

**Tabelle 6.6:** Effektive Koordinationszahl (eff. KZ) für Drähte verschiedener Dicke bezüglich der ersten Koordinationssphäre. Die effektive Koordination ergibt sich aus  $\text{eff. KZ} = \frac{\sum_i \mathcal{N}_{KoA}^i \text{KZ}^i}{\mathcal{N}_A}$ .  $\mathcal{N}_{KoA}$  ist die Anzahl einer Art von Atomen mit KZ nächsten Nachbarn.  $\mathcal{N}_A$  ist die Gesamtanzahl der Atome in der Elementarzelle.  $AP$  bezeichnet die Atomposition.

$AP$		KZ	Anzahl der Atome		
					
innerer Platz		12	4	16	36
Oberflächenplatz		8	8	16	24
Eckplatz		5	4	4	4
		eff. KZ	8.25	9.44	10.06

### Zustandsdichte

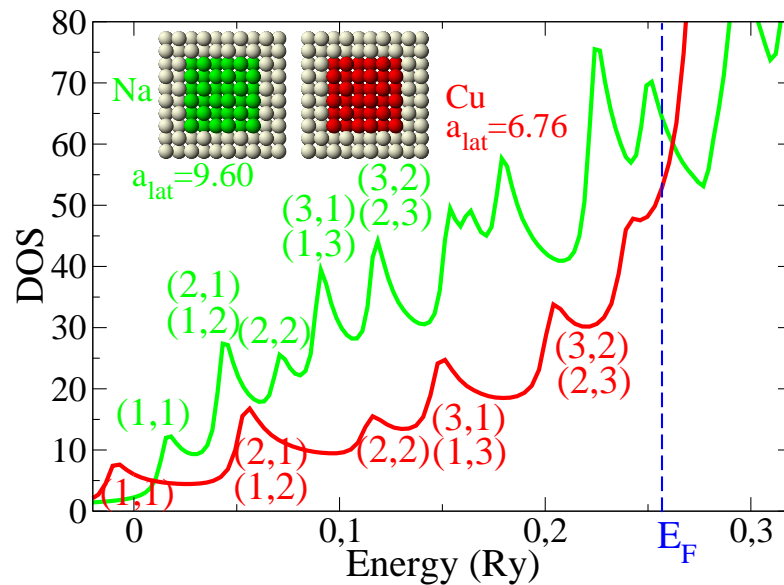
Es soll zunächst die Zustandsdichte von Kupfer- und Natriumdrähten betrachtet werden. Die elektronische Struktur nahezu freier Elektronen im niedrigen Energiebereich von Kupferdrähten führt zu einer vergleichbaren Struktur der Zustandsdichte in diesem Bereich (siehe Abbildung 6.20). Die Peaks sind in Abb. 6.20 wieder durch die Quantenzahlen  $(n_x, n_y)$  der entsprechenden Zustände des Modells freier Elektronen gekennzeichnet. Die Reihenfolge der Peaks ist für beide Drähte gleich.

Kupfer- und Natriumdrähte unterscheiden sich aber zum Einen in der Gitterkonstanten und zum Anderen in der Anzahl der sp-Elektronen pro Energiebereich. Die unterschiedliche Gitterkonstante führt zu einem effektiv dickeren Natriumdraht. Die Differenz zwischen den einzelnen Zuständen ist durch die Gleichung (6.16) gegeben. Sie skaliert mit dem Quadrat der Dicke  $d^2$  des Drahtes. Das Verhältnis  $\mathcal{V}$  der Energiedifferenzen zwischen den Peaks in Kupfer und Natrium kann wie folgt aus den Gitterkonstanten abgeschätzt werden

$$\mathcal{V} \simeq \frac{(9.6)^2}{(6.76)^2} \approx 2.$$

Zieht man dies mit in Betracht stimmen die Energiedifferenzen für beide Drähte gut überein (zum Vergleich siehe auch die energetische Lage der Minibänder für  $k_z = 0$  in Abb. 6.21).

Die Höhendifferenz zwischen den Peaks im Cu-Draht und im Na-Draht kann durch die selbe Abschätzung verstanden werden. Da die gleiche Anzahl an sp-Elektronen im Kupferdraht auf einen um den Faktor zwei größeren Energiebereich (im Vergleich zum Natriumdraht) aufgeteilt sind, reduziert sich entsprechend die Höhe der Peaks. Dies stimmt gut mit den in Abb. 6.20 erkennbaren Unterschieden überein. Die energetische Lage und Höhe des zum Zustand  $\Psi_{(3,2)}$  gehörenden Peaks in der Zustandsdichte ist außerdem schon stark durch



**Abbildung 6.20:** Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] eines  $6 \times 6$ -Cu-Drahtes (36 Atome im Querschnitt) im Vergleich mit einem  $6 \times 6$ -Na-Draht (36 Atome im Querschnitt).  $E_F$  bezeichnet nur die FERMI-Energie des Natriumdrahtes. Die FERMI-Energie des Kupferdrahtes ist  $E_F = 0.631$  Ry.

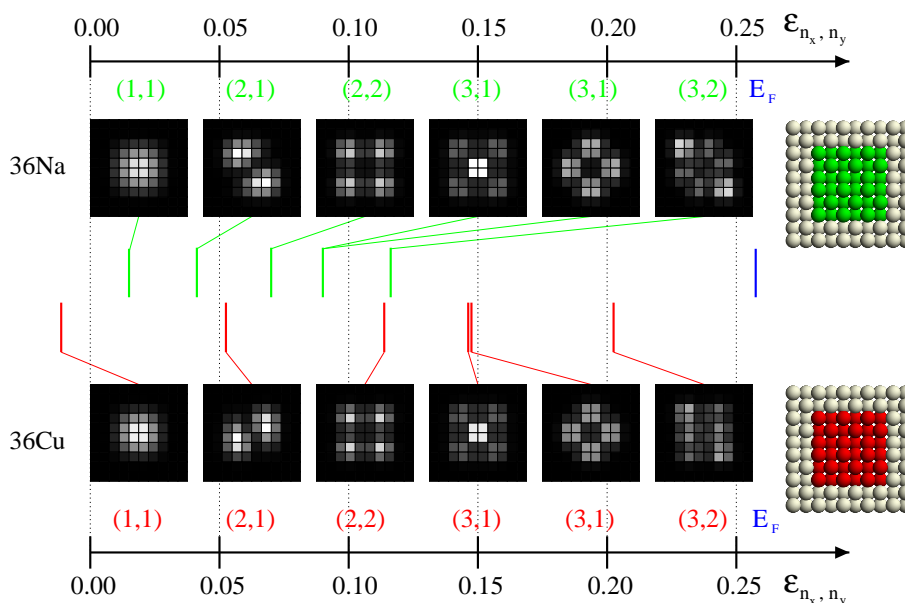
die Präsenz der d-Elektronen beeinflusst. Die Übereinstimmungen in der Zustandsdichte gehen an dieser Grenze verloren.

### Wellenfunktionsanalyse

In Abbildung 6.21 werden die Amplituden der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der sechs niedrigsten Eigenzustände für den Kupferdraht und Natriumdraht verglichen. Die Form der Zustände im Kupfer- und Natriumdraht stimmt sehr gut überein. Größere Differenzen ergeben sich (wie schon in Abschnitt (6.4.4) diskutiert) für die energetische Lage der Zustände bei  $k_z = 0$ . Die energetische Entartung der Zustände  $\tilde{\Psi}_{(1,3)}$  und  $\bar{\Psi}_{(1,3)}$  ist für Kupfer aufgehoben. Dies ist auf die Realstruktur des Potentials in dieser Rechnung<sup>15</sup> und auf das Abweichen vom freien Elektronencharakter wegen der energetischen Nähe zu den d-Bändern zurückzuführen.

Der Vergleich zwischen dem Edelmetall Kupfer und dem einfachen Metall Natrium zeigt die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen diesen beiden Metalldrähten. Die Quanteneffekte aufgrund der Endlichkeit der betrachteten Strukturen in der  $x$ - $y$ -Ebene sind im Fall von Kupfer an der FERMI-Energie durch die Anwesenheit der d-Elektronen verborgen. Im niedrigen Energiebereich sind die Quanteneffekte in Kupfer und Natrium vergleichbar.

<sup>15</sup>Die Form des Potentials am Rand des Drahtes weicht aufgrund der atomaren Struktur von der ideal glatten Oberfläche des Potentialtopfs im Modell freier Elektronen ab.



**Abbildung 6.21:** Lokale Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines  $6 \times 6$ -Cu-Drahtes (36 Atome im Querschnitt) im Vergleich mit einem  $6 \times 6$ -Na-Draht (36 Atome im Querschnitt). Die roten Linien repräsentieren die Minibandböden. Die blaue Linie markiert die FERMI-Energie des Natriumdrahtes (Cu:  $E_F = 0.631 Ry$ ). Die Zustände sind mit den entsprechenden Quantenzahlen  $(n_x, n_y)$  gekennzeichnet. Alle Energien sind in  $Ry$  angegeben.



# 7. Test der Leitwertberechnung an idealen Drähten

Ein Ziel dieser Arbeit war es, den Leitwert (wie in Kapitel (5) dargestellt) für selbstkonsistent berechnete Nanodrähte auf der Grundlage der LANDAUER-Formel (LANDAUER 1957) unter Verwendung eines GREENSchen Funktions-Formalismus zu berechnen. Dazu wurde *ab initio* mit der Screened-KKR-Methode (Kapitel (3.4)) das Potential für  $2 \times 2^1$ -Natrium<sup>2</sup>- bzw. Kupferdrähte<sup>3</sup> selbstkonsistent bestimmt. Die Potentiale werden für eine Temperatur  $T = 800 \text{ K}$ , mit 16 Energiepunkten (5,2,9) auf der in Abschnitt (2.6.1) beschriebenen Energiekontur, mit 15  $k$ -Punkten auf der Linie  $\Gamma - Z$ , auf einem Referenzcluster mit  $N_C = 55$  Atomen<sup>4</sup> und für  $l_{max} = 3$  bestimmt. Im nächsten Schritt wurde für diese Potentiale die GREENSche Funktion und die radiale Eigenlösung berechnet. Diese zwei Funktionen sind die Eingangsgrößen (siehe Gleichungen (5.59), (5.60), (5.61), (5.62)) in den von BARANGER und STONE (1989) vorgeschlagenen Formalismus, der hier für quasieindimensionale Systeme adaptiert wurde (Kapitel (5.4)).

In diesem Kapitel wird ein Test dieses Formalismus an idealen Drähten vorgestellt. Der Einfluss der technischen Parameter bei der Berechnung der GREENSchen Funktion und der Wellenfunktion auf den Leitwert wird getestet. Dafür wurde die Abhängigkeit von Temperatur und  $k$ -Netzdichte untersucht. Der Leitwert eines idealen unendlich langen quasieindimensionalen Systems sollte für  $T = 0 \text{ K}$  unabhängig von der Entfernung der Messpunkte<sup>5</sup> sein. Deswegen wurde die Abhängigkeit von der Entfernung der zwei betrachteten Lagen untersucht. Die Drehmomententwicklung für die GREENSche Funktion und die radiale Wellenfunktion wurde variiert, um die Konvergenz bezüglich der Drehimpulsentwicklung zu testen.

---

<sup>1</sup>Die Beschränkung auf  $2 \times 2$ -Systeme ist momentan technisch begründet. Für größere Systeme stößt man mit der Größe der benötigten GREENSchen Funktion noch an die Grenzen der Speichermöglichkeiten. Spezielle Änderungen im Programmcode können dieses Problem lösen.

<sup>2</sup> $a_{fcc} = 9.6a.u.$

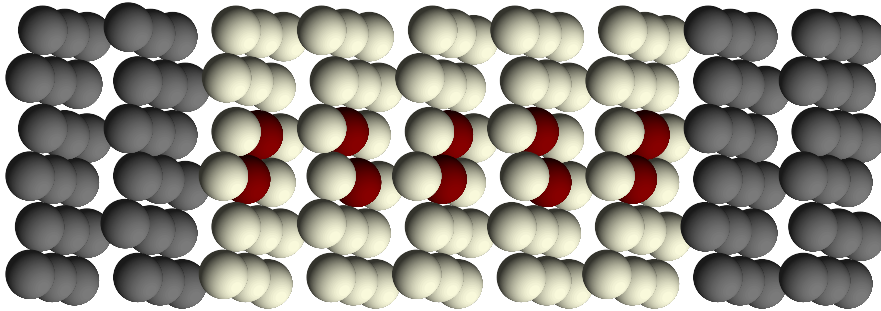
<sup>3</sup> $a_{fcc} = 6.76a.u.$

<sup>4</sup>Die Potentialhöhe des Referenzclusters war im Fall von Kupfer  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$  und im Fall von Natrium  $V_{shf} = 8.0 \text{ Ry}$ .

<sup>5</sup>Die Messpunkte entsprechen den Lagen aus Kapitel (5.4). Der Abstand dieser Lagen entspricht der Entfernung der Messpunkte.

## 7.1. Betrachtete Lagen in der Leitwertberechnung

Als Lagen sollen im Folgenden alle Atome einer Elementarzelle mit der gleichen  $z$ -Koordinate bezeichnet werden. Eine Lage entspricht einer in  $z$ -Richtung halbierten Elementarzelle. Für die Leitwertberechnung wurden jeweils die GREENSche Funktionselemente von fünf Lagen<sup>6</sup> betrachtet (siehe Abbildung 7.1). Der Abstand für die Leitwertberechnung kann somit über



**Abbildung 7.1:** Cluster für die Leitwertberechnung: Aus dem unendlich langen Draht wird ein Cluster betrachtet, der die Atom- und Vakuumpkugeln aus fünf Lagen enthält. Die Stapelreihenfolge entspricht: A-B-A-B-A.

$\zeta = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$  variiert werden. Für die Abstände  $\zeta = 0.5, 1.0, 1.5$  ergeben sich mehrere Möglichkeiten, den gewählten Abstand zu untersuchen. Es zeigt sich, dass die Leitwerte unabhängig von den speziell gewählten Lagen und von der betrachteten Richtung sind. Eine ausführliche Diskussion findet sich in Anhang (D). Die Methode erfüllt somit die physikalische Grundvoraussetzung der Stromerhaltung in einem quellen- und senkenfreien Gebiet (auch unter Rauminversion).

## 7.2. Variation der $k$ -Netzdichte und der Temperatur

Die verwendete technische Temperatur hängt aufgrund des Imaginärteils der Energie  $i\Gamma = i\pi kT$  unmittelbar mit der benötigten  $k$ -Netzdichte zusammen. Mit steigender Temperatur wird der Imaginärteil der Energie größer (Gleichung (2.68)). Die GREENSche Funktion besitzt Singularitäten auf der reellen Achse, die sich mit zunehmender Temperatur gaußartig verbreitern (ZAHN 1998). Die Polstellen, aber auch andere Strukturen, werden verbreitert. Daraus folgt, dass die Berechnung des Leitwertes bei  $T = 0 K$  erfolgen sollte, da mit endlicher Temperatur undefinierte Dämpfungsmechanismen einbezogen werden. Bei endlichen Temperaturen ist keine Stromerhaltung gegeben. Der Nachteil einer möglichst niedrigen Temperatur ist in der benötigten  $k$ -Netzdichte für die BRILLOUIN-Zonenintegration (Gleichungen (3.58 - 3.60)) zu suchen. Eine genügend genaue Integration kann nur mit einer entsprechend hohen Dichte an Stützstellen im  $k$ -Raum erfolgen. In dieser Untersuchung soll

---

<sup>6</sup>Die Beschränkung auf fünf Lagen ist momentan technisch begründet. Für größere Systeme stößt man mit der Größe der benötigten GREENSchen Funktion noch an die Grenzen der Speichermöglichkeiten. Spezielle Änderungen im Programmcode können dieses Problem lösen.

ein Optimum zwischen der verwendeten Temperatur und der  $k$ -Netzdichte und dem damit verbundenen numerischen Aufwand gefunden werden.

### 7.2.1. Natriumdraht

#### Analytischer Leitwert in idealen Nanodrähten

Der Leitwert  $G$  in ungestörten metallischen Nanodrähten ist quantisiert (BRANDBYGE et al. 1995, COSTA-KRÄMER et al. 1997, HANSEN et al. 1997). Er ist in Abhängigkeit von der Dicke des Drahtes ein Vielfaches  $N_c = 1, 2, 3, \dots$  des Leitwertquantums  $G_0$  (LANDAUER 1957, BÜTTIKER et al. 1985)

$$G = N_c G_0 = N_c 2 \frac{e^2}{h} \quad (\text{SI-Einheiten}) . \quad (7.1)$$

Der Faktor 2 im Leitwertquantum  $G_0$  hat seine Ursache in der Spinentartung der betrachteten Systeme. Betrachtet man den ballistischen Transport in ungestörten metallischen Nanodrähten in linearer Response tragen nur Elektronen an der FERMI-Energie zum Transport bei. Der Proportionalitätsfaktor  $N_c$  wird durch die Anzahl, der an der FERMI-Energie zur Verfügung stehenden Minibänder bestimmt. Im Fall von Natrium kreuzen für ein  $2 \times 2$ -System sechs Minibänder<sup>7</sup> die FERMI-Energie (siehe Abb. 6.9). Damit ergibt sich ein theoretischer Leitwert von  $G = 6G_0/2$ . Betrachtet man nur eine Spinrichtung, so sollte der Leitwert eines nichtmagnetischen Systems wegen der Spinentartung  $G = 3G_0/2$  pro Spinrichtung betragen<sup>8</sup>. Dieser Wert sollte also mittels des GREENSchen Funktions-Formalismus erhalten werden.

#### Ermittlung der notwendigen $k$ -Netzdichte

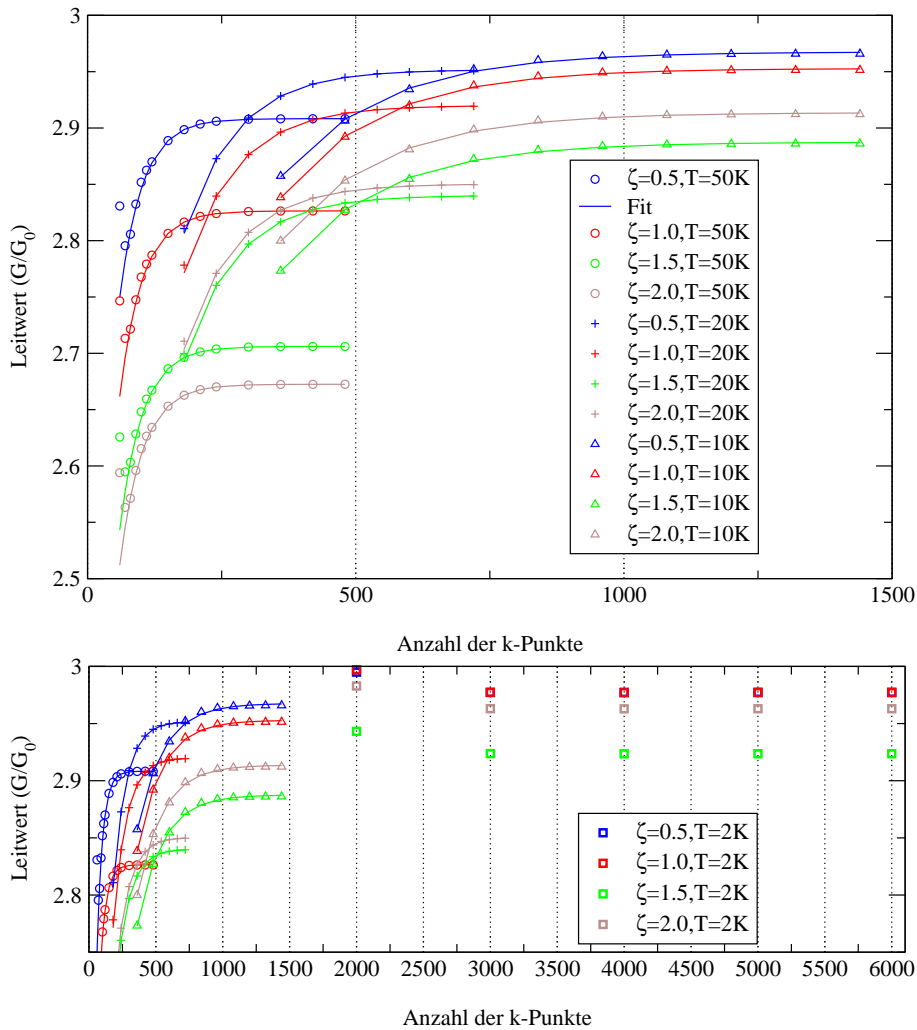
In Abbildung 7.2 ist der erhaltene Leitwert für verschiedene Temperaturen und  $k$ -Netzdichten<sup>9</sup> dargestellt. Es wurden die Temperaturen  $T = 50 \text{ K}$ ,  $T = 20 \text{ K}$ ,  $T = 10 \text{ K}$  und  $T = 2 \text{ K}$  ( $\Gamma = 1 \text{ mRy}$ ,  $\Gamma = 0.4 \text{ mRy}$ ,  $\Gamma = 0.2 \text{ mRy}$  und  $\Gamma = 0.04 \text{ mRy}$ ) untersucht. Die  $k$ -Netzdichte wurde zwischen 60 und 6000  $k$ -Punkten auf der Linie  $\Gamma$ -Z variiert. Außerdem ist der Leitwert für verschiedene Lagenabstände  $\zeta$  dargestellt. In allen vier Kurvenscharen konvergieren die einzelnen Kurven für die gleiche  $k$ -Netzdichte unabhängig vom Abstand  $\zeta$  (siehe Tabelle 7.1). Konvergenz wird mit abnehmender Temperatur erst für eine höhere Anzahl von  $k$ -Stützstellen erreicht. Im Fall von  $T = 2 \text{ K}$  wird Konvergenz sehr langsam erreicht. Die relative Änderung pro  $k$ -Interval wird mit abnehmender Temperatur immer geringer. Für die Temperatur  $T = 2 \text{ K}$  verläuft die Kurve extrem flach. Die Variation des Leitwertes in Abhängigkeit von der  $k$ -Netzdichte ist in diesem Fall verglichen mit den höheren Temperaturen deutlich geringer. Um einen einfachen Zusammenhang zwischen Temperatur und

<sup>7</sup>Das Band zum Zustand (1,1) ist aufgrund der Spinsymmetrie zweifach entartet. Das Band zum Zustand (1,2) ist aufgrund der Spinsymmetrie und der Drahtsymmetrie vierfach entartet.

<sup>8</sup>Falls nicht anders angegeben, werden im Folgenden für alle nichtmagnetischen Systeme zwei Spinkanäle betrachtet.

<sup>9</sup>Temperatur und  $k$ -Netzdichte beziehen sich immer auf die GREENSche Funktion. Wegen der besseren Lesbarkeit wird im Folgenden nicht mehr explizit darauf verwiesen.

## 7. Test der Leitwertberechnung an idealen Drahnten



**Abbildung 7.2:** Der Leitwert eines  $2 \times 2$  Natriumdrahtes wurde für verschiedene  $k$ -Netzdichten und Temperaturen berechnet. Gleiche Symbole korrespondieren zu gleichen Temperaturen. Gleiche Farben korrespondieren zu gleichen Abständen  $\zeta$  zwischen den Lagen. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Abszisse beider Diagramme.

**Tabelle 7.1:** Temperaturen und benötigte Anzahl an  $k$ -Punkten auf der Linie  $\Gamma$ -Z für die Leitwertberechnung im Falle eines  $2 \times 2$ -Natriumdrahtes.

$T [K]$	Anzahl der $k$ -Punkte
50	300
20	720
10	1440
2	4000 ... 7200

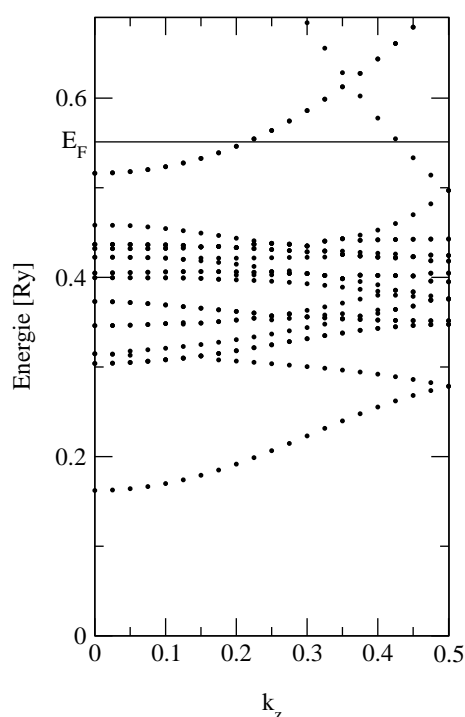
notwendiger  $k$ -Netzdichte zu erhalten, wird der obere Grenzwert als Diskussionsgrundlage

verwendet. Auch im Fall von Nanodrähten gilt das bekannte Kriterium: **Für eine Verringerung der Temperatur um den Faktor zwei wird eine doppelt so große  $k$ -Netzdichte benötigt.**

Der Grenzwert für den Leitwert selbst ist allerdings stark vom Lagenabstand abhängig. Diese Tatsache wird im Kapitel (7.3) genauer diskutiert.

### 7.2.2. Kupferdraht

Die Bandstruktur eines  $2 \times 2$ -Kupferdrahtes gleicht am FERMI-Niveau der eines entsprechenden Natriumdrahtes (siehe Abb. 6.9). Auch hier kreuzen sechs Minibänder die FERMI-Energie (siehe Abbildung 7.3). Somit ergibt sich genau wie für den Natriumdraht ein

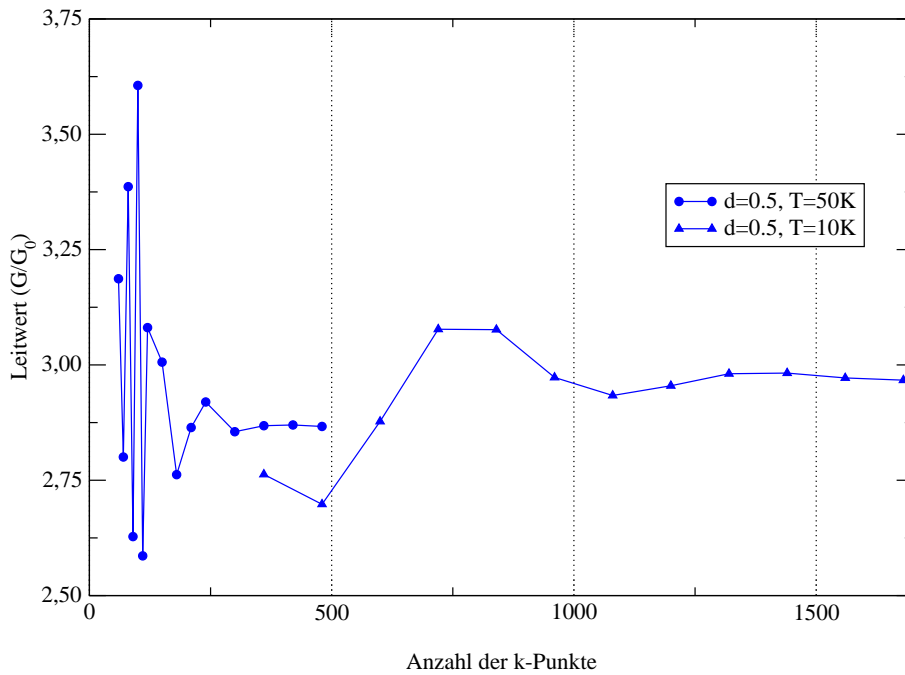


**Abbildung 7.3:** Bandstruktur  $\epsilon(k_z)$  eines  $2 \times 2$ -Kupferdrahtes mit der Gitterkonstanten  $a_{fcc} = 6.76 a.u.$ . Auf Grund der Periodizität in  $z$ -Richtung werden im reduzierten Zonenschema die Werte für  $k_z > \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$  in den Bereich  $0 \leq k_z \leq \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$  gefaltet.  $E_F$  bezeichnet das FERMI-Niveau.

theoretischer Leitwert von  $G = 6G_0/2$ , bzw. für nur einen Spinrichtung  $G = 3G_0/2$ .

In Abbildung 7.4 ist der erhaltene Leitwert für die Temperaturen  $T = 50 K$  bzw.  $T = 10 K$  als Funktion der  $k$ -Netzdichte dargestellt. Im Gegensatz zum Natriumdraht konvergiert der Leitwert des Kupferdrahtes nicht monoton. Diese Oszillationen sind in der unterschiedlichen zugrundeliegenden Geometrie in beiden Fällen begründet. Während der Leitwert des Natriumdrahtes für ein exakt quasieindimensionales System berechnet wurde<sup>10</sup>, ist

<sup>10</sup>Der entsprechende Leitwert soll im Folgenden als 1d-Leitwert bezeichnet werden.



**Abbildung 7.4:** Der 3d-Leitwert eines  $2 \times 2$  Kupferdrahtes wurde für verschiedene  $k$ -Netzdichten und Temperaturen (Kreise:  $T = 50\text{ K}$ ; Dreiecke:  $T = 10\text{ K}$ ) berechnet.

der Leitwert des Kupferdrahtes mit einer anders konstruierten GREENSchen Funktion berechnet worden. Die GREENSche Funktion wurde für ein Potential berechnet, dass in  $x$ - und  $y$ -Richtung periodisch fortgesetzt wird (eine genaue Diskussion dieses Sachverhaltes findet man im Kapitel (7.3)). Der entsprechende Leitwert wird im Folgenden kurz als 3d-Leitwert<sup>11</sup> bezeichnet.

Der Grenzwert wird erst für höhere  $k$ -Netzdichten erreicht (siehe Tabelle 7.2). Man kann

**Tabelle 7.2:** Temperaturen und benötigte Anzahlen an  $k$ -Punkten auf der Linie  $\Gamma$ -Z für die 3d-Leitwertberechnung im Falle eines  $2 \times 2$ -Kupferdrahtes.

$T[\text{K}]$	Anzahl der $k$ -Punkte
50	480
10	1680 ... 2400

aber im wesentlichen denselben linearen Zusammenhang zwischen  $k$ -Netzdichte und gewählter Temperatur feststellen.

<sup>11</sup>Diese Bezeichnung ist nicht ganz korrekt. Es handelt sich dabei ebenfalls um den Leitwert eines quasia-dimensionalen Systems. Das Potential jedes einzelnen Drahtes ist selbstkonsistent für ein exakt quasia-dimensionalen Systems bestimmt worden. Diese Potentiale sind zu einem periodischen Potential aneinander gereiht worden. Die Drähte sind untereinander nahezu entkoppelt.

## 7.3. Leitwertberechnung in eindimensionaler und dreidimensionaler Geometrie

Im Fall des Natriumdrahtes wurde bisher, genau wie für die selbstkonsistente Berechnung des Potentials, die GREENSche Funktion in einem quasieindimensionalen System berechnet<sup>12</sup>. Das Potential wurde in  $z$ -Richtung translationsinvariant fortgesetzt und ist in  $x$ - $y$ -Richtung begrenzt. Am äußeren Rand der  $x$ - $y$ -Ebene des Systems gibt es ein unphysikalisches Potentialgebirge, dass vom Referenzsystem herrührt (siehe Abschnitt (6.1.4)). Im Fall der Potentialberechnung konnte gezeigt werden, dass der Draht vom unphysikalischen Potentialgebirge wegen der dazwischen liegenden Vakuumlagen nahezu entkoppelt ist (Abschnitt (6.1.4) und Anhang (C)). Für die 1d-Leitwertberechnung wurde dieses Potential direkt für die Berechnung der GREENSchen Funktion verwendet. Der Fehler in der 1d-Leitwertberechnung erweist sich allerdings als größer<sup>13</sup>. In diesem Kapitel soll dieser Fehler diskutiert und der Übergang zur 3d-Leitwertberechnung begründet werden.

Dazu wird zunächst ein 'künstlich' erzeugtes Ein-Band-System betrachtet. Die GREENSche Funktion eines  $2 \times 2$ -Natriumdrahtes wurde bei Energien  $E < 0.21 Ry$  berechnet. In diesem Energiebereich findet man nur das unterste Miniband dieses Systems (siehe Abbildung 6.9). Der Leitwert eines solchen Systems sollte für endliche Temperaturen  $G \leq 1G_0$  sein.

### 7.3.1. Temperatur- und Abstandsabhängigkeit des 1d-Leitwertes

Abbildung 7.5 zeigt den Leitwert in Abhängigkeit vom Lagenabstand  $\zeta$  für verschiedene Temperaturen  $T$  und Energien  $\epsilon$ . Man erkennt erstens, dass der Leitwert für steigende Temperaturen schneller mit dem Lagenabstand abklingt, und zweitens, dass der Leitwert mit steigendem Abstand zum Minibandboden<sup>14</sup> langsamer mit dem Lagenabstand abklingt. Man sieht drittens einen unphysikalisch überhöhten Leitwert für den Abstand  $\zeta = 0.5$ .

Der erste Fakt soll durch eine Analyse der GREENSchen Funktion eines eindimensionalen freien Elektronengases erläutert werden (siehe Anhang (E)). Die GREENSche Funktion eines solchen Modellsystems ist nach ECONOMOU (1983)

$$G^+(z, z'; k + i\kappa) = \frac{e^{i(k+i\kappa)|z-z'|}}{2i(k+i\kappa)} . \quad (7.2)$$

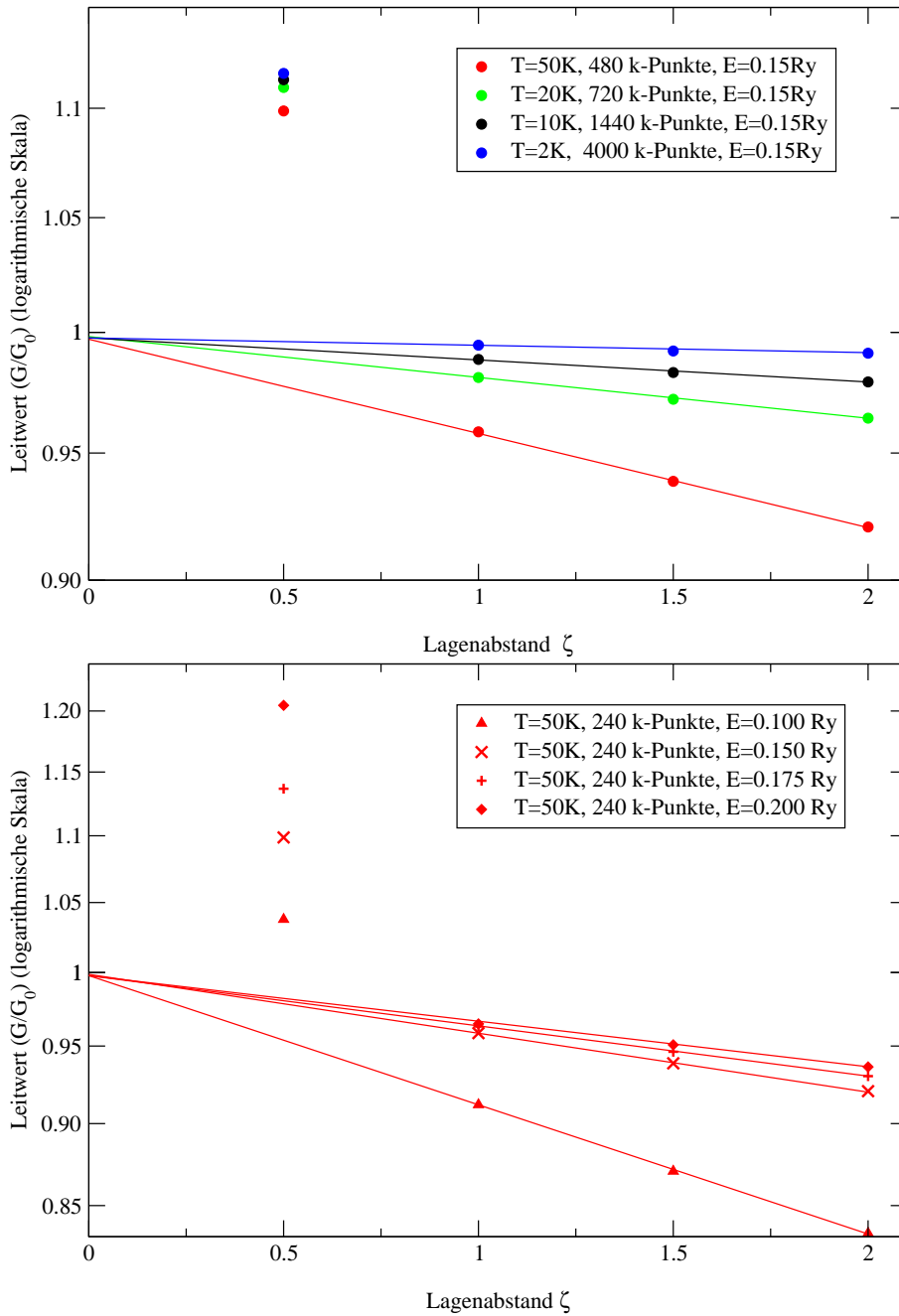
$\kappa$  ist hier der Imaginärteil des Wellenvektors. Er ergibt sich aufgrund der endlichen Tempe-

<sup>12</sup>Der entsprechende Leitwert wird mit 1d-Leitwert bezeichnet.

<sup>13</sup>Dieser Fehler zeigt sich schon in der Abbildung 7.2 und in den lokalen Leitwerten im Anhang (D). In Abbildung 7.2 ist die Reihenfolge der Grenzwerte für die niedrigeren Temperaturen ( $T \leq 20 K$ ) nicht mit dem Abstand  $\zeta$  der Lagen übereinstimmend. Der Abfall der lokalen 1d-Leitwerte vom Drahtzentrum zum äußeren Vakuumbereich ist im Fall  $\zeta = 0.5 a_{fcc}$  viel langsamer als für die lokalen 3d-Leitwerte (siehe Tabelle D.1).

<sup>14</sup>Der größere Abstand zum Minibandboden entspricht der größeren Energie (siehe Abb. 6.9).

## 7. Test der Leitwertberechnung an idealen Drähten



**Abbildung 7.5:** Der 1d-Leitwert eines  $2 \times 2$  Natriumdrahtes in Abhängigkeit vom Abstand  $\zeta$  wurde für den Ein-Band-Fall für verschiedene Temperaturen (oben) und Energien (unten) berechnet. Gleiche Symbole korrespondieren zu gleichen Energien. Gleiche Farben korrespondieren zu gleichen Temperaturen.

ratur (siehe Gleichung (2.72)) für die komplexe Energie  $z$  eines freien Elektronengases

$$\sqrt{z} = k + i\kappa, \quad (7.3)$$

$$\text{mit } z = \epsilon + i\Gamma, \quad (7.4)$$

$$\text{mit } \Gamma = \pi k_B T, \quad (7.5)$$



als (siehe Anhang (E))

$$\kappa \propto \frac{\Gamma}{\sqrt{\epsilon}} . \quad (7.6)$$

Der Imaginärteil des Wellenvektors wächst mit steigender Temperatur. Für den Leitwert eines solchen freien Elektronengases ergibt sich (Anhang (E))

$$G(z, z') \propto e^{-2\kappa(z-z')} , \text{ für } z > z' \quad (7.7)$$

$$\Rightarrow \ln G(z, z') \propto -2\kappa(z - z') . \quad (7.8)$$

Der Leitwert fällt für endliche Temperaturen exponentiell mit dem Abstand  $\zeta = z - z'$  ab. In Abb. 7.5 ist der Leitwert einfach logarithmisch aufgetragen. Es muss sich also eine lineare Funktion mit negativem Anstieg in Abhängigkeit von  $\zeta$  ergeben. Für steigende Temperaturen sollte der Abfall des Leitwertes stärker sein.

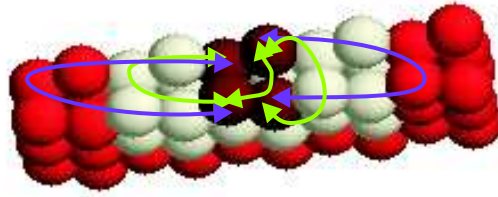
Der unterschiedlich starke Abfall für verschiedene Energien ist mit dem Verhältnis  $\frac{\Gamma}{k}$  begründbar. Für kleine Energien (in diesem Fall ist genau genommen der Abstand  $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{Bandboden}}$  zum Bandboden des Minibands entscheidend) ist der entsprechende  $k$ -Wert ebenfalls klein und der Imaginärteil  $\kappa$  wird groß. Der Abfall mit dem Abstand  $\zeta$  ist groß.

### Zusätzliche Pfade über das Referenzsystem

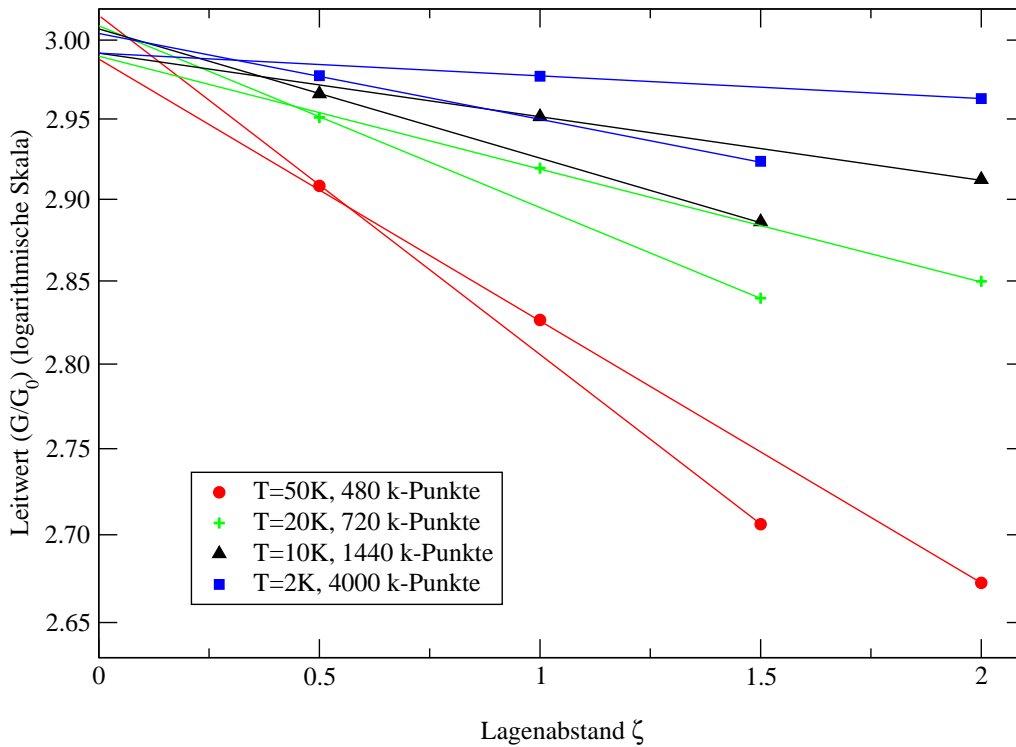
Der unphysikalisch überhöhte Leitwert für den Abstand  $\zeta = 0.5$  entspricht erstens nicht dem oben beschriebenen Verhalten. Er liegt nicht auf einer linearen Kurve. Zweitens ist er größer als  $G_0$ . Dies kann durch zusätzliche unphysikalische Leitungskanäle erklärt werden. Der Leitwert wird im Falle des kurzen Abstandes  $\zeta$  durch eine Kopplung der zwei Ebenen über das Referenzsystem beeinflusst. Das selbstkonsistent ermittelte Potential des Drahtes ist durch ein unphysikalisches Potentialgebirge des Referenzsystems begrenzt (siehe Abschnitt (6.1.4)). Während die Grundzustandseigenschaften des Drahtes nur gering durch dieses Potentialgebirge beeinflusst werden, ist der Einfluss auf den Leitwert für kurze Abstände nachweisbar. Zusätzlich mögliche Pfade (siehe Abbildung 7.6) liefern einen direkten Beitrag zum Leitwert. Da die Beiträge über diese Pfade auch exponentiell mit dem Abstand abklingen, ist der Einfluss auf den Leitwert für größere Entfernungen gering.

Der Einfluss dieser zusätzlichen Pfade ist auch im Drei-Band-Fall beobachtbar. Im folgenden soll wieder der Leitwert für eine GREENSche Funktion bei der FERMI-Energie betrachtet werden. Abbildung 7.7 zeigt die Abhängigkeit des 1d-Leitwertes vom Abstand  $\zeta$  für verschiedene Temperaturen. Hier tritt allerdings ein weiteres Problem auf. Die Elementarzelle für die selbstkonsistente Berechnung des Potentials weist eine Periodizität von zwei Lagen (A-B-Stapelung) auf. Diese Periodizität spiegelt sich jetzt bei der Leitwertberechnung wider. Die zwei zusätzlichen Zustände des Drei-Band-Systems sind nicht symmetrisch bezüglich einer einzelnen Lage, sondern nur bezüglich der gesamten Elementarzelle<sup>15</sup>. Koppelt man

<sup>15</sup>Man beachte Abb. 6.12. Die Zustände  $(2, 1)$ ,  $(1, 2)$  sind energetisch entartet. Allerdings unterscheidet sich die Lage in der Elementarzelle. Die Wellenfunktionen stehen in der  $x$ - $y$ -Ebene orthogonal aufeinander. Da in jeder Ebene nur zwei Metallatome liegen, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für jeden Zustand pro Ebene gerade entgegengesetzt groß.



**Abbildung 7.6:** In diesem Schnitt durch die  $x$ - $y$ -Ebene sind die zwei Lagen für den kürzesten Abstand  $\zeta = 0.5$  veranschaulicht. Die zwei Lagen (Metallatome: dunkelrot, Vakuumpplätze: hell) koppeln im System des freistehenden Drahtes einerseits über reale Pfade (als Beispiel: grün) und zusätzlich über das Referenzsystem (rot). Es ergeben sich zusätzliche Leitungschanäle (als Beispiel: blau).



**Abbildung 7.7:** 1d-Leitwert des Natriumdrahtes in Abhängigkeit vom Abstand ( $\epsilon = E_F$ ).

jetzt zwei Lagen A und B, so ergibt sich ein anderer Leitwert als für gleiche Lagen A und A bzw. B und B. Der Leitwert oszilliert mit dem Lagenabstand. Dass der Leitwert für den Abstand  $\zeta = 0.5$  überhöht wiedergegeben wird, zeigt der Vergleich mit Abbildung 7.8 im nächsten Abschnitt.

### 7.3.2. Übergang zum 3d-Leitwert

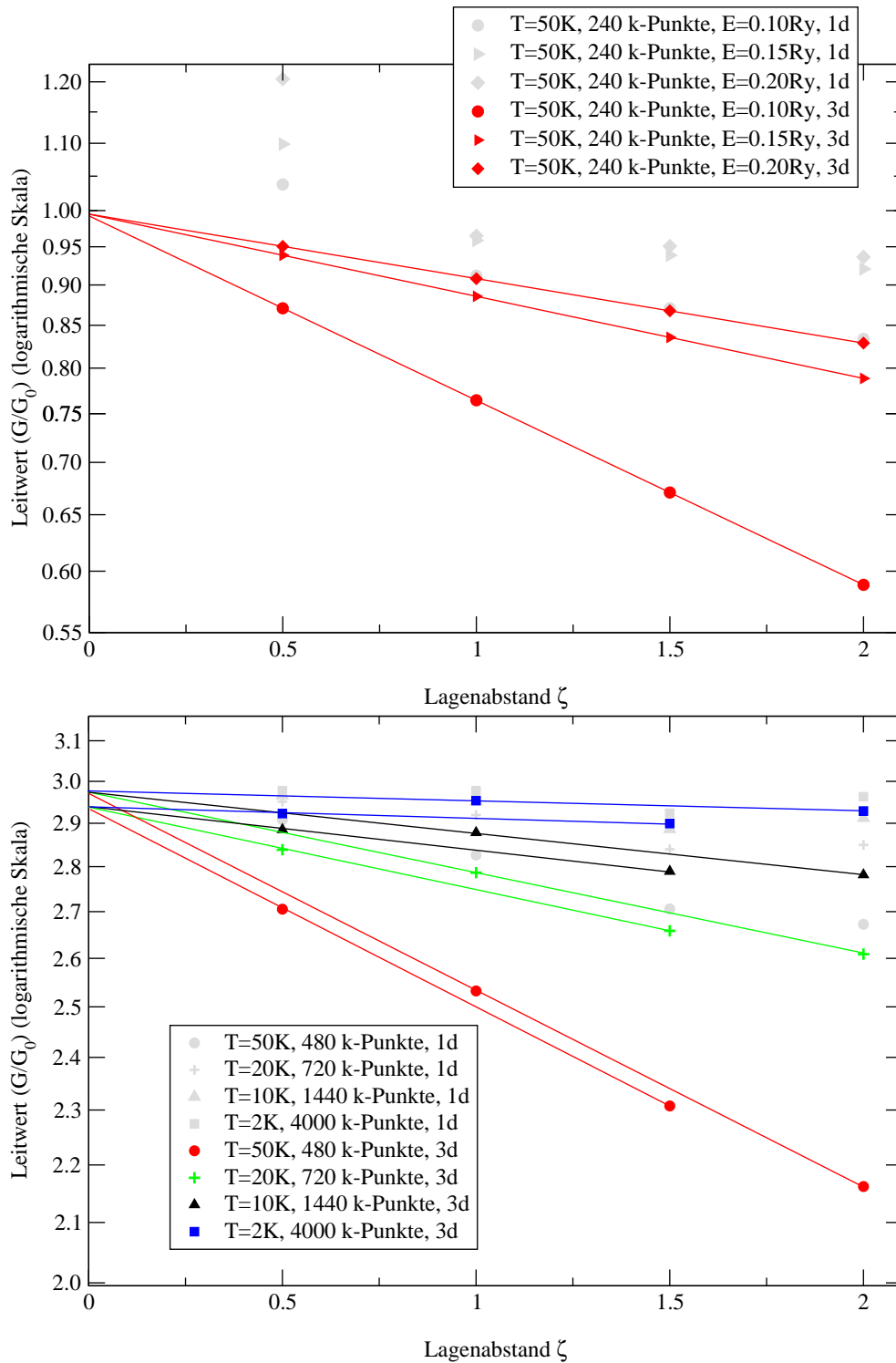
Um den Einfluss des Referenzsystems auf die Berechnung des Leitwertes auszuschließen, wendet man einen technischen Trick an. Das selbstkonsistent in einer Dimension bestimmte Potential wird, wie in Abschnitt (6.1.4) beschrieben, dreidimensional zur Berechnung der GREENSchen Funktion fortgesetzt<sup>16</sup>. Es handelt sich bei dem mit diesem Trick berechneten 3d-Leitwert allerdings nicht um einen exakten Leitwert eines Drahtgitters, da das Potential aus einer exakt eindimensionalen Rechnung stammt. Der 3d-Leitwert in Abhängigkeit vom Abstand  $\zeta$  für verschiedene Temperaturen für den Ein- und Drei-Band-Fall ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Die Überhöhung des Wertes  $\zeta = 0.5$  ist aufgehoben. Es bleibt nur die Oszillation aufgrund der Stapelfolge A-B im Drei-Band-Fall für  $E = E_F$  (siehe Abschnitt (7.3.1)). Der Abfall des 3d-Leitwertes mit dem Abstand  $\zeta$  ist deutlich größer als für den 1d-Leitwert. Der Grund ist in der veränderten Geometrie und dem damit veränderten Abklingverhalten der GREENSchen Funktion zu suchen<sup>17</sup>. Allerdings unterscheiden sich die Werte für  $T = 2 K$  wenig. Diese Temperatur wird für die folgenden Untersuchungen an gestörten Nanodrähten gewählt.

---

<sup>16</sup>Damit werden Vielfachstreuungseffekte zwischen den Drähten berücksichtigt. Da aber die Drähte aufgrund der vier Vakuumlagen im Zwischenraum recht gut entkoppelt sind, stellt sich dieser Einfluss als unbedeutend im Vergleich zum Fehler des Referenzsystems heraus.

<sup>17</sup>Die GREENSche Funktion in drei Dimensionen unterscheidet sich von der GREENSchen Funktion in einer Dimension. Z.B. klingt die GREENSche Funktion eines dreidimensionalen freien Elektronengases proportional zum Abstand  $\zeta$  ab (ECONOMOU 1983), während die eindimensionale GREENSche Funktion für  $T = 0 K$  mit dem Abstand  $\zeta$  bis auf einen Oszillationsterm konstant ist (siehe Gleichung (7.2)).

## 7. Test der Leitwertberechnung an idealen Drähten



**Abbildung 7.8:** Der 3d-Leitwert des Natriumdrahtes in Abhängigkeit vom Abstand wird mit dem 1d-Leitwert verglichen. Oben: Ein-Band-Fall, Variation der Energie; unten: Drei-Band-Fall ( $\epsilon = E_F$ ), Variation der Temperatur.

### 7.3.3. 3d-Leitwerte im Kupferdraht

In Abbildung 7.9 ist die Abhängigkeit des 3d-Leitwertes für einen  $2 \times 2$ -Kupferdraht von der Temperatur und vom Abstand  $\zeta$  dargestellt. Der Abfall des 3d-Leitwertes mit dem Abstand  $\zeta$  ist deutlich geringer als für den  $2 \times 2$ -Natriumdraht (siehe Abbildung 7.10). Dies ist aufgrund des Verhältnisses  $\kappa \propto \frac{\Gamma}{\sqrt{\epsilon}}$  und dem unterschiedlichen Abstand  $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{Bandboden}}$  zum Bandboden der Minibänder in beiden Systemen verständlich. Die Minibänder im Kupfer sind ca. zweimal breiter als im Natrium (siehe Abschnitt (6.4.4), Abb. 6.20), da die Gitterkonstante von Kupfer entsprechend kleiner ist.

Die Oszillation aufgrund der A-B-Stapelung ist für den Kupferdraht wesentlich geringer<sup>18</sup>.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit, erkennt man, dass sich für  $T = 2\text{ K}$  sehr kleine Dämpfungswerte in Abhängigkeit vom Abstand  $\zeta$  ergeben. Der Grenzwert  $G_{\text{lim}}$  für  $\zeta \rightarrow 0.0$ <sup>19</sup> stimmt sehr gut mit dem exakten Leitwert  $G_{\text{exakt}} = 3G_0$  überein

$$G_{\text{lim}} = \frac{1}{0.99995} G_{\text{exakt}}. \quad (7.9)$$

In Tabelle 7.3 ist das Verhältnis  $\frac{G_{\text{lim}}}{G(\zeta)}$  für  $T = 2\text{ K}$  in Abhängigkeit von  $\zeta$  dargestellt. Diese

**Tabelle 7.3:** Dämpfung der 3d-Leitwerte im  $2 \times 2$ -Kupferdraht in Abhängigkeit vom Lagenabstand  $\zeta$ .

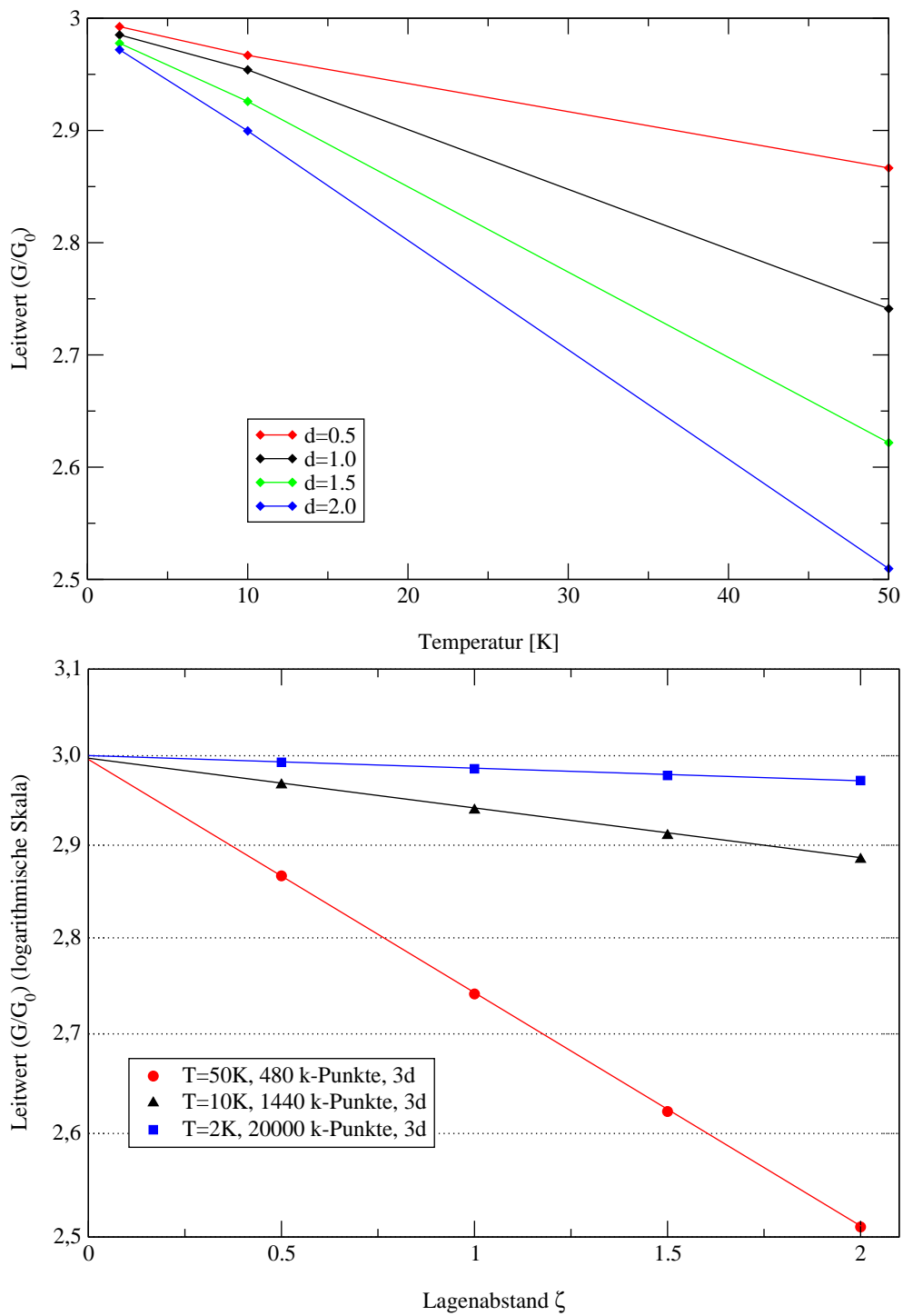
$\zeta$	Dämpfung	$\frac{G_{\text{lim}}}{G(\zeta)}$
0.0	1.0000	
0.5	1.0025	
1.0	1.0050	
1.5	1.0075	
2.0	1.0095	

Werte müssen beachtet werden, wenn im nächsten Kapitel (8) die 3d-Leitwerte für  $2 \times 2$ -Kupferdrähte mit substitutioneller Störung betrachtet werden.

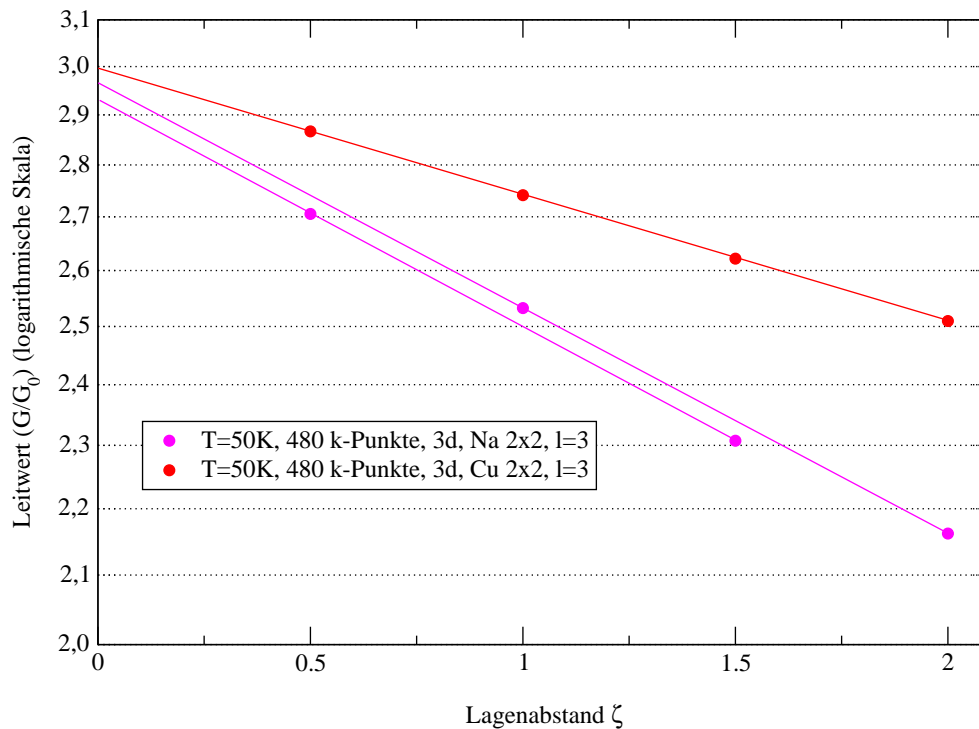
<sup>18</sup>Die Varianz ist vorhanden, aber zu klein, um sie graphisch auszuwerten.

<sup>19</sup>Dieser Wert lässt sich nur approximieren. Er müsste mit der Gleichung (5.47) für  $\mu = \mu'$  berechnet werden. Dies ist momentan nicht im Programm implementiert. Die verwendete Gleichung (5.48) ist nur für  $\mu \neq \mu'$  gültig.

7. Test der Leitwertberechnung an idealen Drähten



**Abbildung 7.9:** 3d-Leitwert des Kupferdrahtes in Abhängigkeit von Temperatur (oben) und Abstand (unten).



**Abbildung 7.10:** Die Abstandsabhängigkeit der 3d-Leitwerte von Kupferdraht und Natriumdraht im Vergleich.

## 7.4. Abhängigkeit des Leitwertes von der Drehmomententwicklung

Im Folgenden wird der besseren Lesbarkeit wegen nur noch vom Leitwert gesprochen. Gemeint ist immer der 3d-Leitwert im Sinne von Abschnitt (7.3.2).

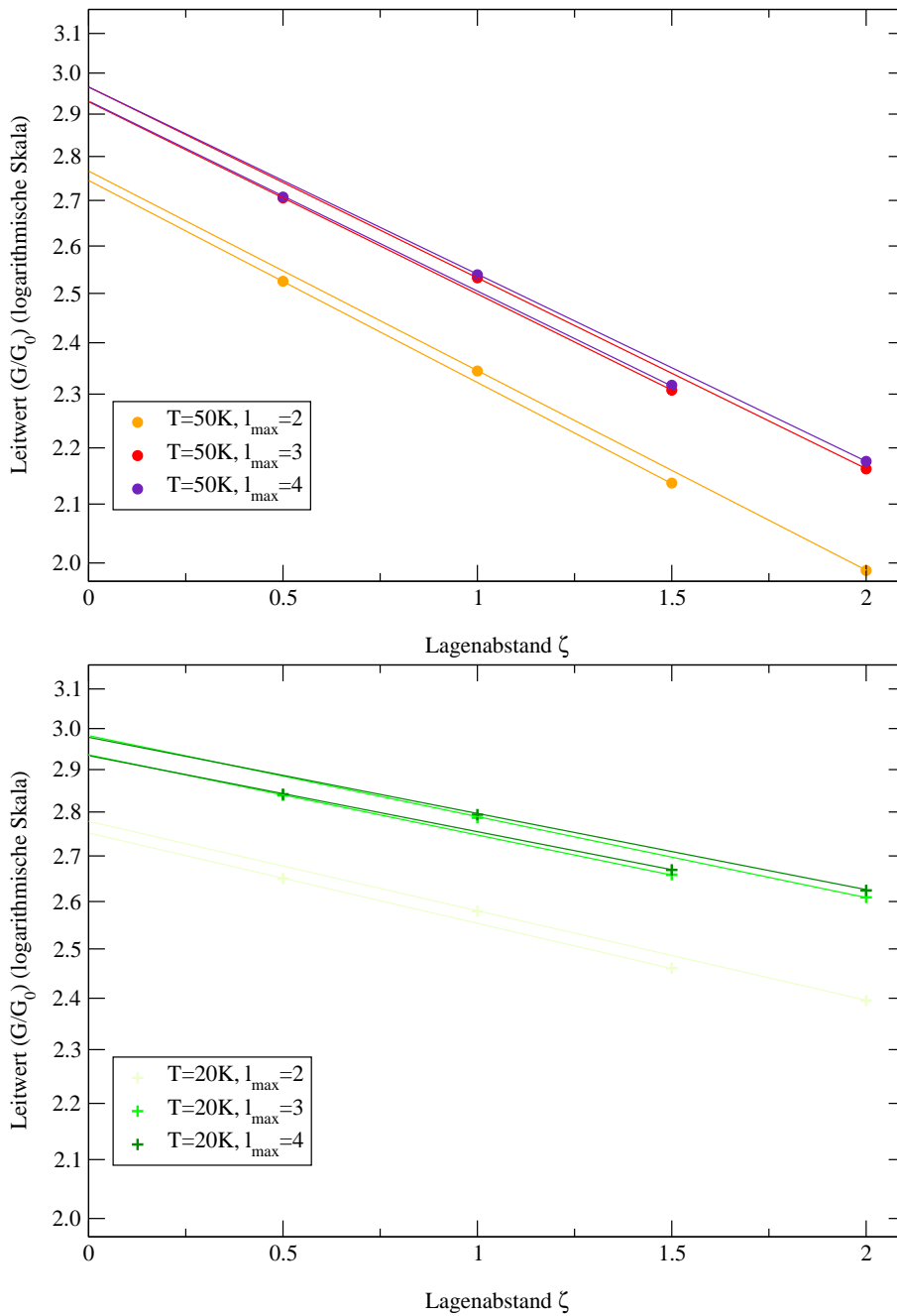
Die GREENSche Funktion wird, wie in Gleichung (3.42) beschrieben, nach Drehmomenten entwickelt. Der numerische Aufwand hängt entscheidend von der Wahl von  $l_{max}$  (siehe Kapitel (3.4)) ab. In diesem Kapitel soll die Abhängigkeit des Leitwertes von  $l_{max}$  untersucht und das Optimum zwischen numerischem Aufwand und Genauigkeit festgelegt werden.

### 7.4.1. Natriumdraht

In Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12 ist der Leitwert in Abhängigkeit vom Abstand  $\zeta$  unter Berücksichtigung verschiedener Temperaturen und maximaler Drehmomente  $l_{max}$  dargestellt.

Der Anstieg der Kurven zu den Drehmomenten  $l_{max} = 2$  und  $l_{max} = 3$  unterscheidet sich nur gering. Die Kurven sind um  $G \approx 0.2G_0$  gegeneinander verschoben. Der Grund für diese starken Abweichungen ist in der unvollständigen Beschreibung des Leitwertes zu suchen, wenn man die Drehmomententwicklung der GREENSchen Funktion bei  $l_{max} = 2$

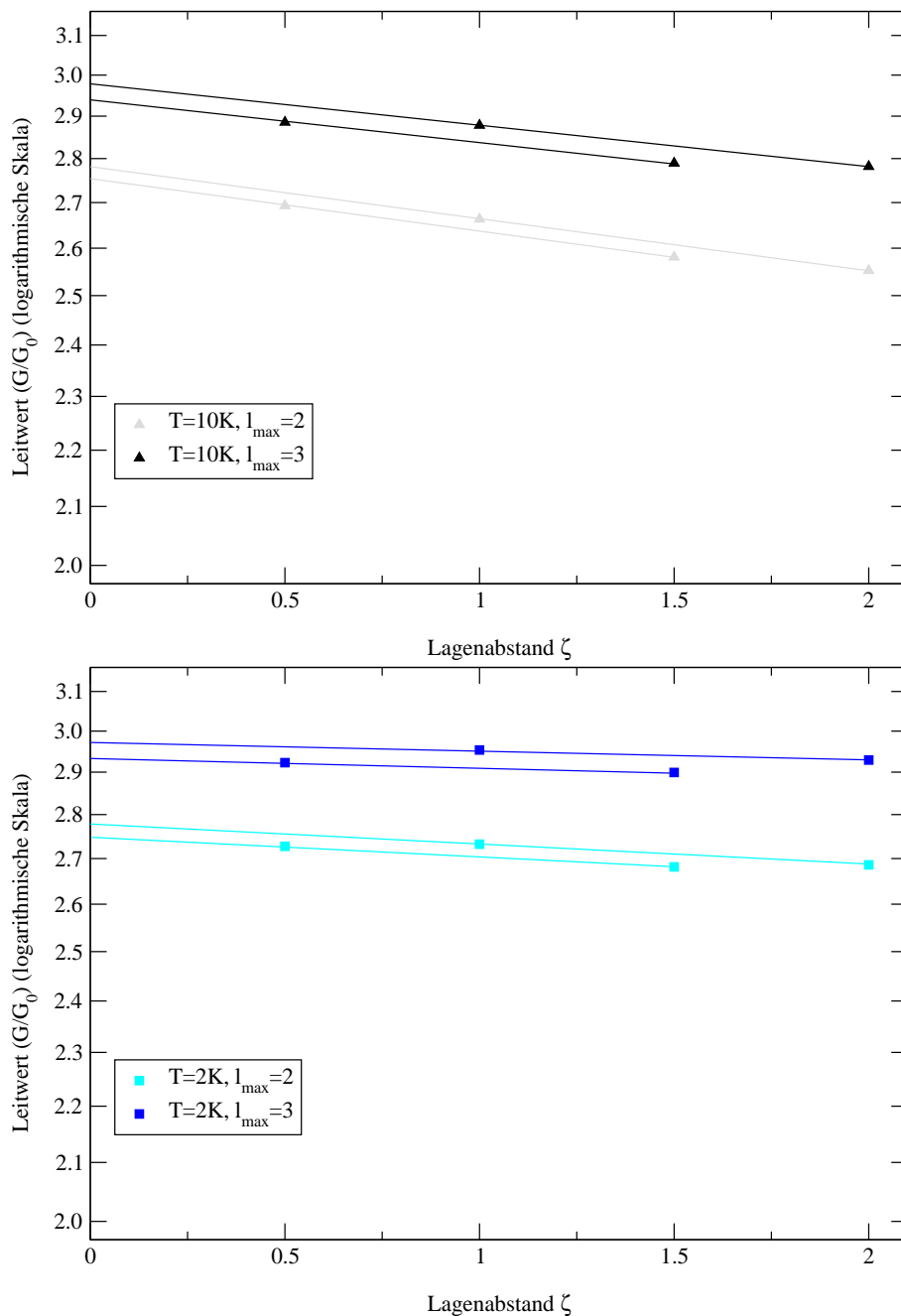
## 7. Test der Leitwertberechnung an idealen Drähten



**Abbildung 7.11:** Der Leitwert des  $2 \times 2$ -Natriumdrahtes in Abhängigkeit vom Abstand  $\zeta$  wird für verschiedenen Drehmomente  $l_{\max}$  und Temperaturen dargestellt. Anzahl der  $k$ -Punkte auf der Linie  $\Gamma$ - $X$ :  $T = 50\text{K}$  – 480  $k$ -Punkte,  $T = 20\text{K}$  – 720  $k$ -Punkte.

abbricht. Aus Kapitel (5.4) geht hervor, dass für die Berechnung der Matrixelemente  $J_{LL'}$  des Stromdichteoperators (Gl. (5.60)) die Ableitung der radialen Wellenfunktion  $R_L(\mathbf{r})$  benötigt wird. Diese Ableitung enthält nach Anhang (B) Anteile zu  $l-1$  und  $l$ . Im Leitwert sind demzufolge nur die Anteile bezüglich  $l_{\max}-1$  vollständig enthalten. Eine Drehmo-





**Abbildung 7.12:** Der Leitwert des  $2 \times 2$ -Natriumdrahtes in Abhängigkeit vom Abstand  $\zeta$  wird für verschieden Drehmomente  $l_{max}$  und Temperaturen dargestellt. Anzahl der  $k$ -Punkte auf der Linie  $\Gamma$ - $X$ :  $T = 10\text{ K}$  – 1440  $k$ -Punkte,  $T = 2\text{ K}$  – 4000  $k$ -Punkte.

mententwicklung der GREENSchen Funktion, die bei  $l_{max} = 2$  abgebrochen wurde, führt dazu, dass nur die Anteile der s- und p-Elektronen zum Leitwert vollständig wiedergegeben werden. Der Beitrag der d-Elektronen wird erst für  $l_{max} = 3$  vollständig beschrieben. Die Differenz zwischen beiden Kurven ist demzufolge auf die unvollständige Beschreibung der

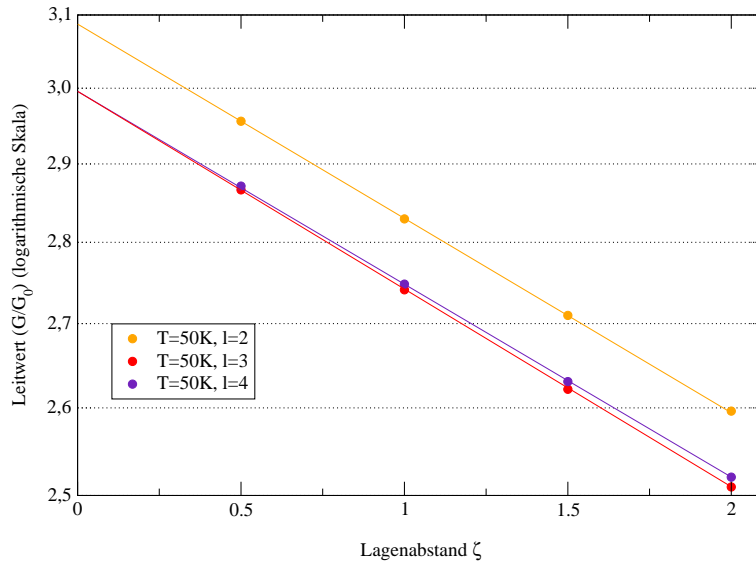
d-Elektronen zurückzuführen.

Die Kurven zu den Drehmomenten  $l_{max} = 3$  und  $l_{max} = 4$  sind nahezu identisch. Nur der Anstieg der beider Kurven unterscheidet sich geringfügig. Damit kommt es zu einer kleinen Abweichung für größere  $\zeta$ . Für  $l_{max} = 4$  wird der Beitrag der  $f$ -Elektronen vollständig beschrieben. Dieser Anteil am Leitwert ist offensichtlich sehr klein und weicht in seinem Abklingverhalten mit dem Lagenabstand  $\zeta$  von dem eines freien Elektronengases ab.

Der Leitwert wird im Wesentlichen von den  $s$ - und  $p$ -Elektronen bestimmt. Um eine genügend genaue Beschreibung zu erzielen, muss der Beitrag der  $d$ -Elektronen vollständig zur Leitwertberechnung einbezogen werden. Die Drehmomententwicklung der GREENSchen Funktion kann bei  $l_{max} = 3$  abgebrochen werden.

### 7.4.2. Kupferdraht

In Abbildung 7.13 ist der Leitwert in Abhängigkeit vom Abstand  $\zeta$  des  $2 \times 2$ -Kupferdrahtes unter Berücksichtigung verschiedener maximaler Drehmomente  $l_{max}$  dargestellt. Hier erge-



**Abbildung 7.13:** Der Leitwert des  $2 \times 2$ -Kupferdrahtes ist in Abhängigkeit vom Abstand  $\zeta$  für verschiedene Drehmomente  $l_{max}$  dargestellt. Es wurden 480  $k$ -Punkte auf der Linie  $\Gamma$ - $X$  für die Temperatur  $T = 50 K$  verwendet.

ben sich die gleichen Zusammenhänge wie für den Natriumdraht. Während die Abweichungen zwischen  $l_{max} = 2$  und  $l_{max} = 3$  groß sind, stimmen die Leitwerte für  $l_{max} = 3$  und  $l_{max} = 4$  sehr gut überein. Der Leitwert für  $l_{max} = 2$  wird um  $G \approx 0.1G_0$  zu hoch beschrieben. Auch dies ist auf die unvollständige Beschreibung des Beitrags der  $d$ -Elektronen<sup>20</sup> zurückzuführen.

Auch im Fall des Kupferdrahtes gilt: der Leitwert wird im Wesentlichen von den  $s$ - und  $p$ -Elektronen bestimmt. Um eine genügend genaue Beschreibung zu erzielen, muss der Bei-

<sup>20</sup>Unvollständig soll hier im Sinne von unzureichend verstanden werden. Ob das zu einem zusätzlichen oder fehlenden Anteil führt, ist nicht trivial aus dem Formalismus in Anhang (B) zu schließen.

trag der  $d$ -Elektronen vollständig zur Leitwertberechnung einbezogen werden. Die Drehmomententwicklung der GREENschen Funktion kann bei  $l_{max} = 3$  abgebrochen werden. Diese Übereinstimmung zwischen Natrium- und Kupferdraht ist in der sehr ähnlichen elektronischen Struktur (Abschnitt (6.4.4)) beider Systeme begründet.



## 8. Nanodrähte mit substitutioneller Störung

In diesem abschließenden Teil der Arbeit werden die Leitwerte für  $2 \times 2$ -Kupferdrähte mit substitutioneller Störung diskutiert. Es wird der Einfluss der Ersetzung von Kupferatomen durch andere 3d-Metallatome auf den Leitwert untersucht.

Die Berechnung der Leitwerte erfolgt über drei Einzelschritte. Als erstes wird die GREENsche Funktion und die radiale Eigenlösung eines ungestörten  $2 \times 2$ -Kupferdrahtes mit Hilfe des Screened KKR-Formalismus für ideale in  $z$ -Richtung translationsinvariante quasieindimensionale Drähte berechnet (siehe Kapitel (3)).

Im zweiten Schritt wird in dem ungestörten System ein in alle Raumrichtungen beschränkter Cluster betrachtet. In diesem Defektcluster werden Potentiale von Kupferatomen durch Potentiale von Störatomen ersetzt. Mittels des Impurity-KKR-Zugangs (siehe Kapitel (4)) wird das Defektpotential dieses Randgebietes selbstkonsistent bestimmt. Für das selbstkonsistente Potential werden die GREENsche Funktion für das Gesamtsystem mit Störung und die radiale Eigenlösung berechnet.

In einem dritten Schritt wird wieder mit der in Kapitel (5) beschriebenen Methode der Leitwert für ein solches System berechnet. Die verwendete GREENsche Funktion enthält den Defektcluster und das sich anschließende ungestörte Gebiet des in  $z$ -Richtung unendlich ausgedehnten Drahtes. Der Leitwert kann nach BARANGER und STONE (1989) nur für Lagen berechnet werden, die sich vollständig außerhalb des Defektclusters befinden. Innerhalb des Clusters verlieren die Überlegungen aus Kapitel (5) ihre Gültigkeit. Der Leitwertcluster muss also den Defektcluster und noch zusätzliche ungestörte Lagen für die Messpunkte enthalten (siehe Abbildung 8.1).

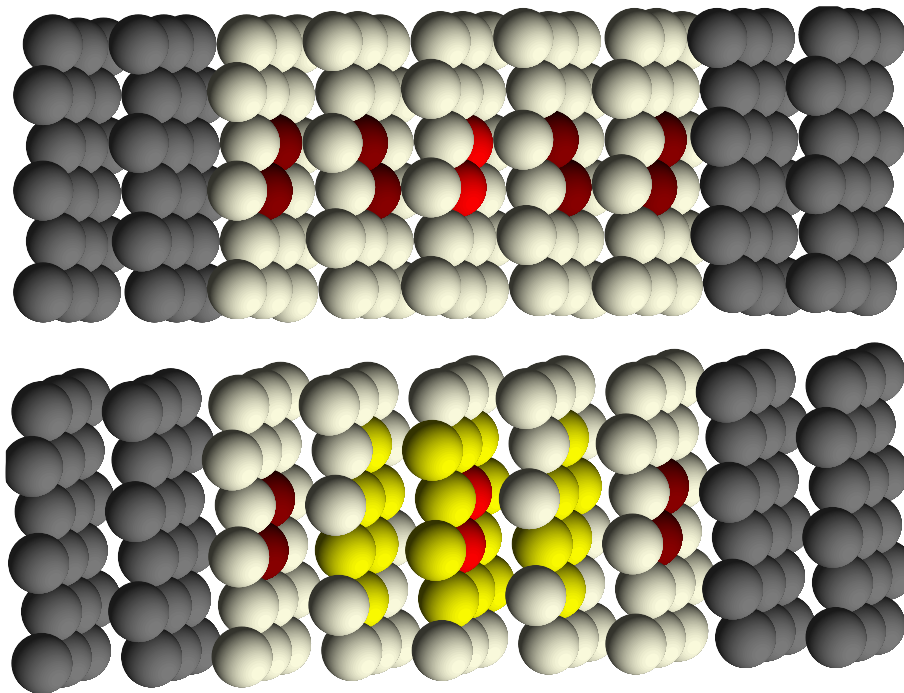
### 8.1. Struktureller Aufbau des Defektclusters

Da der Leitwertcluster momentan maximal fünf Lagen mit 18 Potentialplätzen (wie in Kapitel (7.1) beschrieben) enthalten kann, muss der Defektcluster so gewählt werden, dass dieser maximal drei Lagen umfasst<sup>1</sup>. Da ein Störpotential immer auch eine Störung der Ladungsneutralität bedeutet, ermöglicht erst ein entsprechend großer Defektcluster eine angemessene Ladungsrelaxation und somit eine physikalisch richtige selbstkonsistente Beschreibung des Potentials. Diese zwei Tatsachen müssen bei der Wahl des Defektclusters beachtet werden.

---

<sup>1</sup>Im anderen Fall müsste der Leitwert im gestörten Gebiet berechnet werden, da sich mindestens ein Messpunkt im gestörten Gebiet befände.

Als Defekt werden im Folgenden die zwei Kupferatome einer einzelnen Lage durch Störatome ersetzt. Somit ergibt sich eine gegenüber der Drahtgeometrie symmetrische Störung, deren Einfluss auf die Matrixelemente der GREENSchen Funktion entsprechend einfacher als eine unsymmetrische<sup>2</sup> Störung zu analysieren ist. Es werden zwei unterschiedlich große Defektcluster betrachtet: zum einen der kleinstmögliche (single-site-Näherung), hier werden die zwei Defektatome selbst als Defektcluster behandelt, und zum anderen ein symmetrisch um die zwei Defektplätze angeordneter Cluster mit 24 Atomplätzen (siehe Abbildung 8.1), der eine Ladungsrelaxation um die Störung gestattet. Dieser Defektcluster ent-



**Abbildung 8.1:** Defektcluster für die selbstkonsistente Bestimmung des Defektpotentials: Es werden zwei verschieden große Cluster betrachtet. Oben: Defektcluster mit zwei Potentialtöpfen und der Leitwertcluster mit fünf Lagen. Unten: Defektcluster mit 24 Potentialtöpfen sowie der Leitwertcluster. Die substitutionelle Störung ist hellrot dargestellt. Die restlichen Potentialkugeln des Defektclusters sind gelb gezeichnet. Die ungestörten Kupferatome sind dunkelrot und die ungestörten Vakuumpplätze hell dargestellt. Der Weiterführung des Drahtes ins Unendliche wird durch graue Kugeln veranschaulicht.

hält Plätze von drei Lagen des zu beschreibenden Drahtes. Für die Leitwertberechnung ist es hier nur noch möglich, Lagen mit dem Abstand  $\zeta = 2.0$  zu betrachten.

<sup>2</sup>Z.B. eine Ersetzung eines einzelnen Atoms wäre unsymmetrisch bezüglich der Drahtgeometrie. Diese Einschränkung ist aber nicht technischer Natur. Mit der hier geschilderten Methode lassen sich genauso unsymmetrische Störungen betrachten.

## 8.2. Grundzustandseigenschaften der Nanodrähte mit Defekt

In diesem Abschnitt sollen die Ladungsneutralität, die lokalen Zustandsdichten und die magnetischen Momente der Defekte diskutiert werden.

### 8.2.1. Ladungsneutralität

#### Defektcluster mit zwei Plätzen

In Tabelle 8.1 sind die lokalen Ladungsneutralitäten im ungestörten und im gestörten Draht für den kleinen Defektcluster<sup>3</sup> im Fall von substitutionellen Defekten mit 3d-Übergangsmetallen<sup>4</sup> verzeichnet. Die Ladungsneutralität  $\Delta n$  wird als Differenz zwischen der Ladungsneu-

**Tabelle 8.1:** Ladungsneutralität im 2er-Defektcluster für die verschiedenen 3d-Störungen.

Störung	Z	$\Delta n_{host}$	$\Delta n_{impurity}$	$\Delta n$
Zn	30	-1.045416	-1.245640	-0.200224
Cu	29	-1.045416	-1.045416	0.000000
Ni	28	-1.045416	-1.039256	0.006160
Co	27	-1.045416	-1.170052	-0.124636
Fe	26	-1.045416	-1.314308	-0.268892
Mn	25	-1.045416	-1.437464	-0.392048
Cr	24	-1.045416	-1.483130	-0.437714
V	23	-1.045416	-1.600814	-0.555398
Ti	22	-1.045416	-1.724222	-0.678806
Sc	21	-1.045416	-1.831220	-0.785804

tralität des ungestörten  $\Delta n_{host}$  und des gestörten Systems  $\Delta n_{impurity}$  im gewählten Cluster unter Beachtung der zusätzlichen Ladung definiert

$$\Delta n_{host} = (N_{Val} + N_{Core})_{host} - Z_{host} \quad (8.1)$$

$$\Delta n_{impurity} = (N_{Val} + N_{Core})_{impurity} - Z_{impurity} \quad (8.2)$$

$$\Delta n = \Delta n_{impurity} - \Delta n_{host} . \quad (8.3)$$

Die Ladungsneutralität im ungestörten System ist so groß, da hier nur die zwei Metallatomplätze betrachtet wurden, das Potential des ungestörten Systems jedoch in einer Elementarzelle mit 36 Plätzen selbstkonsistent bestimmt wurde. Es fließt im ungestörten System mehr als eine Elektronenladung ins Vakuum. Insgesamt ergibt sich eine relativ große Ladungsneutralität  $\Delta n$ , weil im 2er-Defektcluster der Ladung kaum Möglichkeit gegeben wird zu relaxieren.

<sup>3</sup>Im folgenden 2er-Defektcluster genannt.

<sup>4</sup>Sie werden im Folgenden kurz als 3d-Störungen bezeichnet.

### Defektcluster mit 24 Potentialplätzen

In Tabelle 8.2 sind die lokalen Ladungsneutralitäten für den großen Defektcluster<sup>5</sup> im Fall von 3d-Störungen verzeichnet. Die Ladungsneutralität ist aufgrund der ausgedehnten La-

**Tabelle 8.2:** Ladungsneutralität im 24er-Defektcluster für die verschiedenen 3d-Störungen.

Störung	Z	$\Delta n_{host}$	$\Delta n_{impurity}$	$\Delta n$
Zn	30	-2.436514	-2.474668	-0.038154
Cu	29	-2.436514	-2.436514	0.000000
Ni	28	-2.436514	-2.476298	-0.039784
Co	27	-2.436514	-2.467550	-0.031036
Fe	26	-2.436514	-2.476119	-0.039605
Mn	25	-2.436514	-2.484759	-0.048245
Cr	24	-2.436514	-2.497760	-0.061246
V	23	-2.436514	-2.517312	-0.080798
Ti	22	-2.436514	-2.581203	-0.144689
Sc	21	-2.436514	-2.564274	-0.127760

dungsrelaxation besser als im Falle des kleinen Defektclusters. Die Störung wird mit dem 24er-Defektcluster besser beschrieben. Die Ladungsneutralität des ungestörten Systems ist zwar nominell schlechter, aber pro Platz im Cluster deutlich besser als für den kleinen Cluster<sup>6</sup>.

### 8.2.2. Lokale Zustandsdichten

Im Anhang (F) sind die drehmomentaufgelösten Zustandsdichten am Defektplatz mit der im ungestörten Kupferdraht verglichen. Man erkennt, dass sich die Lage der d-Zustände bezüglich der FERMI-Energie stark verschiebt. Sie wandern mit absteigender Ladungszahl  $Z$  zu immer höheren Energien. Während sie im Nickel und im Kupfer noch unterhalb der FERMI-Energie liegen, prägen sie für alle anderen Elemente die elektronische Struktur an der FERMI-Energie stark. Die lokale Zustandsdichte der Majoritätselektronen von Kobalt, Eisen und Mangan stimmt im Bereich der FERMI-Energie sehr gut mit der von Kupfer überein<sup>7</sup>. Die Zustandsdichte zeigt wie schon im idealen Kupferdraht eine starke Strukturierung. Die Ursache dieser Strukturierung ist in der Quantisierung der elektronischen Struktur aufgrund der verringerten Dimensionalität des Systems zu finden (siehe Diskussion in Kapitel (6)).

Die Transporteigenschaften in gestörten dreidimensionalen Systemen hängen wesentlich von der elektronischen Struktur an der FERMI-Energie ab (MERTIG 1994). Die Störung der

<sup>5</sup>Im folgenden 24er-Defektcluster genannt.

<sup>6</sup>Betrachtet man die Ladungsneutralität im ungestörten System in der gesamten Elementarzelle, ist der Wert kleiner als  $10^{-5}$  Elektronenladungen. In der obigen Tabelle wird ein Cluster betrachtet, der nur einen Teil aller Plätze zweier Elementarzellen enthält.

<sup>7</sup>Hier ist die Übereinstimmung im Fall des 2er-Defektcluster deutlich besser als für den physikalisch interessanteren 24er-Defektcluster.

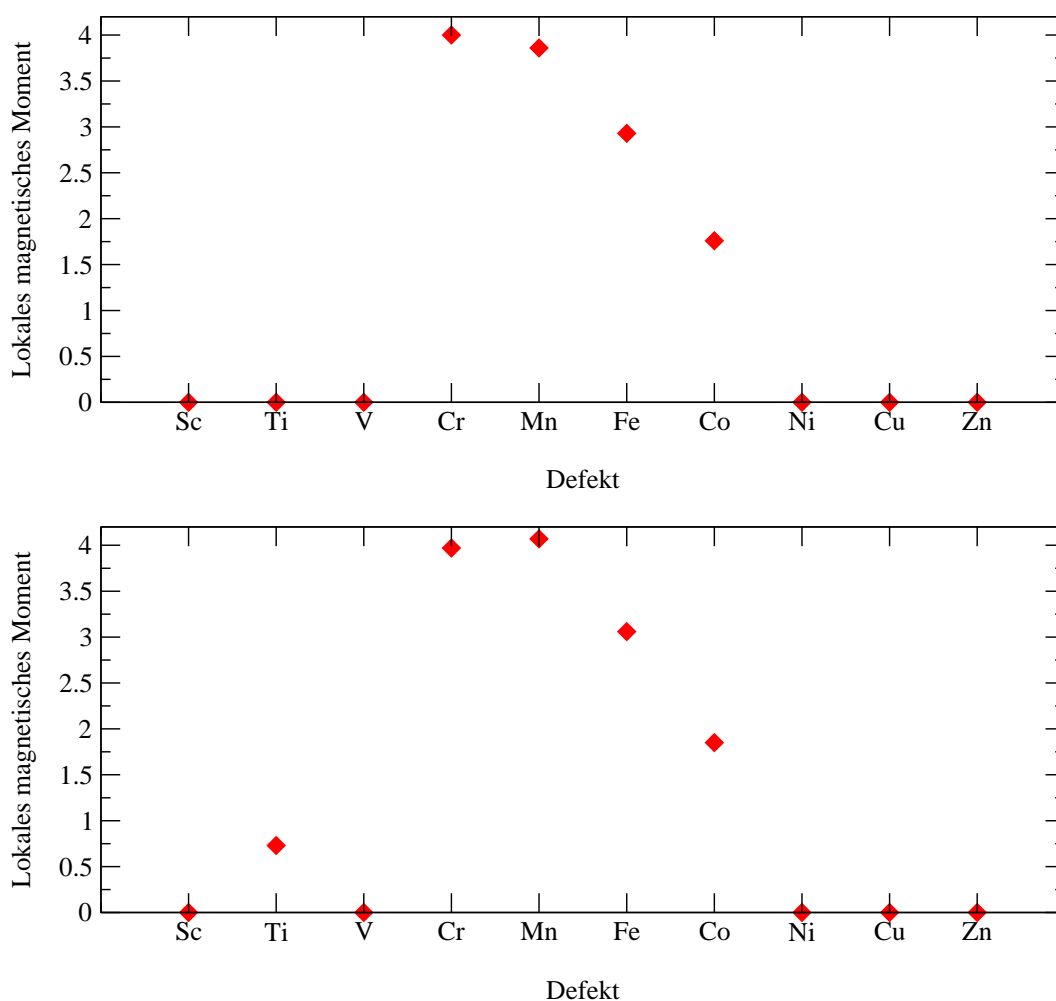


elektronischen Struktur an der FERMI-Energie bestimmt auch im Fall der quasieindimensionalen Drähte den Leitwert.

Es zeigen sich kleine Unterschiede in der Zustandsdichte für den 2er- und den 24er-Defektcluster. Die Differenzen sind für Elemente mit kleinerer Ladungszahl größer. Dies ist in der besseren Beschreibung der gestörten elektronischen Struktur im 24er-Defektcluster (aufgrund der Ladungsrelaxation) begründet.

### 8.2.3. Lokale magnetische Momente

Die lokalen magnetischen Momente für den 2er- und den 24er-Defektcluster sind in Abbildung 8.2 in Abhängigkeit von der Ladungszahl der Störatome dargestellt. Der Verlauf der



**Abbildung 8.2:** Die lokalen magnetischen Momente pro Atom am Defektplatz für den 2er- (oben) und den 24er-Defektcluster (unten).

Magnetisierung mit der Ladungszahl sowie die Stärke der Magnetisierung ist in beiden Clustern sehr ähnlich. Es ergeben sich wiederum größere Abweichungen für stärkere Störungen.

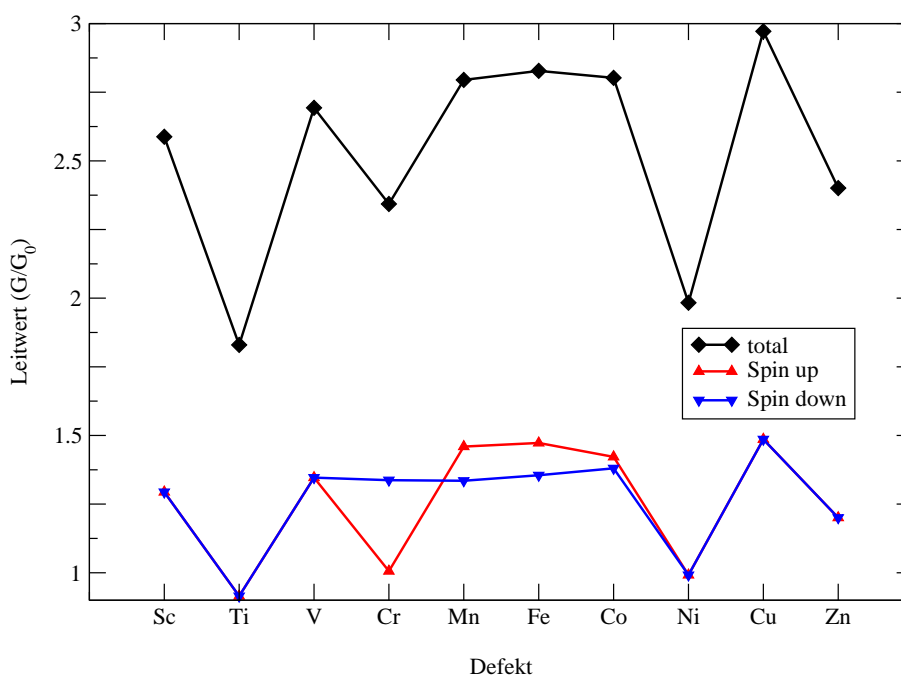
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die elektronische Struktur des 2er- und

des 24er-Defektclusters unwesentlich unterscheiden. Die Differenzen in der elektronischen Struktur wachsen mit der Stärke der Störung.

## 8.3. Leitwerte

### 8.3.1. Vergleich unterschiedlicher Defektcluster

In Abbildung 8.3 und Abbildung 8.4 sind die Leitwerte in Abhängigkeit vom Störatom für den 2er- und den 24er-Defektcluster dargestellt. Die Leitwerte wurden jeweils für die



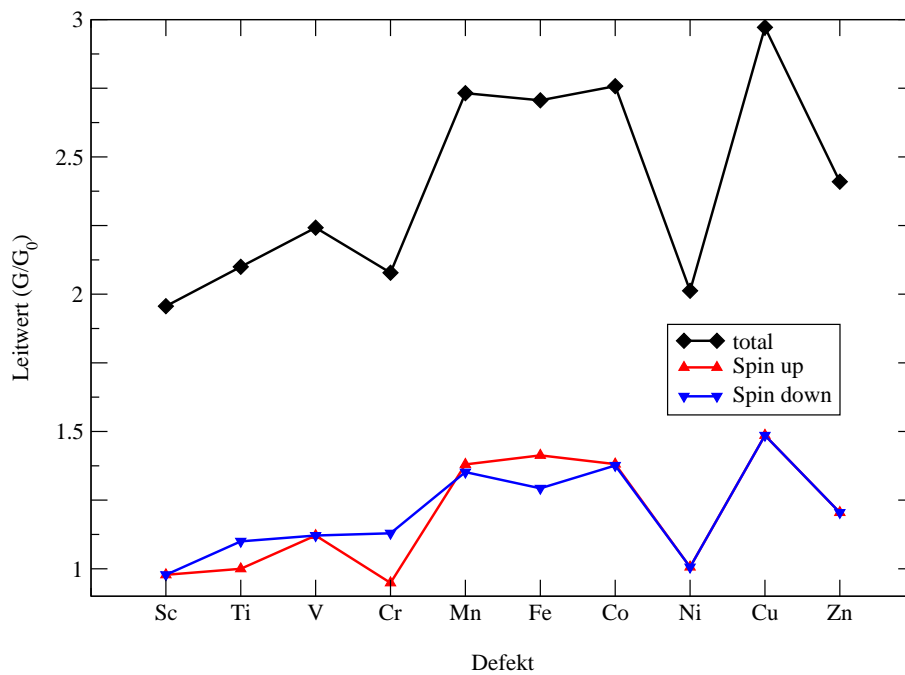
**Abbildung 8.3:** Die Leitwerte gestörter Drähte für den 2er-Defektcluster: Majoritätselektronen (rot), Minoritätselektronen (blau).

Majoritäts- und die Minoritätselektronen berechnet<sup>8</sup>. In beiden Bildern ist der Leitwert für einen Lagenabstand  $\zeta = 2.0$  dargestellt. Der Wert für Kupfer entspricht dem ungestörten Draht. Wie aus der elektronischen Struktur zu erwarten war, zeigen sich Unterschiede im Leitwert zwischen beiden Clustern. Die Unterschiede sind für stärkere Störungen<sup>9</sup> besonders groß.

Da die elektronische Struktur der Majoritätselektronen für Kobalt, Eisen und Mangan sehr ähnlich zu der von Kupfer ist, ist die Störung dieses Spinkanals für diese Elemente nur sehr gering. Der Leitwert weicht nur wenig vom ungestörten Draht ab. Im Minoritätskanal ist die Abweichung der elektronischen Struktur für die magnetischen Störungen viel stärker. Hier weicht der Leitwert stärker vom Wert des idealen Kupferdrahtes ab.

<sup>8</sup>Der totale Leitwert ergibt sich jetzt aus der Summe über beide Spinkanäle. Er ist somit für Kupfer doppelt so groß angegeben wie im Fall der ungestörten Drähte.

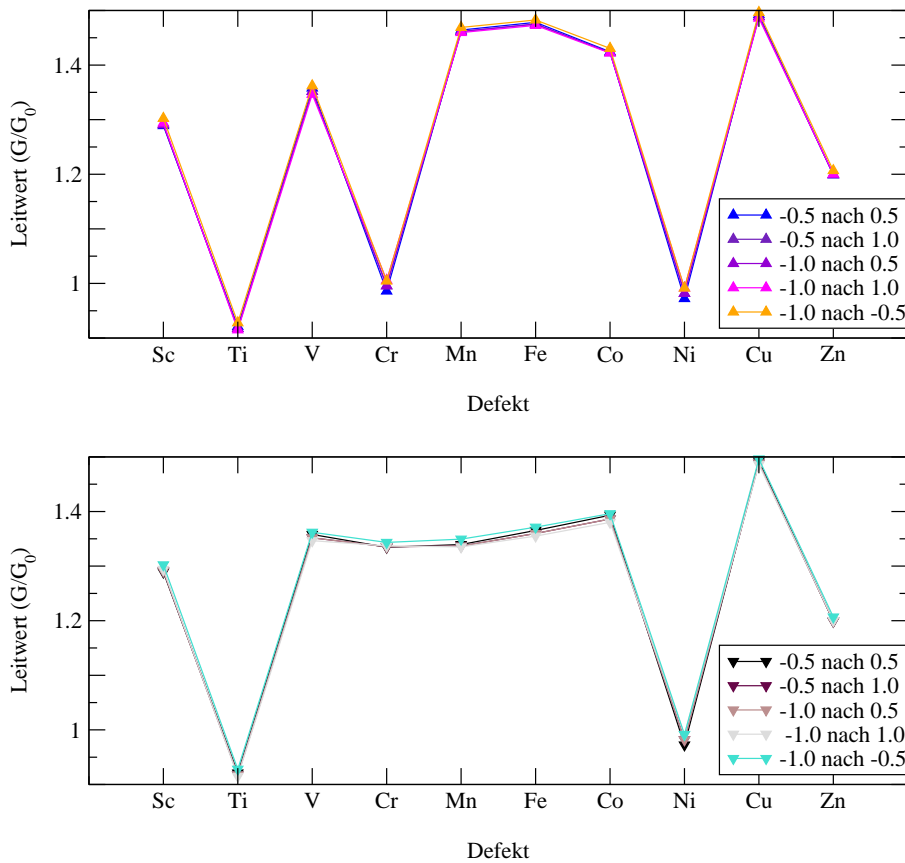
<sup>9</sup>Störungen mit einer von Kupfer stärker abweichende Ladungszahl.



**Abbildung 8.4:** Die Leitwerte gestörter Drähte für den 24er-Defektcluster: Majoritätselektronen (rot), Minoritätselektronen (blau).

### 8.3.2. Variation des Lagenabstandes

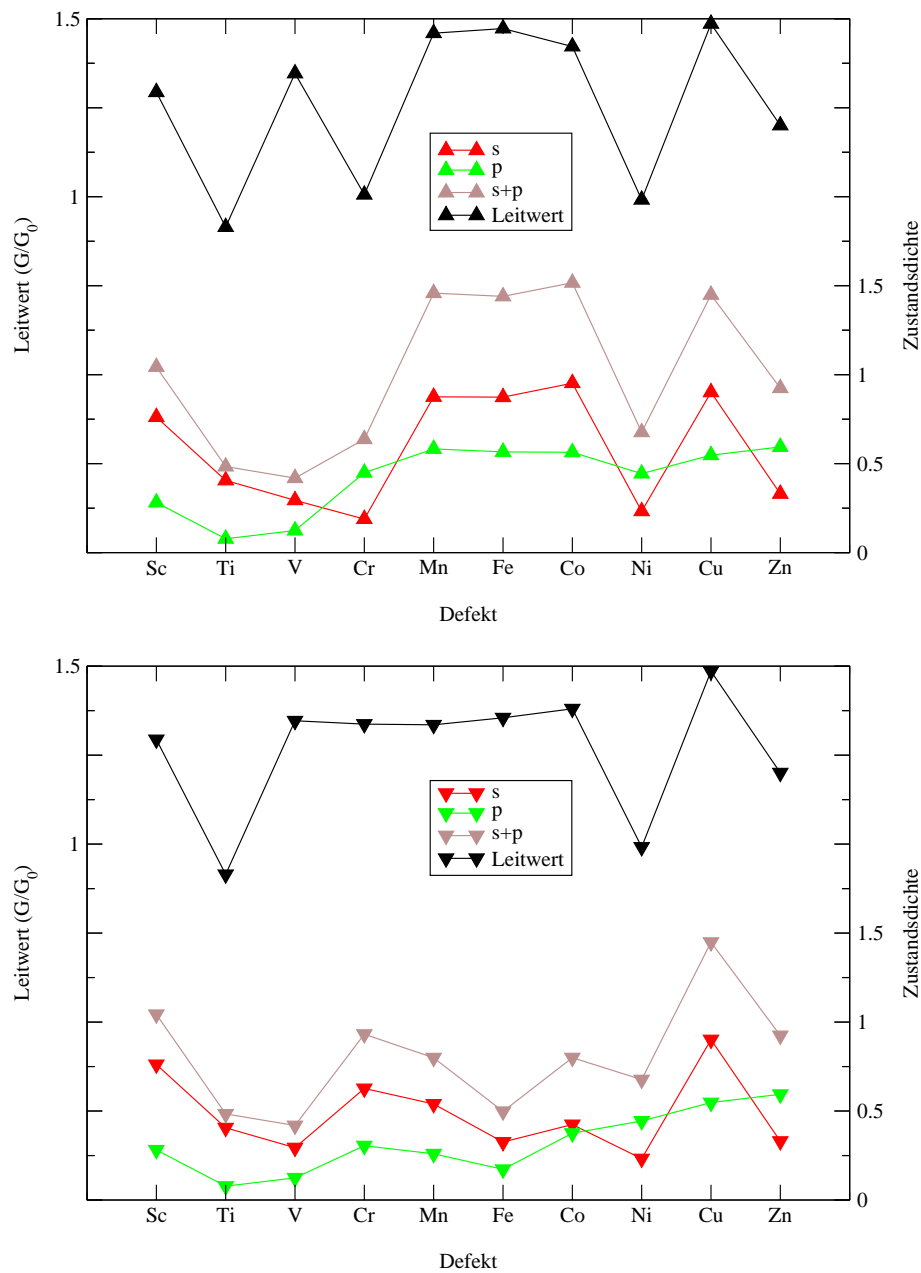
Der 2er-Defektcluster erlaubt eine Variation des Lagenabstandes zur Leitwertberechnung. In Abbildung 8.5 ist der Leitwert für verschiedene Lagenabstände dargestellt. Da die Temperatur  $T = 2\text{ K}$  für die Berechnung der GREENschen Funktion gewählt wurde, sind die Abweichungen nur sehr gering. Hervorzuheben ist der Abstand  $\zeta = 0.5$  zwischen den Lagen  $-1.0$  nach  $-0.5$ . Hier wurde der Leitwert für zwei Lagen berechnet, die sich beide auf einer Seite von der Störung befinden. Die Störung befindet sich nicht mehr zwischen den beiden Lagen. Dieser Leitwert stimmt sehr gut mit den anderen Verläufen überein. Dieser anschaulich etwas irritierende Fakt ist quantenmechanisch leicht mittels der GREENschen Funktion zu verstehen. Da diese die elektronische Struktur des Gesamtsystems beschreibt, wird der Einfluss der Störung auch widerspiegelt, wenn selbige nicht innerhalb der betrachteten Lagen liegt.



**Abbildung 8.5:** Variation des Lagenabstandes bei gestörten Drähten. Oben: Majoritätskanal, unten: Minoritätskanal. Die Kurven sind nach ansteigendem Lagenabstand sortiert. Die Kurve '-1.0 nach -0.5' entspricht der Leitwertberchnung ohne Einschluss der Störung.

### 8.3.3. Anteil der sp-Elektronen am Leitwert

In Abbildung 8.6 und 8.7 sind die s-Zustandsdichten, die p-Zustandsdichten bei der FERMI-Energie und deren Summe im Vergleich mit dem Leitwert für beide Clustergrößen dargestellt. Es zeigt sich, dass der prinzipielle Verlauf des Leitwertes für den Majoritätskanal durch die Summe beider lokaler Zustandsdichten bei  $E_F$  widergespiegelt wird. Vergleicht man nur die s-Zustandsdichte, zeigt sich auch hier schon eine gute Übereinstimmung im Verlauf. Die p-Zustände haben demzufolge nur geringen Einfluss auf den Transport. Der Leitwert verhält sich nahezu proportional zur lokalen s- und p-Zustandsdichte am Defektplatz bei  $E_F$ . Die Störungen haben vor allem wegen der sp-Streuung einen Einfluss auf den Leitwert des Majoritätskanals. Für den Minoritätskanal ist diese Erklärung zu einfach, es zeigen sich deutliche Abweichungen. Die Abweichungen im Vergleich (Abbildung 8.6 und 8.7) werden durch d-Streuung und Wechselwirkung zwischen den beiden Defektatomen verursacht. Diese Effekte sind vor allem für den Minoritätskanal nicht vernachlässigbar (PAPANIKOLAOU, OPITZ, ZAHN und MERTIG 2002). Der Leitwert wird offensichtlich hauptsächlich durch die

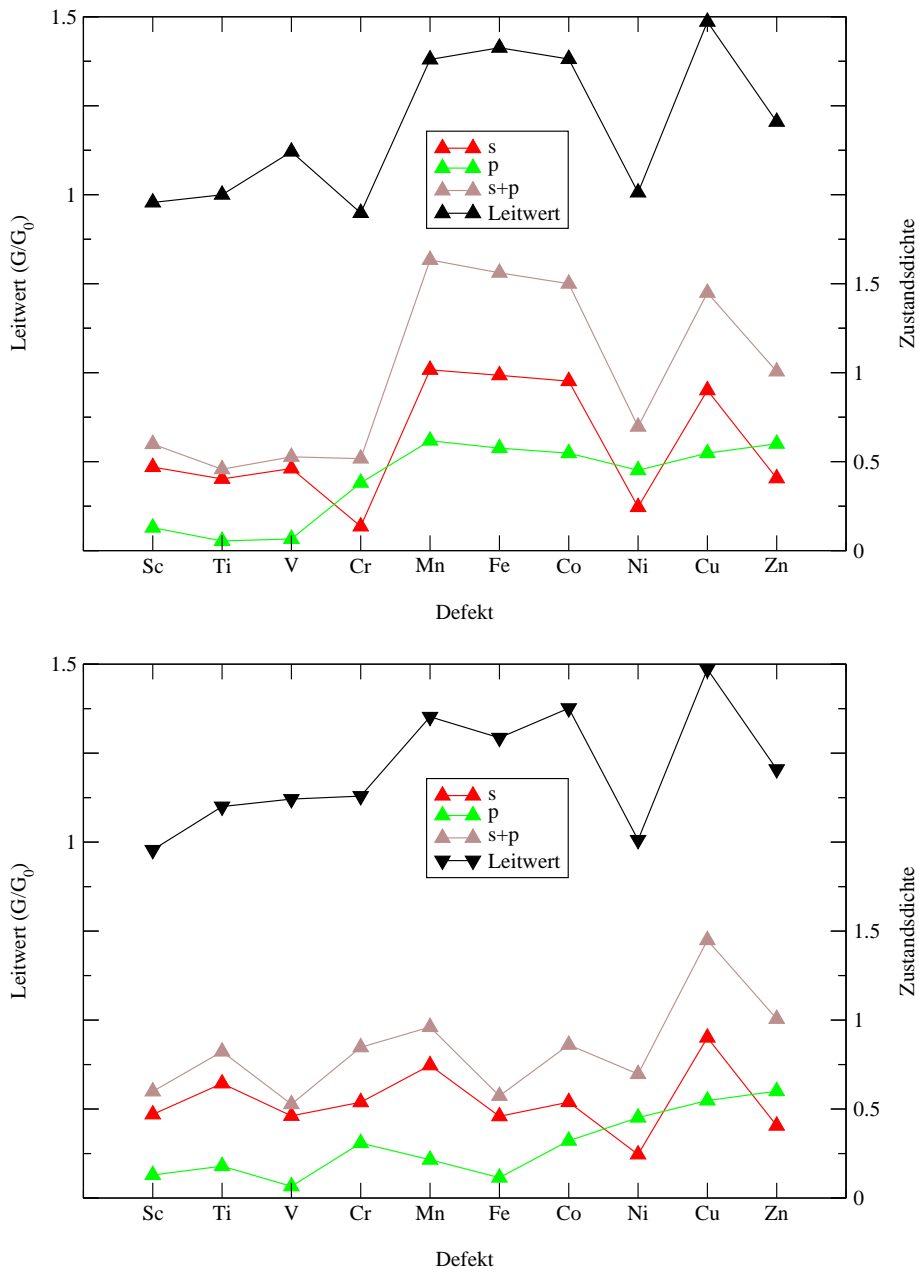


**Abbildung 8.6:** Vergleich Leitwerte (schwarz) gestörter Drähte und der lokalen Zustandsdichte am Defektplatz (s: rot, p: grün, s+p: braun) bei  $E_F$  für den 2er-Defektcluster. Oben ist der Majoritäts- und unten der Minoritätskanal dargestellt.

elektronische Struktur bei  $E_F$  beeinflusst (MERTIG 1994).

Wird der Einfluss eines einzelnen Störatoms (unsymmetrische Störung) auf den Leitwert untersucht, zeigt sich, dass diese Resultate sehr einfach mit Hilfe der lokalen s- und d-Zustandsdichte am Defektplatz interpretierbar sind (PAPANIKOLAOU et al. 2002). Es zeigt sich, dass im Fall von zwei Störatomen die Wechselwirkung zwischen beiden Atomen einen wesentlichen Einfluss auf die Transporteigenschaften haben (PAPANIKOLAOU et al. 2002).

Innerhalb dieses Abschnitts konnte gezeigt werden, dass sich die Transporteigenschaften



**Abbildung 8.7:** Vergleich Leitwerte (schwarz) gestörter Drähte und der lokalen Zustandsdichte (s: rot, p: grün, s+p: braun) bei  $E_F$  für den 24er-Defektcluster. Oben ist der Majoritäts- und unten der Minoritätskanal dargestellt.

ten gestörter Nanodrähte mit dem hier vorgestellten *ab initio* Zugang sehr gut beschreiben lassen. Dieser Transport kann aufgrund der lokalen elektronischen Struktur am Defektplatz verstanden werden.

## 9. Zusammenfassung

Im ersten Teilabschnitt dieser Arbeit wurden *ab initio* Rechnungen zur elektronischen Struktur von Nanodrähten vorgestellt. Die Grundzustandseigenschaften von Natrium- und Kupferdrähten wurden in einer nichtrelativistischen Beschreibung, welche auf der Spindichtefunktionaltheorie in lokaler Spindichtenäherung basiert, unter Verwendung der Screened KKR-Methode untersucht. Grundlage für diese Untersuchungen war die Erweiterung des Screened KKR-Verfahrens für quasieindimensionale Strukturen. Erste Anwendungen erfolgten für Natriumdrähte. Die Elektronenstruktur eines Natriumdrahtes als Vertreter eines einfachen Metalls bietet die Möglichkeit des direkten Vergleichs mit einem Modelldraht freier Elektronen (Jelliummodell). Die atomare Struktur des Drahtes wurde in Anlehnung an die dreidimensionale Volumenstruktur vorgegeben. Obwohl die betrachteten Eigenschaften stark von der Struktur des quasieindimensionalen Systems abhängen, wurden Gitterrelaxationen im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.

Durch die Untersuchung des elektronischen Grundzustandes von idealen Natrium- und Kupferdrähten konnte die Anwendbarkeit der hier verwendeten Methode auf quasieindimensionale Systeme bewiesen werden. Es wurde gezeigt, dass die Beschreibung der Drahtoberfläche mit zwei äußeren Vakuumlagen gut möglich ist. Die verwendete Elementarzelle garantiert ein genügend starkes Abklingen der Ladungsdichte am Rand der Elementarzelle. Lokale Untersuchungen zeigen, dass in genügend großer Entfernung von den Ecken die Oberfläche des Kupferdrahtes der einer zweidimensional ausgedehnten, flachen Kupferoberfläche gleicht.

Die Quantisierung der elektronischen Struktur aufgrund der Endlichkeit des Systems in  $x$ - und  $y$ -Richtung lässt sich mittels eines Modells freier Elektronen verstehen. Es wurden VAN HOVE-Singularitäten in der Zustandsdichte und die dazugehörigen Minibänder in der Bandstruktur beider Metalldrähte gefunden. Es wurde gezeigt, dass die elektronische Struktur des Natriumdrahtes im gesamten Energiebereich mit dem Modell freier Elektronen übereinstimmt. Dagegen konnte für den Kupferdraht nur im Bereich der  $s$ -Elektronen eine gute Übereinstimmung gefunden werden. Im Bereich der  $d$ -Elektronen zeigten sich Peaks infolge lokalisierter Zustände. Eine einfache Diskussion im Sinne von freien Elektronen ist jedoch nicht möglich. Der Einfluss der  $s$ - $d$ -Hybridisierung auf die elektronische Struktur am FERMI-Niveau wurde gezeigt.

Die Untersuchungen der elektronischen Struktur in Abhängigkeit von der Drahtdicke lassen sich ebenfalls mit dem Modell freier Elektronen verstehen. Die Dichte der Minibänder in der Bandstruktur wächst mit der Dicke der Drähte. Es wurde außerdem die Form der dazugehörigen Eigenfunktionen in der  $x$ - $y$ -Ebene untersucht. Die Eigenzustände besitzen charakteristische Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in der  $x$ - $y$ -Ebene, deren Form aus dem

Quantenconfinement erklärbar ist. Es zeigt sich, dass in Übereinstimmung mit dem Modell die Form der Aufenthaltswahrscheinlichkeit und die Reihenfolge der Eigenzustände vom Drahtdurchmesser unabhängig ist. Eine Variation der Form des Drahtquerschnitts führt zur energetischen Verschiebung und zur Änderung der Form der Eigenzustände.

Die elektronische Struktur des Kupferdrahtes wird wesentlich durch die d-Elektronen geprägt. Im niedrigen Energiebereich gleicht das Quantenconfinement dem freier Elektronen. Im Bereich der d-Elektronen ist dieses Confinement überdeckt. Im Bereich der FERMI-Energie prägen VAN-HOVE-Singularitäten die elektronische Struktur. Dieses Verhalten ist durch eine Hybridisierung von s-p- und d-Elektronen erklärbar. Damit sind die Quanteneffekte im Bereich der FERMI-Energie auch nicht durch ein Modell freier Elektronen erklärbar.

Neben den Eigenschaften translationsinvarianter idealer Drähte wurde auch der Einfluss von substitutionellen Fremdatomen auf die Elektronenstruktur des Drahtes untersucht. Auf der Grundlage der Methode der GREENSchen Funktion ergibt sich die Möglichkeit, durch Lösung einer DYSON-Gleichung die GREENSche Funktion des gestörten Drahtes aus der GREENSchen Funktion des idealen, unendlich langen Drahtes zu berechnen. Mit der GREENSchen Funktion des gestörten Systems werden die Potentiale der Fremdatome selbstkonsistent bestimmt. Es wurde der Einfluss von 3d-Übergangsmetall-Störungen auf die elektronische Struktur von  $2 \times 2$ -Kupferdrähten untersucht. Dabei wurde die Ladungsstörung der Umgebung für einen großen Defektcluster bis zu den übernächsten Nachbarn des Defektes einbezogen. Zu Testzwecken wurde auch ein sehr kleiner, dafür aber leichter analysierbarer Cluster aus zwei Fremdatomen betrachtet. Mögliche Gitterrelaxationen aufgrund der Störung wurden vernachlässigt.

Die Transporteigenschaften quasieindimensionaler Nanodrähte wurden auf Grundlage des LANDAUER-BÜTTIKER- Formalismus (LANDAUER (1957) und BÜTTIKER (1986)) unter Verwendung eines GREENSchen Funktions-Formalismus aus der elektronischen Struktur der idealen bzw. gestörten Systeme berechnet. Die GREENSche Funktion und die radialen Eigenlösungen der selbstkonsistent bestimmten Systeme sind Eingangsgrößen eines von BARANGER und STONE (1989) vorgeschlagenen Formalismus, der hier für quasieindimensionale Systeme adaptiert wurde. Die Leitwertberechnung an idealen Drähten diente dem Test der Methode. Im ballistischen Grenzfall ist der Transport durch ideale Drähte durch die Zahl der bei  $E_F$  zur Verfügung stehenden Blochwellen (Kanäle) festgelegt (LANDAUER (1957), BÜTTIKER et al. (1985) und BÜTTIKER (1986)) und entspricht immer einer natürlichen Zahl. Fremdatome wirken im idealen Draht wie Filter und reduzieren den Transmissionskoeffizienten eines Kanals auf einen Wert kleiner 1 und verringern somit immer den Leitwert der idealen Drähte. Im abschließenden Teil dieser Arbeit wurden die Leitwerte für  $2 \times 2$ -Kupferdrähte mit substitutioneller Störung durch andere 3d-Übergangsmetallatome berechnet und die Resultate diskutiert.

Für die Berechnung der Transporteigenschaften wurde an dem Testsystem Natriumdraht die notwendige  $k$ -Netzdichte und die entsprechende Temperatur bestimmt. Es wurde gezeigt, dass das unphysikalische Potentialgebirge der allein stehenden Referenzpotentiale am Rand des betrachteten Systems einen großen Einfluss auf die Leitwertberechnung hat. In einem streng quasieindimensionalen System ergeben sich zusätzliche Pfade, über die sich ein Extra-Beitrag zum Leitwert ergibt. Der Übergang zu einem dreidimensional fortgesetzten Drahtgitter mit nahezu entkoppelten Nanodrähten konnte als Alternative aufgezeigt werden.



---

Der Leitwert wurde für unterschiedliche Lagenabstände berechnet. Der sich ergebende Abfall des Leitwertes mit ansteigendem Abstand kann mit der verwendeten endlichen Temperatur für die Berechnung der GREENSchen Funktion erklärt werden. Der Kupfer- und Natriumdraht zeigen vergleichbare Resultate. Für beide Metalle ergeben sich im Fall von  $2 \times 2$ -Drähten drei Kanäle pro Spinrichtung, die zum Transport beitragen. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Leitwertes von der Drehmomententwicklung zeigt, dass die s- und p-Elektronen die wesentlichen Beiträge liefern, der Beitrag der d-Elektronen aber nicht vernachlässigbar klein ist. In einer lokalen Untersuchung der Leitwertkoeffizienten wurde gezeigt, dass der Strom zum größten Teil über die Metallatome fließt. Direkt oberhalb der Drahtoberfläche fallen die Leitwertkoeffizienten um den Faktor Vier ab. Zum Rand des betrachteten Systems ergibt sich ein Abfall um vier Größenordnungen.

Am Beispiel des  $2 \times 2$ -Kupferdrahtes wurde der Einfluss substitutioneller 3d-Übergangsmetallstörungen auf die Transporteigenschaften untersucht. Es zeigt sich, dass der Leitwert wesentlich durch die elektronische Struktur am Defektplatz im Bereich der FERMI-Energie beeinflusst wird. Die Einzelbeiträge von Majoritäts- und Minoritätselektronen zum Leitwert wurde für magnetische Störungen spinabhängig untersucht. Der Leitwert korrespondiert für die Majoritätselektronen zu wesentlichen Teilen zur s-Zustandsdichte an der FERMI-Energie am Defektplatz. Davon abweichende Werte können durch s-d-Streuung erklärt werden. Der Beitrag der Minoritätselektronen ist nicht in diesem einfachen Bild erklärbar. Vergleichsuntersuchungen von Einzeldefekten zeigen, dass hier Quanten-Interferenzeffekte der Defektpaare den Transport wesentlich beeinflussen.

Innerhalb dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Screened KKR-Methode erfolgreich zur *ab initio* Beschreibung von quasiaeindimensionalen metallischen Nanodrähten eingesetzt werden kann. Neben einer Untersuchung von idealen Drähten ist der Einfluss von Störungen auf die elektronische Struktur mit dieser GREENSchen Funktions-Methode sehr gut möglich. Aufbauend auf die Kenntnis der GREENSchen Funktion kann auch eine gute Beschreibung des elektronischen Transports gegeben werden.



**Teil IV.**  
**Anhang**



# A. Berechnung der Dichte-Matrix in erster Ordnung Störungstheorie

## A.1. Aufstellen der Bewegungsgleichung

Die Dichte-Matrix  $\rho$  ergibt sich in erster Ordnung Störungstheorie aus

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 . \quad (\text{A.1})$$

Mittels der Bewegungsgleichung (Gl. (5.16)) für die Dichtematrix  $\rho$  bzw. der entsprechenden für  $\rho_0$  lässt sich die zeitliche Evolution von  $\rho_1$  beschreiben

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho_1}{dt} &= i\hbar \left( \frac{d\rho}{dt} - \frac{d\rho_0}{dt} \right) & (\text{A.2}) \\ &= [\mathcal{H}, \rho] - [\mathcal{H}_0, \rho_0] \\ &= [\mathcal{H}, \rho_1] + [\mathcal{H}, \rho_0] - [\mathcal{H}_0, \rho_0] \\ &= [\mathcal{H}_0, \rho_1] + [\mathcal{H}_1, \rho_1] + [\mathcal{H}_0, \rho_0] + [\mathcal{H}_1, \rho_0] - [\mathcal{H}_0, \rho_0] \\ i\hbar \frac{d\rho_1}{dt} &= \underline{[\mathcal{H}_0, \rho_1]} + \underline{[\mathcal{H}_1, \rho_1]} + \underline{[\mathcal{H}_1, \rho_0]} . & (\text{A.3}) \end{aligned}$$

Da der mittlere Term von zweiter Ordnung ist, erhält man die Gleichung (5.18).

## A.2. Berechnung der Matrixelemente

Aus der Gleichung (5.18) erhält man durch Einsetzen von  $\rho_0$  (Gl. (5.17)) und der Gleichung (5.19)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho_1}{dt} &= \mathcal{H}_0 \rho_1(t) + e\varphi(\mathbf{r}, t) \int d\alpha f(\epsilon_\alpha) |\Psi_\alpha\rangle \langle \Psi_\alpha| \\ &\quad - \rho_1(t) \mathcal{H}_0 - \left\{ \int d\alpha f(\epsilon_\alpha) |\Psi_\alpha\rangle \langle \Psi_\alpha| \right\} e\varphi(\mathbf{r}, t) . \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Im folgenden Rechenschritt wird die Gleichung (A.4) in Matrix-Schreibweise  $[\mathcal{X}]_{\alpha\beta} = \langle \Psi_\alpha^* | \mathcal{X} | \Psi_\beta \rangle$  ausgewertet

$$\begin{aligned} i\hbar \left[ \frac{d}{dt} \rho_1 \right]_{\alpha\beta} &= \epsilon_\alpha [\rho_1]_{\alpha\beta} + e \langle \Psi_\alpha | \varphi \int d\alpha' f(\epsilon_{\alpha'}) |\Psi_{\alpha'}\rangle \langle \Psi_{\alpha'} | \Psi_\beta \rangle \\ &\quad - \epsilon_\beta [\rho_1]_{\alpha\beta} - e \langle \Psi_\alpha | \int d\alpha' f(\epsilon_{\alpha'}) |\Psi_{\alpha'}\rangle \langle \Psi_{\alpha'} | \varphi | \Psi_\beta \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Durch Zusammenfassung und Umformung erhält man somit die Gleichung (5.20)

$$\begin{aligned}
 i\hbar \left[ \frac{d}{dt} \rho_1 \right]_{\alpha\beta} &= - \varepsilon_{\beta\alpha} [\rho_1]_{\alpha\beta} \\
 &+ e \int d\alpha' f(\varepsilon_{\alpha'}) \langle \Psi_\alpha | \varphi | \Psi_{\alpha'} \rangle \delta_{\alpha'\beta} \\
 &- e \int d\alpha' f(\varepsilon_{\alpha'}) \delta_{\alpha\alpha'} \langle \Psi_{\alpha'} | \varphi | \Psi_\beta \rangle \\
 &= - \varepsilon_{\beta\alpha} [\rho_1]_{\alpha\beta} \\
 &+ ef(\varepsilon_\beta) \varphi_{\alpha\beta} \cos(\omega t) e^{-\delta|t|} \\
 &- ef(\varepsilon_\alpha) \varphi_{\alpha\beta} \cos(\omega t) e^{-\delta|t|} .
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

### A.3. Lösen der Differentialgleichung

Eine sehr anschauliche Einführung in das Lösen einer Differentialgleichung mittels integrierendem Faktor ist in (NAGLE und SAFF 1996) zu finden. Die Gleichung (5.20) entspricht in der Form der folgenden Gleichung

$$A \frac{dy}{dx} = -By + CD(x) . \tag{A.7}$$

Durch einfaches Umformen erhält man

$$0 = \left( \frac{B}{A}y - \frac{C}{A}D(x) \right) dx + dy . \tag{A.8}$$

Im Folgenden wird  $\left( \frac{B}{A}y - \frac{C}{A}D(x) \right) \equiv M$  und  $1 \equiv N$  gesetzt. Dies entspricht den Faktoren vor  $dx$  und  $dy$  in Gleichung (A.8). Damit ergibt sich

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{B}{A} \tag{A.9}$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = 0 \tag{A.10}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial M}{\partial y} \neq \frac{\partial N}{\partial x} . \tag{A.11}$$

Nach Gleichung (A.11) ist die Differentialgleichung A.7 nicht exakt, da sie nicht als totales Differential interpretierbar ist. Sie ist allerdings mit einem integrierenden Faktor  $\mu(x)$  in eine exakte Differentialgleichung überführbar. Nach (NAGLE und SAFF (1996), Section 2.5, Gleichung 8) ergibt sich dieser aus

$$\mu(x) = \exp \left( \int dx \frac{\partial M/\partial y - \partial N/\partial x}{N} \right) \tag{A.12}$$

Mit den Gleichungen (A.9, A.10) folgt für Gleichung (A.8)

$$\mu(x) = e^{\frac{B}{A}x} \tag{A.13}$$

$$\Rightarrow 0 = e^{\frac{B}{A}x} \left( \frac{B}{A}y - \frac{C}{A}D(x) \right) dx + e^{\frac{B}{A}x} dy . \tag{A.14}$$

Bezeichnet man jetzt wieder  $e^{\frac{B}{A}x} \left( \frac{B}{A}y - \frac{C}{A}D(x) \right)$  mit  $M'$  und  $e^{\frac{B}{A}x}$  mit  $N'$ , kann gezeigt werden, dass die Gleichung (A.14) exakt ist

$$\frac{\partial M'}{\partial y} = e^{\frac{B}{A}x} \frac{B}{A} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\partial N'}{\partial x} = e^{\frac{B}{A}x} \frac{B}{A} \quad (\text{A.16})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial M'}{\partial y} = \frac{\partial N'}{\partial x} . \quad (\text{A.17})$$

Damit kann die Gleichung (A.14) als totales Differential  $0 \equiv F = \partial F/\partial x dx + \partial F/\partial y dy$  aufgefasst werden. Es kann jetzt  $F(x, y)$  berechnet werden

$$\frac{\partial F}{\partial x} = M' := e^{\frac{B}{A}x} \left( \frac{B}{A}y - \frac{C}{A}D(x) \right) \quad (\text{A.18})$$

$$\Rightarrow F(x, y) = \int dx \left\{ e^{\frac{B}{A}x} \left( \frac{B}{A}y - \frac{C}{A}D(x) \right) \right\} + \text{Const}(y) \quad (\text{A.19})$$

$$\Rightarrow F(x, y) = ye^{\frac{B}{A}x} - \frac{C}{A} \int dx e^{\frac{B}{A}x} D(x) + \text{Const}(y) . \quad (\text{A.20})$$

Um  $\text{Const}(y)$  zu berechnen geht man von

$$\frac{\partial F}{\partial y} = N' := e^{\frac{B}{A}x} \quad (\text{A.21})$$

aus und vergleicht dies mit der partiellen Ableitung von Gleichung (A.20) nach  $y$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = e^{\frac{B}{A}x} - 0 + \frac{d \text{Const}(y)}{dy} \quad (\text{A.22})$$

$$\Rightarrow \frac{d \text{Const}(y)}{dy} = 0 \quad (\text{A.23})$$

$$\Rightarrow \text{Const}(y) = \text{Const} . \quad (\text{A.24})$$

Eine mögliche Lösung ergibt sich mit  $\text{Const} = 0$

$$F(x, y) = 0 = ye^{\frac{B}{A}x} - \frac{C}{A} \int dx e^{\frac{B}{A}x} D(x) \quad (\text{A.25})$$

$$y = \frac{C}{A} e^{-\frac{B}{A}x} \int dx e^{\frac{B}{A}x} D(x) . \quad (\text{A.26})$$

### A.3.1. Lösung für $[\rho_1]_{\alpha\beta}$

Überträgt man die Lösung (A.26) auf die Gleichung (5.20), erhält man

$$[\rho_1]_{\alpha\beta}(t) = \frac{ef_{\beta\alpha}\varphi_{\alpha\beta}}{i\hbar} e^{-\frac{\varepsilon\beta\alpha}{i\hbar}t} \int dt e^{\frac{\varepsilon\beta\alpha}{i\hbar}t} \cos(\omega|t|) e^{-\delta t} . \quad (\text{A.27})$$

Im Folgenden wird das Integral für  $t < 0$  gelöst

$$\begin{aligned}
 [\rho_1]_{\alpha\beta}(t) &= \frac{ef_{\beta\alpha}\varphi_{\alpha\beta}}{i\hbar} e^{-\frac{\varepsilon_{\beta\alpha}}{i\hbar}t} \frac{1}{2} \left\{ \int_{-\infty}^t dt' e^{\left(\frac{\varepsilon_{\beta\alpha}}{i\hbar} + i\omega + \delta\right)t'} + \int_{-\infty}^t dt' e^{\left(\frac{\varepsilon_{\beta\alpha}}{i\hbar} - i\omega + \delta\right)t'} \right\} \\
 &= \frac{ef_{\beta\alpha}\varphi_{\alpha\beta}}{2i\hbar} e^{-\frac{\varepsilon_{\beta\alpha}}{i\hbar}t} \left\{ \frac{e^{-i\omega t}}{\frac{1}{i\hbar}(\varepsilon_{\beta\alpha} + \hbar\omega + i\hbar\delta)} + \frac{e^{i\omega t}}{\frac{1}{i\hbar}(\varepsilon_{\beta\alpha} - \hbar\omega + i\hbar\delta)} \right\} e^{\frac{1}{i\hbar}(\varepsilon_{\beta\alpha} + i\hbar\delta)t} \\
 &= \frac{e}{2} f_{\beta\alpha}\varphi_{\alpha\beta} e^{\delta t} \left( \frac{e^{i\omega t}}{\varepsilon_{\beta\alpha} - \hbar\omega + i\hbar\delta} + \frac{e^{-i\omega t}}{\varepsilon_{\beta\alpha} + \hbar\omega + i\hbar\delta} \right). \tag{A.28}
 \end{aligned}$$

Die Gleichung (A.28) entspricht der Gleichung (5.23).



# B. Berechnung der Matrixelemente des Stromdichteoperators

## B.1. Berechnung des Oberflächenintegrals

In diesem Abschnitt wird die Berechnung der Matrixelemente  $J_{LL'}$  des Stromdichteoperators (Gl. (5.60))

$$J_{LL'} \equiv \int_{S_{Atom}} d^2r R_L(\mathbf{r}) \partial_z R_{L'}^*(\mathbf{r}) \quad (\text{B.1})$$

beschrieben.  $S_{Atom}$  bezeichnet den Querschnitt einer atomaren Zelle. Man geht zu einer in ASA-Näherung einfacher zu beschreibenden Form der Gleichung (B.1) über

$$J_{LL'} \equiv \frac{1}{\Delta} \int_{WS} d^3r R_L(\mathbf{r}) \partial_z R_{L'}^*(\mathbf{r}) . \quad (\text{B.2})$$

In Gleichung (B.2) wird erst über die gesamte WIGNER-SEITZ-Zelle eines Atoms integriert und dann durch den Abstand  $\Delta$  zwischen zwei Nächsten-Nachbar-Ebenen<sup>1</sup> dividiert. Zur Lösung wird Gleichung (B.2) in Kugelkoordinaten überführt. Die Lösung setzt sich aus einem analytischen und einem numerisch zu bestimmenden Teil zusammen. Die Gleichung (B.2) zeigt ein besseres Konvergenzverhalten der numerischen Lösung als Gleichung (B.1) (PAPANIKOLAOU 2000 and 2001).

Im Folgenden soll die Wellenfunktion  $R_L(\mathbf{r})$  in Kugelkoordinaten überführt werden und die partielle Ableitung  $\partial_z R_{L'}(\mathbf{r})$  bestimmt werden. Für die Wellenfunktion  $R_L(\mathbf{r})$  soll gelten

$$R_L(\mathbf{r}) \equiv R_{lm}(\mathbf{r}) = R_l(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{B.3})$$

$$\text{mit: } Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \begin{cases} \cos |m|\varphi, & m \geq 0 \\ \sin |m|\varphi, & m < 0 \end{cases} . \quad (\text{B.4})$$

Hier sind  $P_l^{|m|}(\cos \vartheta)$  die LEGENDRE-Funktionen und

$$\alpha_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} . \quad (\text{B.5})$$

Die partielle Ableitung in Kugelkoordinaten ( $z = r \cos \vartheta$ ) ist

$$\partial_z = \cos \vartheta \partial_r + \frac{\sin^2 \vartheta}{r} \partial_{\cos \vartheta} . \quad (\text{B.6})$$

<sup>1</sup>Das bedeutet für die fcc-Geometrie der Drähte:  $\Delta = a_{lat}/2$ .

Mit den Gleichungen (B.3), (B.4) und (B.6) erhält man

$$\partial_z R_{l'm'}(\mathbf{r}) = \cos \vartheta Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) \partial_r R_{l'}(r) + \frac{1 - \cos^2 \vartheta}{r} R_{l'}(r) \partial_{\cos \vartheta} Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{B.7})$$

$$\text{mit: } u = \cos \vartheta \text{ folgt} \quad (\text{B.8})$$

$$\begin{aligned} \partial_z R_{l'm'}(\mathbf{r}) = & u P_{l'}^{|m'|}(u) \alpha_{l'm'} \left\{ \begin{array}{l} \cos |m'|\varphi \\ \sin |m'|\varphi \end{array} \right\} \partial_r R_{l'}(r) + \\ & + \frac{R_{l'}(r)}{r} \left[ (1 - u^2) \partial_u P_{l'}^{|m'|}(u) \right] \alpha_{l'm'} \left\{ \begin{array}{l} \cos |m'|\varphi \\ \sin |m'|\varphi \end{array} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Unter Ausnutzung der Rekursionsformeln (ABRAMOWITZ und STEGUN 1984)

$$u P_l^{|m|}(u) = \frac{l - |m| + 1}{2l + 1} P_{l+1}^{|m|}(u) + \frac{l + |m|}{2l + 1} P_{l-1}^{|m|}(u) \quad (\text{B.10})$$

$$(1 - u^2) \partial_u P_l^{|m|}(u) = \frac{(l + 1)(l + |m|)}{2l + 1} P_{l-1}^{|m|}(u) - \frac{l(l - |m| + 1)}{2l + 1} P_{l+1}^{|m|}(u) \quad (\text{B.11})$$

erhält man

$$\begin{aligned} \partial_z R_{L'}(\mathbf{r}) = & \alpha_{l'm'} \left\{ \begin{array}{l} \cos |m'|\varphi \\ \sin |m'|\varphi \end{array} \right\} \\ & \left\{ \left[ \frac{l' - |m'| + 1}{2l' + 1} P_{l'+1}^{|m'|}(u) + \frac{l' + |m'|}{2l' + 1} P_{l'-1}^{|m'|}(u) \right] \partial_r R_{l'}(r) + \right. \\ & \left. \left[ -\frac{l'(l' - |m'| + 1)}{2l' + 1} P_{l'+1}^{|m'|}(u) + \frac{(l' + 1)(l' + |m'|)}{2l' + 1} P_{l'-1}^{|m'|}(u) \right] \frac{R_{l'}(r)}{r} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Damit die Gleichung (B.12) besser lesbar wird, werden die folgenden Kurznotationen eingeführt

$$\beta_{l'm'} = \alpha_{l'm'} \left[ \frac{l' - |m'| + 1}{2l' + 1} P_{l'+1}^{|m'|}(u) + \frac{l' + |m'|}{2l' + 1} P_{l'-1}^{|m'|}(u) \right] \quad (\text{B.13})$$

$$\gamma_{l'm'} = \alpha_{l'm'} \left[ -\frac{l'(l' - |m'| + 1)}{2l' + 1} P_{l'+1}^{|m'|}(u) + \frac{(l' + 1)(l' + |m'|)}{2l' + 1} P_{l'-1}^{|m'|}(u) \right] \quad (\text{B.14})$$

$$\zeta_{lm} = \alpha_{lm} P_l^{|m|}. \quad (\text{B.15})$$

Während die partielle Ableitung somit als

$$\partial_z R_{L'}(\mathbf{r}) = \left\{ \begin{array}{l} \cos |m'|\varphi \\ \sin |m'|\varphi \end{array} \right\} \left\{ \beta_{l'm'} \partial_r R_{l'}(r) + \gamma_{l'm'} \frac{R_{l'}(r)}{r} \right\} \quad (\text{B.16})$$

geschrieben werden kann, ergibt sich die Wellenfunktion selbst aus

$$R_L(\mathbf{r}) = \left\{ \begin{array}{l} \cos |m|\varphi \\ \sin |m|\varphi \end{array} \right\} \zeta_{lm} R_l(r). \quad (\text{B.17})$$

Aus dem hier gezeigten Formalismus geht hervor, dass die partielle Ableitung der radialen Wellenfunktion  $\partial_z R_{L'}(\mathbf{r})$  in nicht trivialer Weise von  $l' + 1$  beziehungsweise  $l' - 1$  abhängt.

Das Matrixelement  $J_{LL'}$  des Stromdichteoperators enthält also neben der Abhängigkeit von  $R_L(\mathbf{r})$  immer auch noch eine Abhängigkeit von  $R_{l\pm 1}(r)$ . Wird die Drehmomententwicklung bei  $l = l_{max}$  abgebrochen, fehlen in den resultierenden Matrixelementen  $J_{l_{max}m'_{max}m}$  des Stromdichteoperators Beiträge von  $R_{l+1}(r)$ . Diese Matrixelemente werden unvollständig beschrieben. Eine Drehmomententwicklung bis  $l_{max} = 3$  beschreibt nur den Beitrag der s-, p- und d-Elektronen korrekt.



# C. Zustandsdichten und Valenzladungen ungestörter Nanodrähte

In diesem Anhang werden die Valenzladungen, die lokalen drehmomentaufgelösten Zustandsdichten und die drehmomentaufgelösten Gesamtzustandsdichten für Natrium- und Kupferdrähte zusammengestellt. Die Geometrie der Drähte sowie die in der Berechnung verwendeten Parameter sind in der Darstellung enthalten.







## C.1. Valenzladung

Die Valenzladungen für Drähte verschiedener Geometrien sind in den Tabellen C.1 bis C.21 verzeichnet. Die Elementarzelle wurde in allen hier beschriebenen Fällen nur in eine Dimension fortgesetzt. Weitere Erläuterungen und Ergebnisse finden sich in Abschnitt (6.1.4).







### C.1.1. Natrium

Die Unterschiede zwischen Tabelle C.1 und Tabelle C.2 resultieren aus der unterschiedlichen Grenze für die Drehmomententwicklung. Es zeigen sich nur geringe Differenzen für  $l_{max} = 2$  und  $l_{max} = 3$ .











**Tabelle C.1:** Valenzladungen für  $2 \times 2$ -Na-Draht – 4 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 a.u.$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 Ry$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 2$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 K$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$\Sigma$
	0.000027	0.000025	0.000006	0.000058
	0.000533	0.000384	0.000071	0.000987
	0.002314	0.001569	0.000264	0.004148
	0.016721	0.008185	0.001542	0.026448
	0.082046	0.031938	0.005476	0.119460
	0.535366	0.168484	0.020455	0.724304











**Tabelle C.2:** Valenzladungen für  $2 \times 2$ -Na-Draht – 4 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 a.u.$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 Ry$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 K$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000024	0.000025	0.000007	0.000001	0.000056
	0.000528	0.000384	0.000073	0.000007	0.000992
	0.002358	0.001614	0.000277	0.000030	0.004279
	0.016932	0.008223	0.001526	0.000207	0.026887
	0.083137	0.031996	0.005413	0.000657	0.121203
	0.531564	0.167292	0.020164	0.001090	0.720111

**Tabelle C.3:** Valenzladungen für  $4 \times 4$ -Na-Draht – 16 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000015	0.000018	0.000005	0.000001	0.000039
	0.000368	0.000287	0.000061	0.000007	0.000723
	0.001706	0.001286	0.000265	0.000033	0.003291
	0.001886	0.001534	0.000352	0.000043	0.003815
	0.014557	0.007722	0.001522	0.000206	0.024008
	0.070997	0.032159	0.005588	0.000634	0.109377
	0.091142	0.046376	0.008183	0.000769	0.0146470
	0.573507	0.135930	0.019630	0.001585	0.730652
	0.572765	0.249235	0.030200	0.002145	0.854346
	0.563394	0.398123	0.045483	0.002258	1.009257






**Tabelle C.4:** Valenzladungen für  $4 \times 4$ -Na-Draht – 12 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	-0.000003	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000003
	0.000026	0.000026	0.000006	0.000001	0.000058
	0.000357	0.000286	0.000062	0.000007	0.000713
	0.001468	0.001133	0.000238	0.000029	0.002868
	0.001108	0.000682	0.000132	0.000015	0.001937
	0.017334	0.009399	0.001832	0.000240	0.028805
	0.068429	0.031716	0.005402	0.000578	0.106126
	0.146420	0.060234	0.010520	0.001116	0.218291
	0.566063	0.171758	0.022716	0.001623	0.762159
	0.560411	0.374411	0.041281	0.002213	0.978316
















Aufgrund der ungenügenden Beschreibung des Vakuums kommt es hier (Tab. C.4 und folgende) zu extrem kleinen negativen Ladungsdichten für die am weitesten von der Oberfläche entfernten Vakuumkugeln. Dies ist unphysikalisch. Da der Fehler aber klein und nur auf wenige Atomplätze beschränkt ist, kann das Problem trotzdem selbstkonsistent gelöst werden.



**Tabelle C.5:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Na-Draht – 36 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	-0.000057	0.000018	0.000013	-0.000006	-0.000032
	0.000131	0.000254	0.000076	-0.000006	0.000456
	0.001397	0.001243	0.000276	0.000016	0.002932
	0.002047	0.001740	0.000374	0.000024	0.004185
	0.002012	0.001730	0.000375	0.000024	0.004140
	0.012418	0.007340	0.001524	0.000177	0.021459
	0.068601	0.031697	0.005531	0.000579	0.106408
	0.097756	0.045475	0.007886	0.000726	0.151843
	0.094244	0.044478	0.007736	0.000723	0.147181
	0.559058	0.140457	0.019538	0.001475	0.720528
	0.567502	0.251455	0.030389	0.001903	0.851249
	0.579908	0.235057	0.030203	0.002072	0.847239
	0.575278	0.383147	0.050552	0.001756	1.010733
	0.586689	0.372546	0.046417	0.002414	1.008066
	0.589669	0.363466	0.043899	0.002883	0.999917

**Tabelle C.6:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Na-Draht – 32 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 a.u.$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 Ry$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 K$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	-0.000058	0.000009	0.000010	-0.000006	-0.000044
	-0.000114	0.000028	0.000023	-0.000010	-0.000072
	0.000132	0.000260	0.000078	-0.000005	0.000466
	0.001314	0.001183	0.000265	0.000015	0.002776
	0.002133	0.001788	0.000377	0.000024	0.004322
	0.000504	0.000620	0.000165	-0.000004	0.001285
	0.015378	0.009096	0.001868	0.000214	0.026557
	0.066121	0.031196	0.005492	0.000568	0.103376
	0.098796	0.045203	0.007772	0.000715	0.152486
	0.135226	0.061974	0.010720	0.001006	0.208926
	0.563031	0.169033	0.023540	0.001614	0.757218
	0.583252	0.239032	0.029550	0.001990	0.853824
	0.568831	0.362108	0.041696	0.002117	0.974753
	0.582756	0.372448	0.048966	0.002209	1.006379
	0.581902	0.373528	0.041989	0.002996	1.000415

**Tabelle C.7:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Na-Draht – 24 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	-0.000056	0.000010	0.000010	-0.000006	-0.000042
	-0.000117	0.000014	0.000018	-0.000010	-0.000095
	-0.000120	0.000027	0.000023	-0.000010	-0.000080
	0.000162	0.000282	0.000082	-0.000005	0.000521
	0.001413	0.001235	0.000268	0.000015	0.002931
	-0.000248	0.000048	0.000039	-0.000016	-0.000177
	0.000446	0.000610	0.000167	-0.000003	0.001220
	0.015483	0.009153	0.001888	0.000218	0.026742
	0.070683	0.031939	0.005486	0.000558	0.108666
	0.017389	0.010737	0.002220	0.000251	0.030597
	0.132461	0.061538	0.010690	0.001012	0.205700
	0.569324	0.171314	0.022570	0.001496	0.764704
	0.569889	0.200006	0.026648	0.001785	0.798328
	0.574644	0.356982	0.041690	0.002151	0.975467
	0.576984	0.374041	0.045954	0.002766	0.999746

**Tabelle C.8:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Na-Tube – 32 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	-0.000058	0.000017	0.000012	-0.000006	-0.000034
	0.000111	0.000239	0.000073	-0.000005	0.000418
	0.001291	0.001182	0.000270	0.000016	0.002759
	0.002051	0.001751	0.000377	0.000025	0.004203
	0.002250	0.001855	0.000381	0.000024	0.004510
	0.011657	0.007041	0.001500	0.000178	0.020377
	0.066505	0.031524	0.005594	0.000584	0.104208
	0.098165	0.046036	0.007930	0.000733	0.152863
	0.097400	0.044617	0.007841	0.000762	0.150620
	0.550158	0.145252	0.019635	0.001521	0.716566
	0.567280	0.253388	0.031266	0.001859	0.853793
	0.584329	0.239664	0.029464	0.001760	0.855218
	0.560319	0.366371	0.044589	0.001543	0.972822
	0.561901	0.271830	0.032997	0.001905	0.868632
	0.190007	0.090213	0.014218	0.001383	0.295821

**Tabelle C.9:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Na-Tube – 20 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .











Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	-0.000050	0.000017	0.000009	-0.000004	-0.000028
	0.000128	0.000240	0.000067	-0.000003	0.000431
	0.001204	0.001135	0.000265	0.000020	0.002624
	0.001727	0.001638	0.000395	0.000032	0.003791
	0.001593	0.001612	0.000414	0.000034	0.003653
	0.011817	0.007154	0.001534	0.000194	0.020699
	0.067870	0.033006	0.005752	0.000562	0.107190
	0.099371	0.049208	0.007714	0.000549	0.156841
	0.097268	0.050816	0.007607	0.000468	0.156159
	0.530185	0.129880	0.014317	0.001147	0.675528
	0.556575	0.163685	0.013851	0.001490	0.735601
	0.555513	0.116414	0.010644	0.001317	0.683888
	0.167932	0.108144	0.016004	0.000668	0.292749
	0.093569	0.049324	0.008080	0.000561	0.151535
	0.003840	0.003009	0.000700	0.000077	0.007627

**Tabelle C.10:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Na-Tube – 20 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 9.6 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 8.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .











Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	-0.000051	0.000010	0.000008	-0.000005	-0.000038
	-0.000106	0.000015	0.000015	-0.000008	-0.000084
	-0.000099	0.000034	0.000020	-0.000009	-0.000053
	0.000214	0.000305	0.000079	-0.000003	0.000594
	0.001415	0.001221	0.000258	0.000015	0.002910
	-0.000202	0.000059	0.000034	-0.000013	-0.000122
	0.000754	0.000701	0.000162	-0.000001	0.001616
	0.016931	0.009391	0.001874	0.000224	0.028420
	0.069665	0.031580	0.005551	0.000595	0.107391
	0.019725	0.010928	0.002199	0.000260	0.033112
	0.137322	0.061737	0.011020	0.000986	0.211064
	0.569026	0.175400	0.021997	0.001217	0.767640
	0.543746	0.189647	0.020260	0.001570	0.755223
	0.546719	0.258936	0.027112	0.001747	0.834514
	0.195465	0.091745	0.015235	0.001358	0.303802

## C.1.2. Kupfer

**Tabelle C.11:** Valenzladungen für  $4 \times 4$ -Cu-Draht – 16 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .











Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000051	0.000040	0.000010	0.000001	0.000102
	0.000741	0.000487	0.000101	0.000014	0.001343
	0.003150	0.002177	0.000516	0.000099	0.005941
	0.003635	0.002711	0.000682	0.000123	0.007152
	0.025564	0.017770	0.007529	0.003273	0.054136
	0.110342	0.066164	0.025487	0.010426	0.212419
	0.145041	0.096540	0.036910	0.014470	0.292960
	0.628418	0.267057	9.580605	0.024473	10.500552
	0.638388	0.473071	9.558914	0.040098	10.710470
	0.657683	0.719097	9.544850	0.063010	10.984640

**Tabelle C.12:** Valenzladungen für  $4 \times 4$ -Cu-Draht – 12 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .
















Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000003	0.000003	0.000001	0.000000	0.000008
	0.000084	0.000059	0.000012	0.000002	0.000156
	0.000764	0.000515	0.000109	0.000016	0.001404
	0.002943	0.002060	0.000493	0.000093	0.005590
	0.002010	0.001111	0.000215	0.000030	0.003366
	0.030853	0.021013	0.008335	0.003439	0.063641
	0.109677	0.066204	0.025260	0.010393	0.211535
	0.209678	0.121686	0.047009	0.018212	0.396585
	0.613461	0.338758	9.576866	0.029541	10.558626
	0.657605	0.663569	9.540414	0.056550	10.918138



**Tabelle C.13:** Valenzladungen für  $4 \times 4$ -Cu-Tube – 8 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .






Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000003	0.000003	0.000001	0.000000	0.000007
	0.000081	0.000056	0.000012	0.000002	0.000151
	0.000726	0.000502	0.000109	0.000015	0.001352
	0.002854	0.002046	0.000493	0.000091	0.005484
	0.001928	0.001071	0.000208	0.000028	0.003235
	0.031531	0.021223	0.008282	0.003401	0.064438
	0.109650	0.065750	0.024496	0.010141	0.210037
	0.177059	0.088125	0.033179	0.014000	0.312363
	0.575259	0.167963	9.569845	0.013744	10.326811
	0.223492	0.166682	0.055780	0.021897	0.467851

**Tabelle C.14:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Cu-Draht – 36 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .
















Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000047	0.000037	0.000009	0.000001	0.000095
	0.000702	0.000464	0.000097	0.000014	0.001276
	0.003150	0.002150	0.000504	0.000097	0.005900
	0.003967	0.002789	0.000662	0.000121	0.007538
	0.003927	0.002805	0.000674	0.000123	0.007530
	0.024623	0.017385	0.007451	0.003256	0.052715
	0.108778	0.065524	0.025359	0.010401	0.210062
	0.147933	0.094489	0.036465	0.014399	0.293286
	0.147105	0.094601	0.036508	0.014373	0.292587
	0.623022	0.266084	9.583230	0.024547	10.496883
	0.634731	0.474060	9.558727	0.040014	10.707532
	0.645371	0.473851	9.551979	0.040241	10.711442
	0.666469	0.710713	9.547664	0.062749	10.987596
	0.671083	0.719523	9.540682	0.063507	10.994795
	0.672029	0.732631	9.530189	0.063964	10.998814

In der folgenden Tabelle C.15 werden die Valenzladungen an der Drahtoberfläche für den Draht aus Tabelle C.14 mit einer Slab-Rechnung (ZAHN 1998) für eine Cu(100)-Oberfläche verglichen. Es werden jeweils die Daten für die Atompositionen neben der Mittelsenkrechten zur (100)-Seitenfläche des Drahtes (Zeilen: 5, 9, 12, 14, 15 in Tabelle C.14) den Daten für die entsprechende Position bezüglich der Oberfläche (Oberflächenposition: Oberfl; eine Lage unterhalb: Oberfl-1; erste Vakuumlage: Vac; zweite Vakuumlage: Vac+1) gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass schon für diesen relativ dünnen Draht in der Mitte der Seitenfläche eine gute Übereinstimmung zwischen ebener Oberfläche und Drahtoberfläche besteht. Die Verwendung von minimal nur zwei Vakuumlagen an jeder Drahtseite ist gerechtfertigt. Der Vergleich mit dem Volumensystem zeigt außerdem, dass im Zentrum des Drahtes die Valenzladung bereits mit der des idealen dreidimensionalen Kupferkristalls recht gut übereinstimmt.
















**Tabelle C.15:** Vergleich der Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Cu-Drahtoberfläche und freier zweidimensionaler Cu(100)-Oberfläche in Slab-Geometrie (ZAHN 1998). Bis auf das  $k$ -Netz wurden dieselben Parameter ( $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ) in beiden Rechnungen verwendet.  $k$ -Netz: Draht  $N_{\Gamma Z} = 15$ ; Oberfläche  $N_{\Gamma X} = 30$ .

Lage	Geometrie	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
 Vac + 1	Draht	0.003927	0.002805	0.000674	0.000123	0.007530
	Slab	0.004069	0.002603	0.000641	0.000125	0.007437
 Vac	Draht	0.147105	0.094601	0.036508	0.014373	0.292587
	Slab	0.143655	0.093115	0.036240	0.014315	0.287325
 Oberfl	Draht	0.645371	0.473851	9.551979	0.040241	10.711442
	Slab	0.644776	0.471285	9.555065	0.040220	10.711346
 Oberfl - 1	Draht	0.671083	0.719523	9.540682	0.063507	10.994795
	Slab	0.671122	0.717616	9.541774	0.063415	10.993927
 Oberfl - 2	Draht	0.672029	0.732631	9.530189	0.063964	10.998814
	Slab	0.671855	0.729190	9.534938	0.063790	10.999772
	Volumen	0.674488	0.725213	9.536540	0.063766	11.000000

**Tabelle C.16:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Cu-Draht – 32 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .








Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000003	0.000003	0.000001	0.000000	0.000007
	0.000075	0.000053	0.000011	0.000002	0.000141
	0.000718	0.000481	0.000102	0.000015	0.001316
	0.003051	0.002106	0.000499	0.000096	0.005752
	0.004208	0.002908	0.000674	0.000121	0.007911
	0.001804	0.001020	0.000205	0.000030	0.003058
	0.029274	0.020390	0.008241	0.003418	0.061323
	0.107887	0.066316	0.025614	0.010419	0.210236
	0.151956	0.094081	0.036109	0.014302	0.296448
	0.202102	0.120720	0.046785	0.018201	0.387807
	0.618078	0.335807	9.572550	0.029733	10.556167
	0.645017	0.474055	9.553076	0.040063	10.712211
	0.662194	0.661761	9.541457	0.056623	10.922035
	0.672837	0.712156	9.545307	0.063291	10.993591
	0.667530	0.735877	9.529449	0.064044	10.996900

**Tabelle C.17:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Cu-Draht – 24 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000000	0.000001	0.000001	0.000000	0.000001
	0.000002	0.000003	0.000001	0.000000	0.000007
	0.000077	0.000054	0.000012	0.000002	0.000144
	0.000795	0.000520	0.000108	0.000015	0.001438
	0.003222	0.002154	0.000493	0.000093	0.005963
	0.000093	0.000061	0.000013	0.000002	0.000169
	0.001733	0.001019	0.000213	0.000031	0.002996
	0.030024	0.020673	0.008307	0.003431	0.062435
	0.112245	0.065671	0.025110	0.010334	0.213359
	0.032417	0.023341	0.009096	0.003585	0.068439
	0.200486	0.122483	0.047144	0.018226	0.388339
	0.622061	0.337352	9.571080	0.029354	10.559848
	0.623080	0.406379	9.557842	0.035262	10.622564
	0.664202	0.663760	9.538444	0.056614	10.923020
	0.669805	0.720253	9.539576	0.064097	10.993730

In der folgenden Tabelle C.18 werden die Valenzladungen an der Drahtoberfläche für den Draht aus Tabelle C.17 mit einer Slab-Rechnung (ZAHN 1998) für eine Cu(110)-Oberfläche verglichen. Es werden jeweils die Daten für die Atompositionen auf bzw. neben der Mittel-senkrechten zur (110)-Seitenfläche des Drahtes (Zeilen: 6, 7, 10, 11, 13, 14, 15 in Tabelle C.18) den Daten für die entsprechende Position bezüglich der Oberfläche gegenübergestellt. Für diesen Draht wurden aufgrund der Geometrie deutlich mehr äußere Vakuumlagen in die Rechnung einbezogen. Da der Draht deutlich dünner als der in Tabelle C.14 ist, zeigt sich, dass die Abweichungen zwischen Drahtoberfläche und freier zweidimensionaler Oberfläche größer als im Vergleich von Tabelle C.15 sind. Der Einfluss der Ecken in der Drahtgeometrie ist größer.

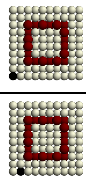
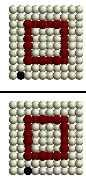
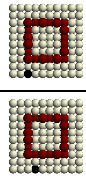
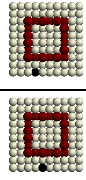
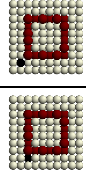
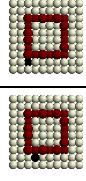
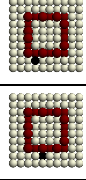
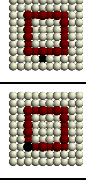
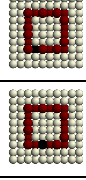
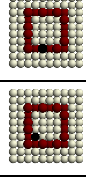
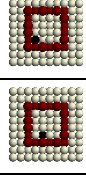
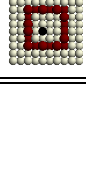
**Tabelle C.18:** Vergleich der Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Cu-Drahtoberfläche und freier zweidimensionaler Cu(110)-Oberfläche in Slab-Geometrie (ZAHN 1998). Bis auf das  $k$ -Netz wurden die selben Parameter ( $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ) in beiden Rechnungen verwendet.  $k$ -Netz: Draht  $N_{\Gamma Z} = 15$ ; Oberfläche  $N_{\Gamma X} = 30$ .

Lage	Geometrie	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
 Vac + 3	Draht	0.000093	0.000061	0.000013	0.000002	0.000169
	Slab	0.000104	0.000058	0.000010	0.000001	0.000173
 Vac + 2	Draht	0.001733	0.001019	0.000213	0.000031	0.002996
	Slab	0.001734	0.000938	0.000174	0.000023	0.002869
 Vac + 1	Draht	0.032417	0.023341	0.009096	0.003585	0.068439
	Slab	0.032527	0.022531	0.008841	0.003535	0.067435
 Vac	Draht	0.200486	0.122483	0.047144	0.018226	0.388339
	Slab	0.196729	0.120889	0.047116	0.018176	0.382909
 Oberfl	Draht	0.623080	0.406379	9.557842	0.035262	10.622564
	Slab	0.627496	0.406888	9.551745	0.034995	10.621124
 Oberfl - 1	Draht	0.664202	0.663760	9.538444	0.056614	10.923020
	Slab	0.669901	0.668756	9.533329	0.056733	10.928718
 Oberfl - 2	Draht	0.669805	0.720253	9.539576	0.064097	10.993730
	Slab	0.673610	0.718953	9.542321	0.063174	10.998597
	Volumen	0.674488	0.725213	9.536540	0.063766	11.000000

**Tabelle C.19:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Cu-Tube – 32 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .













Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000044	0.000034	0.000009	0.000001	0.000088
	0.000655	0.000433	0.000092	0.000013	0.001193
	0.003019	0.002074	0.000490	0.000094	0.005676
	0.004181	0.002885	0.000665	0.000118	0.007850
	0.004402	0.002995	0.000676	0.000120	0.008192
	0.022902	0.016705	0.007375	0.003252	0.050233
	0.107028	0.065443	0.025447	0.010413	0.208331
	0.151857	0.094222	0.036254	0.014411	0.296744
	0.150824	0.094304	0.036515	0.014394	0.296038
	0.607441	0.271367	9.586193	0.024661	10.489662
	0.635154	0.470258	9.561020	0.039961	10.706393
	0.654309	0.465684	9.552370	0.039595	10.711958
	0.659508	0.659843	9.538664	0.056093	10.914108
	0.644547	0.529786	9.533954	0.045242	10.753529
	0.268885	0.187900	0.070602	0.026716	0.554102

**Tabelle C.20:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Cu-Tube – 20 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000042	0.000034	0.000008	0.000001	0.000085
	0.000637	0.000426	0.000091	0.000013	0.001167
	0.002723	0.001948	0.000482	0.000093	0.005245
	0.003385	0.002556	0.000653	0.000119	0.006713
	0.003065	0.002489	0.000682	0.000127	0.006363
	0.023560	0.017337	0.007614	0.003314	0.051825
	0.105713	0.065310	0.025423	0.010393	0.206839
	0.141856	0.095938	0.036348	0.014206	0.288347
	0.139498	0.096699	0.036020	0.014053	0.286271
	0.597326	0.222213	9.582814	0.018601	10.420955
	0.617053	0.298418	9.549341	0.023761	10.488574
	0.617954	0.225885	9.562776	0.018485	10.425100
	0.236598	0.189225	0.070223	0.025983	0.522028
	0.134736	0.095863	0.036668	0.014199	0.281466
	0.006774	0.004694	0.001217	0.000252	0.012936



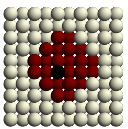
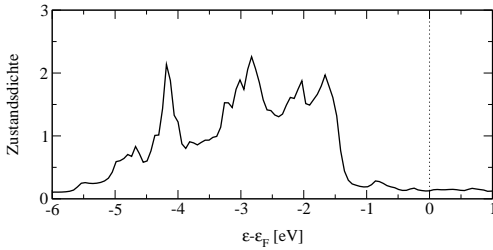
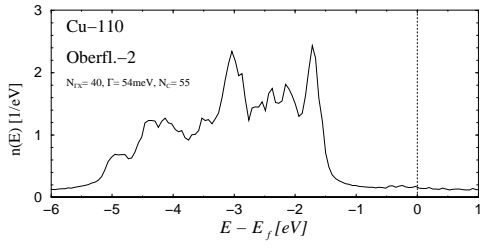
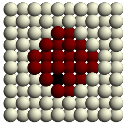
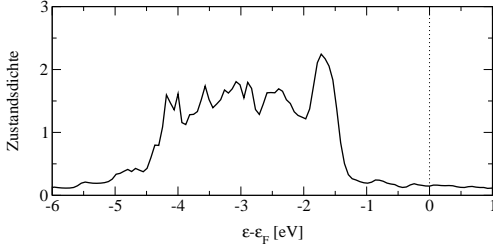
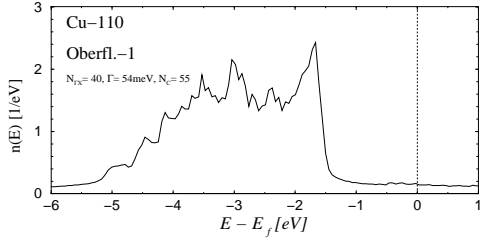
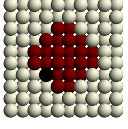
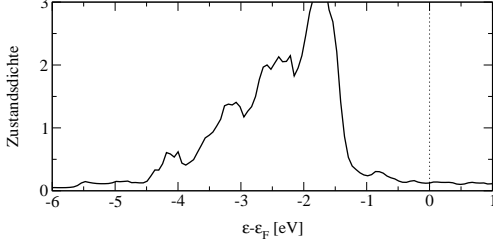
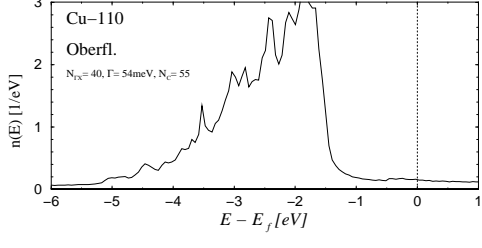
**Tabelle C.21:** Valenzladungen für  $6 \times 6$ -Cu-Tube – 20 Atome im Querschnitt. Die entsprechende Atomposition ist durch die geschwärtzten Kugeln gekennzeichnet. Parameter:  $a_{fcc} = 6.76 \text{ a.u.}$ , ASA,  $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$ ,  $N_C = 55$ ,  $l_{max} = 3$ , 16 Energiepunkte,  $T = 800 \text{ K}$ ,  $N_{\Gamma Z} = 15$ .

Atomposition	$N_s$	$N_p$	$N_d$	$N_f$	$\Sigma$
	0.000004	0.000004	0.000001	0.000000	0.000009
	0.000090	0.000058	0.000011	0.000001	0.000161
	0.000745	0.000478	0.000098	0.000015	0.001336
	0.002841	0.001967	0.000477	0.000092	0.005378
	0.003963	0.002751	0.000656	0.000119	0.007489
	0.001981	0.001029	0.000201	0.000029	0.003240
	0.029014	0.020303	0.008400	0.003467	0.061184
	0.104710	0.066221	0.025799	0.010405	0.207135
	0.147738	0.093835	0.035555	0.013982	0.291110
	0.199412	0.120295	0.046814	0.018126	0.384647
	0.601629	0.292255	9.567130	0.023480	10.484494
	0.634608	0.298762	9.542184	0.023398	10.498953
	0.580522	0.360801	9.549058	0.028657	10.519039
	0.218610	0.152714	0.058946	0.022072	0.452343
	0.039392	0.021976	0.008941	0.003592	0.073901

## C.2. Lokale Zustandsdichte – Vergleich zwischen Drahtoberfläche und zweidimensional ausgedehnter Oberfläche

In diesem Abschnitt sollen die lokalen Zustandsdichten an Atomplätzen für ein  $6 \times 6$ -System betrachtet werden. Dabei handelt es sich um ein System mit modifiziertem Querschnitt. Die betrachtete Oberfläche ist jetzt mit einer (110)-Oberfläche vergleichbar. In Tabelle C.22 ist die lokale Zustandsdichte für die aus Symmetriegründen drei unterschiedlichen Atome dieses Systems mit den Zustandsdichten einer zweidimensionalen freien Cu(110)-Oberfläche (ZAHN 1998) verglichen. Weitere Ergebnisse und Diskussionen sind im Abschnitt (6.4.2) zu finden.

**Tabelle C.22:** Atomposition (AP), Koordinationszahl (KZ) und Vergleich der lokalen Zustandsdichten von freistehendem  $6 \times 6$ -Draht mit 24 Atomen im Querschnitt (diese Arbeit) und freier Cu(110)-Oberfläche (ZAHN 1998).

AP	KZ	Draht	Oberfläche
	12		
	11		
	7		

# D. Leitwertkoeffizienten ungestörter Drähte

In diesem Anhang sind die Leitwertkoeffizienten  $g_{m_1 2}$  (vergleiche Gl. (5.61))

$$g_{m_1 2} = -\frac{e^2 \hbar^3}{8\pi m^2} \sum_{m_2} \sum_{LL'L''L'''} \Lambda_{LL'';L'L'''}^{m_1 m_2}(E_F) * \\ * (g_{LL'})^{\mathcal{A}^{-1}(m_1)\mathcal{A}^{-1}(m_2)'}(E_F) \left( (g_{L''L'''})^{\mathcal{A}^{-1}(m_1)\mathcal{A}^{-1}(m_2)'} \right)^* (E_F) \quad (\text{D.1})$$

beziehungsweise  $g_{1m_2}$  (vergleiche Gl. (5.61))

$$g_{1m_2} = -\frac{e^2 \hbar^3}{8\pi m^2} \sum_{m_1} \sum_{LL'L''L'''} \Lambda_{LL'';L'L'''}^{m_1 m_2}(E_F) * \\ * (g_{LL'})^{\mathcal{A}^{-1}(m_1)\mathcal{A}^{-1}(m_2)'}(E_F) \left( (g_{L''L'''})^{\mathcal{A}^{-1}(m_1)\mathcal{A}^{-1}(m_2)'} \right)^* (E_F) \quad (\text{D.2})$$

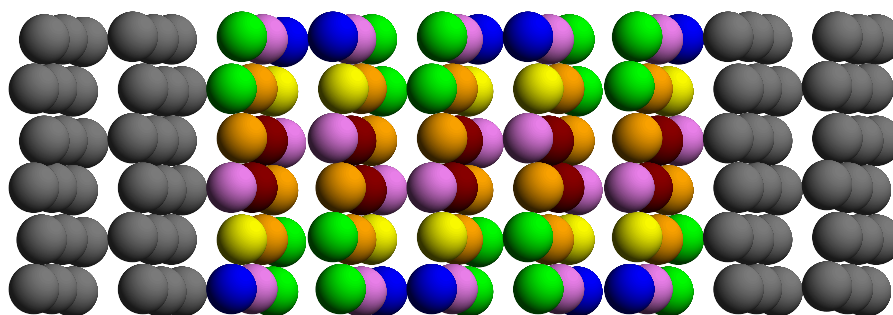
verzeichnet. Die Summierung wird für diese Koeffizienten nur über eine Ebene durchgeführt. Anschaulich entspricht dies dem lokalen Leitwert vom Platz  $m_1$  zur Ebene 2 (bzw. vom Platz  $m_2$  zur Ebene 1). Für aus Symmetriegründen einander entsprechende Plätze sind die lokalen Leitwerte gleich.

Die lokalen Leitwertkoeffizienten  $g_{m_1 2}$  und  $g_{1m_2}$  sind für alle Plätze in einem  $2 \times 2$ -System aufgeführt. In einem solchen System gibt es sechs geometrisch unterscheidbare Plätze. Symmetrisch gleichwertige Kugeln sind in der Abbildung D.1 mit derselben Farbe codiert. Diese Farbcodierung wird auch in den folgenden Tabellen verwendet. Die Ebenen werden in der Reihenfolge: A1-B1-A2-B2-A3 bezeichnet.

## D.1. Natrium

Es wurden die Leitwerte für zwei grundsätzlich verschiedene Fälle betrachtet. Zum einen wurden die Leitwerte für eine GREENSche Funktion eines exakt quasieindimensionalen<sup>1</sup> Systems berechnet. Sie werden im Folgenden als 1d-Leitwerte bezeichnet. Diese stehen im Gegensatz zu den Leitwerten eines quasieindimensionalen Drahtes, dessen GREENSche Funktion für ein Potential berechnet wurde, dass in  $x$ - und  $y$ -Richtung periodisch fortgesetzt wird (eine genaue Diskussion dieses Sachverhaltes findet man in Kapitel (7.3)). Diese werden im

<sup>1</sup>D.h. keine periodische Fortsetzung in  $x$ - und  $y$ -Richtung.



**Abbildung D.1:** Cluster für die Leitwertberechnung: Aus dem unendlich langen Draht wird ein Cluster betrachtet, der die Atom- und Vakuumpkugeln aus fünf Lagen enthält. Die Stapelreihenfolge entspricht: A1-B1-A2-B2-A3. Aus Symmetriegründen äquivalente Plätze haben die gleiche Farbe. Die Entfernung der Vakuumpkugeln vom Draht (dunkelrot) wächst mit der Farbfolge: orange – gelb – lila – grün – blau

Folgenden kurz als 3d-Leitwerte bezeichnet<sup>2</sup>. Beide Konfigurationen werden im Folgenden verglichen. Die Berechnungen der GREENschen Funktion sind für eine Temperatur  $T = 2 K$  und eine  $k$ -Netzdichte von 6000  $k$ -Punkten auf der Linie  $\Gamma$ -Z durchgeführt wurden.

In den Tabellen (D.1 bis D.4) sind die Leitwertkoeffizienten  $g_{m_1 2}$  und  $g_{1 m_2}$  noch mit dem Faktor  $(a_{lat}/2)^2$  multipliziert. Dieser Faktor stammt von der Berechnung der Matrixelemente  $J_{LL'}$  des Stromdichteoperators (siehe Anhang (B)). Um den Leitwert bezüglich  $G_0$  zu erhalten, müssen die Werte aus den Tabellen (D.1 bis D.4) noch mit dem Faktor  $(9.6/2)^{-2} \approx 0.0434$  multipliziert werden.

#### Leitwert zwischen Lagen mit dem Abstand $\zeta = 0.5 a_0$

In der Tabelle D.1 sind die Leitwerte für den kürzest möglichen Abstand in dem betrachteten Cluster dokumentiert. Die Leitwerte zwischen den Lagen A1-B1, B1-A1, B1-A2, A2-B1, A2-B2, B2-A2, B2-A3, A3-B2 sind numerisch exakt gleich<sup>3</sup>, deswegen wurde hier auf eine gesonderte Dokumentation verzichtet.







#### Leitwert zwischen Lagen mit dem Abstand $\zeta = 1.0 a_0$

In der Tabelle D.2 sind die Leitwerte für den Abstand  $\zeta = 1.0 a_0$  in dem betrachteten Cluster dokumentiert. Die Leitwerte zwischen den Lagen A1-A2, B1-B2, A2-A3 sind numerisch exakt gleich, deswegen wurde hier auf eine gesonderte Dokumentation verzichtet.







<sup>2</sup>Diese Bezeichnung ist nicht ganz korrekt. Es handelt sich dabei ebenfalls um Leitwerte eines quasiaendimensionalen Systems. Das Potential jedes einzelnen Drahtes ist selbstkonsistent für ein exakt quasiaendimensionales System bestimmt worden. Diese Potentiale sind in einem technischen Trick zu einem periodischen Potential aneinander gereiht worden. Die Drähte sind untereinander nahezu entkoppelt.

<sup>3</sup>Der Grund ist in den an das selbstkonsistent berechnete Potential gestellten Symmetriebedingungen zu suchen.

**Tabelle D.1:** Lokale 1d- und 3d-Leitwerte  $g_{m_{12}} * (a_{Na}/2)^2$  bzw.  $g_{1m_2} * (a_{Na}/2)^2$  eines  $2 \times 2$ -Natriumdrahtes für den Lagenabstand  $\zeta = 0.5 a_0$ . Technische Parameter:  $T = 2 K$ , 6000  $k$ -Punkte auf der Linie  $\Gamma$ -Z,  $a_{Na} = 9.6 a.u.$

Platz	1d-Leitwerte		3d-Leitwerte	
	$g_{m_{12}}$	$g_{1m_2}$	$g_{m_{12}}$	$g_{1m_2}$
	$0.19596686D + 02$	$0.19596686D + 02$	$0.20166651D + 02$	$0.20166651D + 02$
	$0.56510528D + 01$	$0.56510528D + 01$	$0.55807422D + 01$	$0.55807422D + 01$
	$0.14250487D + 01$	$0.14250487D + 01$	$0.10901074D + 01$	$0.10901074D + 01$
	$0.38641296D + 00$	$0.38641296D + 00$	$0.21098065D + 00$	$0.21098065D + 00$
	$0.20607506D + 00$	$0.20607506D + 00$	$0.63935676D - 01$	$0.63935676D - 01$
	$0.80227476D - 01$	$0.80227476D - 01$	$0.40133616D - 02$	$0.40133616D - 02$
$\Sigma$	67.1780879695883	67.1780879695883	65.9441781263247	65.9441781263247







**Tabelle D.2:** Lokale 1d- und 3d-Leitwerte  $g_{m_{12}} * (a_{Na}/2)^2$  bzw.  $g_{1m_2} * (a_{Na}/2)^2$  eines  $2 \times 2$ -Natriumdrahtes für den Lagenabstand  $\zeta = 1.0 a_0$ . Technische Parameter:  $T = 2 K$ , 6000  $k$ -Punkte auf der Linie  $\Gamma$ -Z,  $a_{Na} = 9.6 a.u.$

Platz	1d-Leitwerte		3d-Leitwerte	
	$g_{m_{12}}$	$g_{1m_2}$	$g_{m_{12}}$	$g_{1m_2}$
	$0.21557900D + 02$	$0.21557900D + 02$	$0.21377083D + 02$	$0.21377083D + 02$
	$0.50914515D + 01$	$0.50914515D + 01$	$0.50372664D + 01$	$0.50372664D + 01$
	$0.12884477D + 01$	$0.12884477D + 01$	$0.13014470D + 01$	$0.13014470D + 01$
	$0.22479532D + 00$	$0.22479532D + 00$	$0.22789384D + 00$	$0.22789384D + 00$
	$0.51195392D - 01$	$0.51195392D - 01$	$0.53128942D - 01$	$0.53128942D - 01$
	$0.37011391D - 02$	$0.37011391D - 02$	$0.48152333D - 02$	$0.48152333D - 02$
$\Sigma$	67.1698663578508	67.1698663578508	66.6398479450907	66.6398479450907

**Leitwert zwischen Lagen mit dem Abstand  $\zeta = 1.5 a_0$**

In der Tabelle D.3 sind die Leitwerte für den Abstand  $\zeta = 1.5 a_0$  in dem betrachteten Cluster dokumentiert. Die Leitwerte zwischen den Lagen A1-B2, B1-A3 sind numerisch exakt gleich, deswegen wurde hier auf eine gesonderte Dokumentation verzichtet.







**Tabelle D.3:** Lokale 1d- und 3d-Leitwerte  $g_{m_1 2} * (a_{Na}/2)^2$  bzw.  $g_{1m_2} * (a_{Na}/2)^2$  eines  $2 \times 2$ -Natriumdrahtes für den Lagenabstand  $\zeta = 1.5 a_0$ . Technische Parameter:  $T = 2 K$ , 6000  $k$ -Punkte auf der Linie  $\Gamma$ -Z,  $a_{Na} = 9.6 a.u.$

Platz	1d-Leitwerte		3d-Leitwerte	
	$g_{m_1 2}$	$g_{1m_2}$	$g_{m_1 2}$	$g_{1m_2}$
	$0.20183766D + 02$	$0.20183766D + 02$	$0.20002630D + 02$	$0.20002630D + 02$
	$0.55838926D + 01$	$0.55838926D + 01$	$0.55371818D + 01$	$0.55371818D + 01$
	$0.10856921D + 01$	$0.10856921D + 01$	$0.10800737D + 01$	$0.10800737D + 01$
	$0.21037961D + 00$	$0.21037961D + 00$	$0.20913860D + 00$	$0.20913860D + 00$
	$0.60473082D - 01$	$0.60473082D - 01$	$0.63517041D - 01$	$0.63517041D - 01$
	$0.30973075D - 02$	$0.30973075D - 02$	$0.39582262D - 02$	$0.39582262D - 02$
$\Sigma$	65.9640927774234	65.9640927774234	65.4126729208516	65.4126729208516

**Leitwert zwischen Lagen mit dem Abstand  $\zeta = 2.0 a_0$**

In der Tabelle D.4 sind die Leitwerte für den größtmöglichen Abstand  $\zeta = 2.0 a_0$  in dem betrachteten Cluster dokumentiert.

**Tabelle D.4:** Lokale 1d- und 3d-Leitwerte  $g_{m_1 2} * (a_{Na}/2)^2$  bzw.  $g_{1m_2} * (a_{Na}/2)^2$  eines  $2 \times 2$ -Natriumdrahtes für den Lagenabstand  $\zeta = 2.0 a_0$ . Technische Parameter:  $T = 2 K$ , 6000  $k$ -Punkte auf der Linie  $\Gamma$ -Z,  $a_{Na} = 9.6 a.u.$

Platz	1d-Leitwerte		3d-Leitwerte	
	$g_{m_1 2}$	$g_{1m_2}$	$g_{m_1 2}$	$g_{1m_2}$
	$0.21458815D + 02$	$0.21458815D + 02$	$0.21197737D + 02$	$0.21197737D + 02$
	$0.50541803D + 01$	$0.50541803D + 01$	$0.49961166D + 01$	$0.49961166D + 01$
	$0.12997630D + 01$	$0.12997630D + 01$	$0.12909172D + 01$	$0.12909172D + 01$
	$0.22709745D + 00$	$0.22709745D + 00$	$0.22605472D + 00$	$0.22605472D + 00$
	$0.50479622D - 01$	$0.50479622D - 01$	$0.52701781D - 01$	$0.52701781D - 01$
	$0.37715022D - 02$	$0.37715022D - 02$	$0.47764142D - 02$	$0.47764142D - 02$
$\Sigma$	66.8517282588765	66.8517282588765	66.0863526082073	66.0863526082073

## E. Temperaturabhängiges Abklingen des Leitwertes mit zunehmenden Abstand

Im folgenden Anhang soll die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes eines eindimensionalen freien Elektronengases aus der entsprechenden GREENSchen Funktion hergeleitet werden. Die Temperatur ist hier im Sinne von Abschnitt (2.6.1) eine technische Größe und charakterisiert den Imaginärteil der Energie bei der die GREENSche Funktion berechnet wurden ist. Allerdings hat die gewählte Temperatur einen Einfluss auf das Verhalten des Leitwertes in Abhängigkeit vom Abstand  $\zeta$  der betrachteten Messpunkte beziehungsweise der entsprechenden Lagen. Eine weitergehende Diskussion findet man in Abschnitt (7.3.1).

Die komplexe Energie  $z$  ist in Analogie zu Gleichung (2.72)

$$z = \epsilon + i\Gamma, \quad (\text{E.1})$$

$$\Gamma = \pi k_B T. \quad (\text{E.2})$$

Der Imaginärteil der Energie ist proportional zur gewählten Temperatur. Für die Energie eines freien Elektronengases in einer Dimension gilt

$$z = (k + i\kappa)^2, \quad (\text{E.3})$$

$$\text{also } \sqrt{z} = k + i\kappa, \quad (\text{E.4})$$

wobei  $\kappa$  den Imaginärteil der Wellenzahl  $k + i\kappa$  bezeichnen soll. Für sehr kleine Imaginärteile der Energie  $\Gamma \ll \epsilon$  kann der komplexe Wellenvektor in einer TAYLOR-Reihe entwickelt werden

$$\begin{aligned} k + i\kappa &= \sqrt{\epsilon + i\Gamma} \\ &= \sqrt{\epsilon} \sqrt{1 + i\frac{\Gamma}{\epsilon}} \\ &= \sqrt{\epsilon} \left( 1 + i\frac{1}{2}\frac{\Gamma}{\epsilon} \right), \text{ für } \frac{\Gamma}{\epsilon} \rightarrow 0 \\ &= \sqrt{\epsilon} + i\frac{1}{2}\frac{\Gamma}{\sqrt{\epsilon}}. \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

Damit ergibt sich der Imaginärteil  $\kappa$  proportional aus  $\Gamma$  (Gleichung (7.6)).  $\Gamma$  wurde für die Leitwertberechnung zwischen  $\Gamma \approx 1 \text{ mRy}$  ( $T = 50 \text{ K}$ ) und  $\Gamma \approx 0.04 \text{ mRy}$  ( $T = 2 \text{ K}$ ) variiert. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $\kappa$  und der gewählten Temperatur im interessierenden Energiebereich. Mit ansteigender Temperatur wächst der imaginäre Anteil des Wellenvektors.

Die retardierte GREENSche Funktion eines eindimensionalen freien Elektronengases ergibt sich nach ECONOMOU (1983) zu

$$G^+(z, z'; k + i\kappa) = \frac{e^{i(k+i\kappa)|z-z'|}}{2i(k+i\kappa)} \quad (\text{E.6})$$

$$= \frac{e^{(ik-\kappa)|z-z'|}}{2(ik-\kappa)} . \quad (\text{E.7})$$

Die entsprechende avancierte GREENSche Funktion ergibt sich aus der Identität

$$(G^+(z, z'; k + i\kappa))^* = G^-(z', z; k - i\kappa) \quad (\text{E.8})$$

zu

$$G^-(z', z; k - i\kappa) = \frac{e^{(-ik-\kappa)|z-z'|}}{2(-ik-\kappa)} \quad (\text{E.9})$$

$$= -\frac{e^{-(ik+\kappa)|z-z'|}}{2(ik+\kappa)} . \quad (\text{E.10})$$

Die GREENSchen Funktionen enthalten somit neben einem Oszillationsterm  $e^{\pm ik|z-z'|}$  einen Term, der für ein exponentielles Abklingen der GREENSchen Funktionen bei endlichen Temperaturen sorgt:  $e^{-\kappa|z-z'|}$ .

Im Folgenden soll der Einfluss dieses Dämpfungsterms auf den Leitwert untersucht werden. Es soll der Fall  $z > z'$  betrachtet werden<sup>1</sup>. Nach Gleichung (5.47) und Gleichung (5.45) enthält die Formel für den Leitwert in eindimensionalen Fall vier wesentliche Terme

$$\begin{aligned} & G^+(\partial_z \partial_{z'} G^-) \quad , \\ & -(\partial_{z'} G^+)(\partial_z G^-) \quad , \\ & -(\partial_z G^+)(\partial_{z'} G^-) \quad \text{und} \\ & (\partial_z \partial_{z'} G^+) G^- \quad . \end{aligned}$$

Diese Terme werden nach Gleichung (5.47) aufsummiert. Es wird die Abhängigkeit der einzelnen Terme von  $\kappa$  analysiert

$$G^+(\partial_z \partial_{z'} G^-) = \frac{(ik + \kappa)e^{-2\kappa(z-z')}}{4(ik - \kappa)} , \quad (\text{E.11})$$

$$-(\partial_{z'} G^+)(\partial_z G^-) = \frac{e^{-2\kappa(z-z')}}{4} , \quad (\text{E.12})$$

$$-(\partial_z G^+)(\partial_{z'} G^-) = \frac{e^{-2\kappa(z-z')}}{4} , \quad (\text{E.13})$$

$$(\partial_z \partial_{z'} G^+) G^- = \frac{(ik - \kappa)e^{-2\kappa(z-z')}}{4(ik + \kappa)} . \quad (\text{E.14})$$

---

<sup>1</sup>Der Fall  $z < z'$  liefert das gleiche Ergebnis.



Fasst man den ersten und den letzten Term zusammen, erhält man

$$G^+(\partial_z \partial_{z'} G^-) + (\partial_z \partial_{z'} G^+) G^- = \frac{-2(k^2 - \kappa^2)e^{-2\kappa(z-z')}}{-4(k^2 + \kappa^2)}. \quad (\text{E.15})$$

Für den Leitwert  $G(z, z')$  eines solchen freien Elektronengases ergibt sich

$$G(z, z') \propto e^{-2\kappa(z-z')}, \text{ für } z > z' \quad (\text{E.16})$$

$$\Rightarrow \ln G(z, z') \propto -2\kappa(z - z'). \quad (\text{E.17})$$

Da  $\kappa$  im interessierenden Energiebereich linear mit der Temperatur zusammenhängt, fällt der Leitwert für endlichen Temperaturen exponentiell mit dem Abstand  $\zeta = z - z'$  ab.



# F. Drehmomentaufgelöste lokale Zustandsdichten am Defektplatz

In diesem Anhang werden die lokalen Zustandsdichten am Defektplatz mit der lokalen Zustandsdichte im ungestörten Kupferdraht verglichen. Es wurde der Einfluss von 3d-Störungen auf einen  $2 \times 2$ -Kupferdraht untersucht. Es wurden beide Kupferatome einer Lage durch entsprechende 3d-Störatome substituiert<sup>1</sup>.

Die Zustandsdichten sind bezüglich der einzelnen Beiträge der drehmomententwickelten GREENSchen Funktion nach  $l$  aufgelöst. Der s-Beitrag entspricht  $l = 0$ , der p-Beitrag  $l = 1$  und der d-Beitrag  $l = 2$ . Die GREENSche Funktion wurde bis  $l = 3$  entwickelt, dies entspricht dem f-Beitrag. Für die Berechnung der Zustandsdichte wurde eine GREENSche Funktion verwendet, die bei  $T = 2 \text{ K}$  mit 20000  $k$ -Punkten auf der Linie  $\Gamma - Z$  berechnet wurde. Wegen des hohen numerischen Aufwands wurden nur 100 Energiepunkte im Energiebereich  $E_F - 0.2 \text{ Ry} \dots E_F + 0.2 \text{ Ry}$  berechnet<sup>2</sup>.

Die Zustandsdichte am Defektplatz zeigt wie die Zustandsdichte im idealen Kupferdraht eine starke Strukturierung aufgrund der Quantisierung der elektronischen Struktur in der  $x$ - $y$ -Ebene des Drahtes (siehe Diskussion Kapitel (6)). Wegen der Differenzen der Zustandsdichten bei der FERMI-Energie kann die Abweichung der elektronischen Struktur im gestörten Draht vom ungestörten Draht diskutiert werden. Damit ist ein erstes Verständnis der Transporteigenschaften gestörter Nanodrähte möglich. Eine weitergehende ausführliche Diskussion findet man in Abschnitt (8.2.2).

Die lokalen Zustandsdichten der 3d-Störungen werden zum Großteil durch die d-Beiträge an der FERMI-Energie dominiert. Für den Majoritätskanal der Störungen Mangan, Eisen und Kobalt stellt man eine gute Übereinstimmung mit der elektronischen Struktur im Kupfer fest. Die Störung sollte hier relativ klein sein. Die Transporteigenschaften der Majoritätselektronen werden nur wenig beeinflusst.

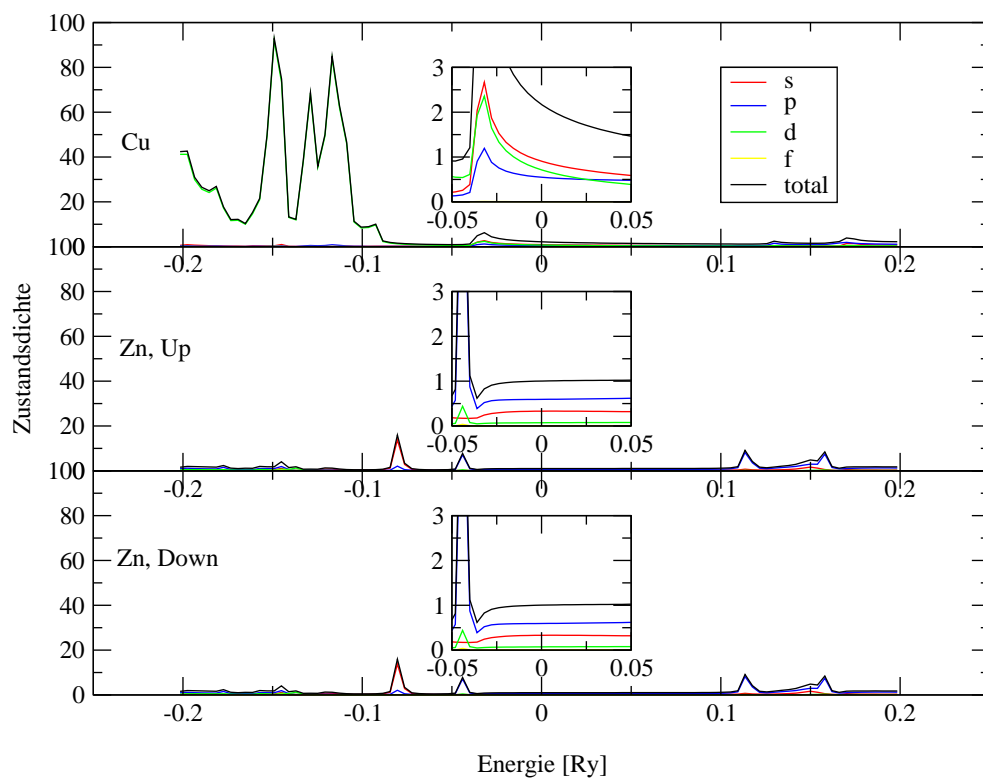
## F.1. 2er-Defektcluster

Zunächst werden die Ergebnisse für den kleinen Defektcluster mit nur zwei gestörten Plätzen betrachtet. Eine genaue Beschreibung dieses Clusters findet man in Kapitel (8.1).

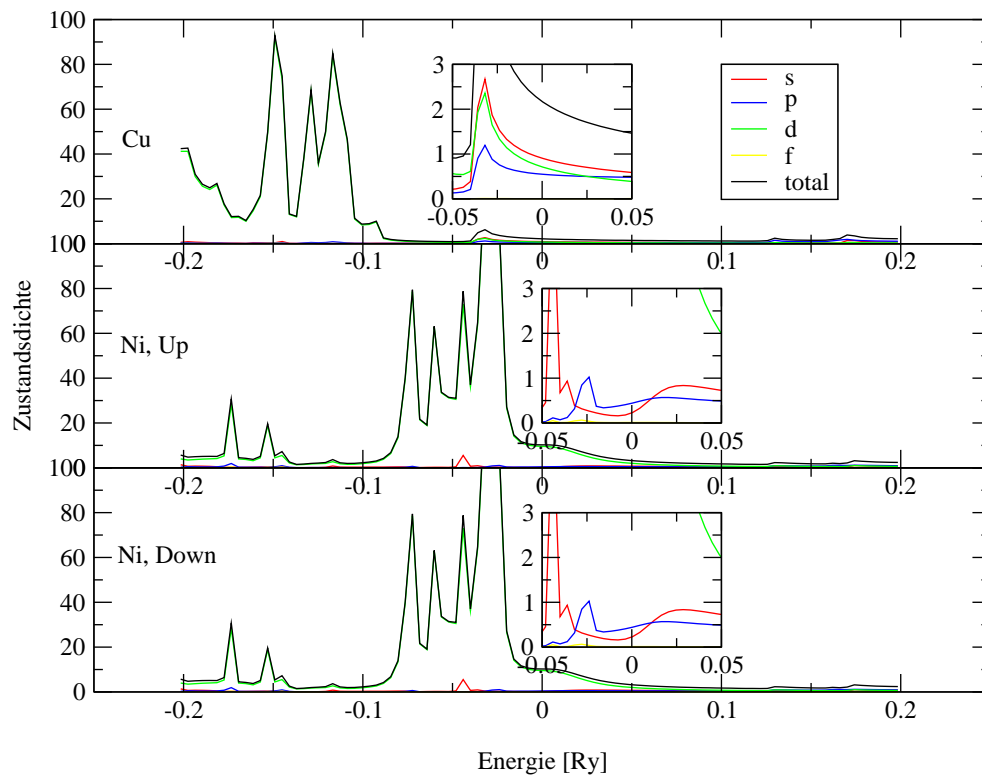
---

<sup>1</sup>Gitterrelaxationen werden hier nicht betrachtet.

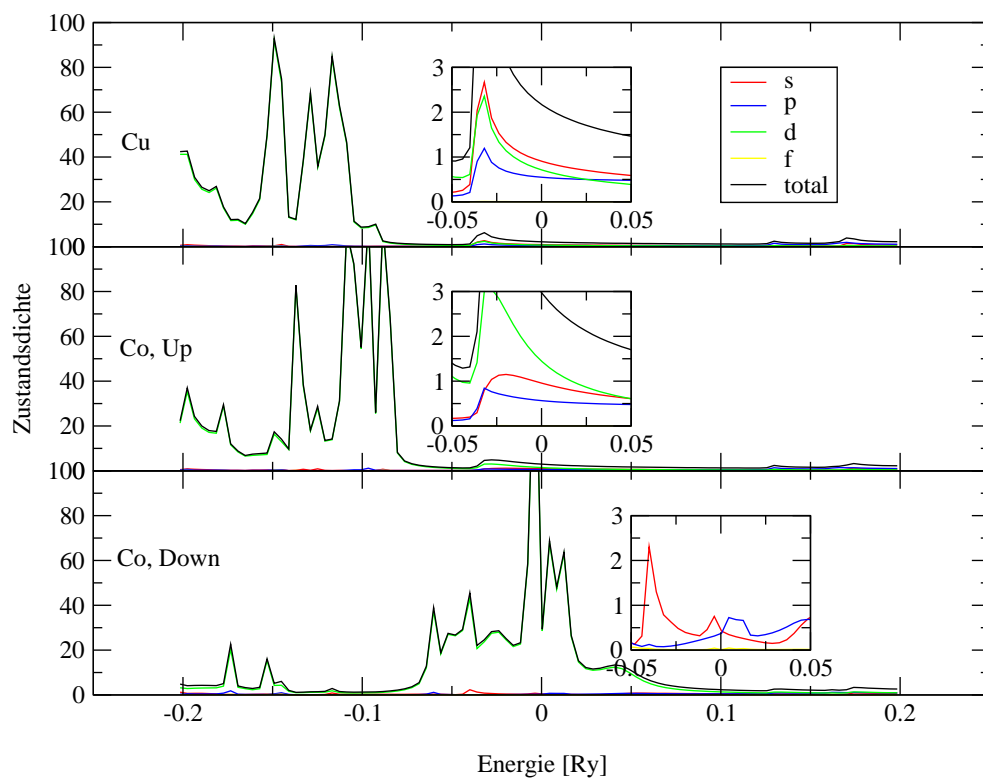
<sup>2</sup>Deswegen ergibt sich eine etwas grobe Struktur der Zustandsdichte. Die Minipeaks werden zum Teil abgeschnitten. Es ergibt sich allerdings eine akzeptable Übersicht zum Verlauf der Zustandsdichte mit der Energie.



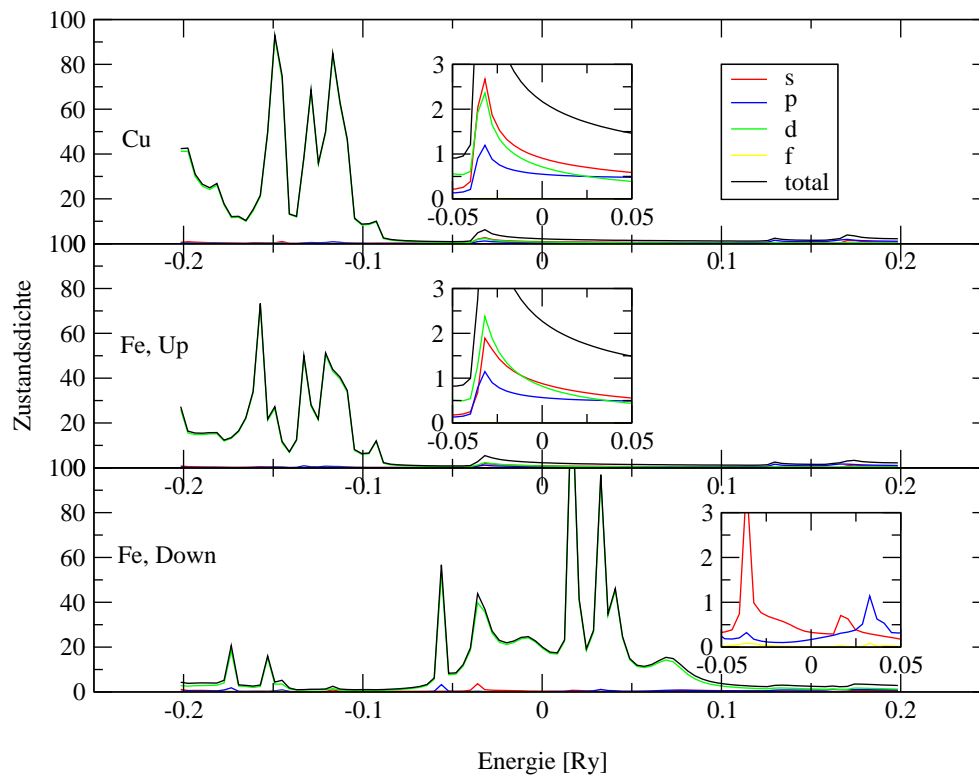
**Abbildung F.1:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Zink mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



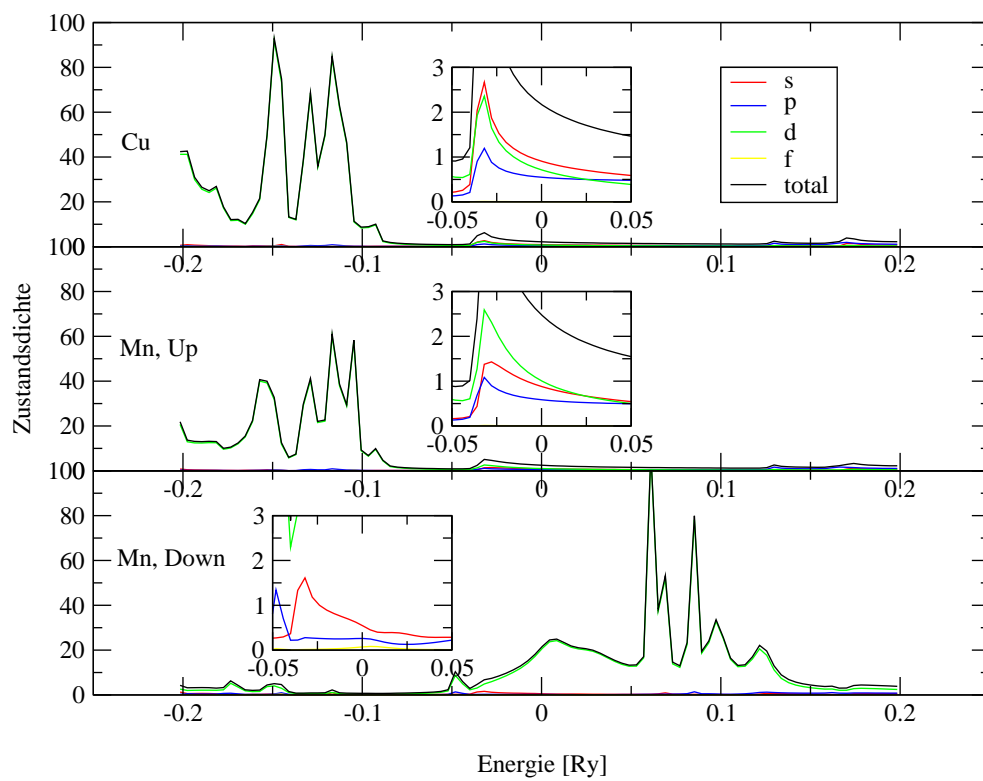
**Abbildung F.2:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Nickel mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber einen anderen Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



**Abbildung F.3:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Kobalt mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.

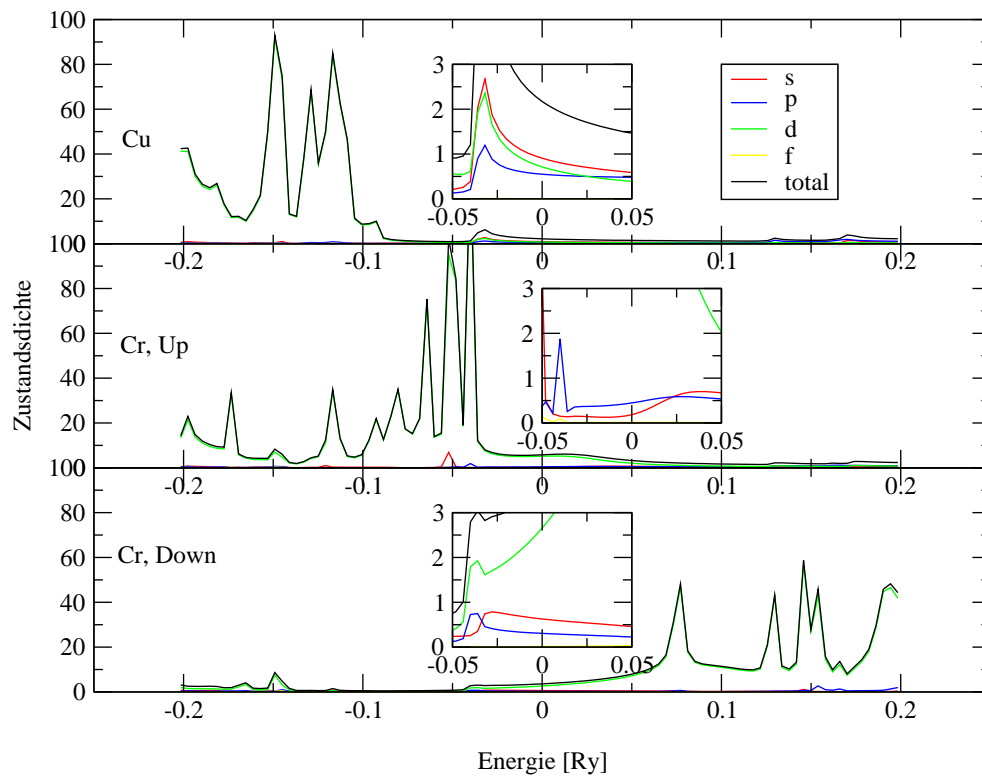


**Abbildung F.4:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Eisen mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.

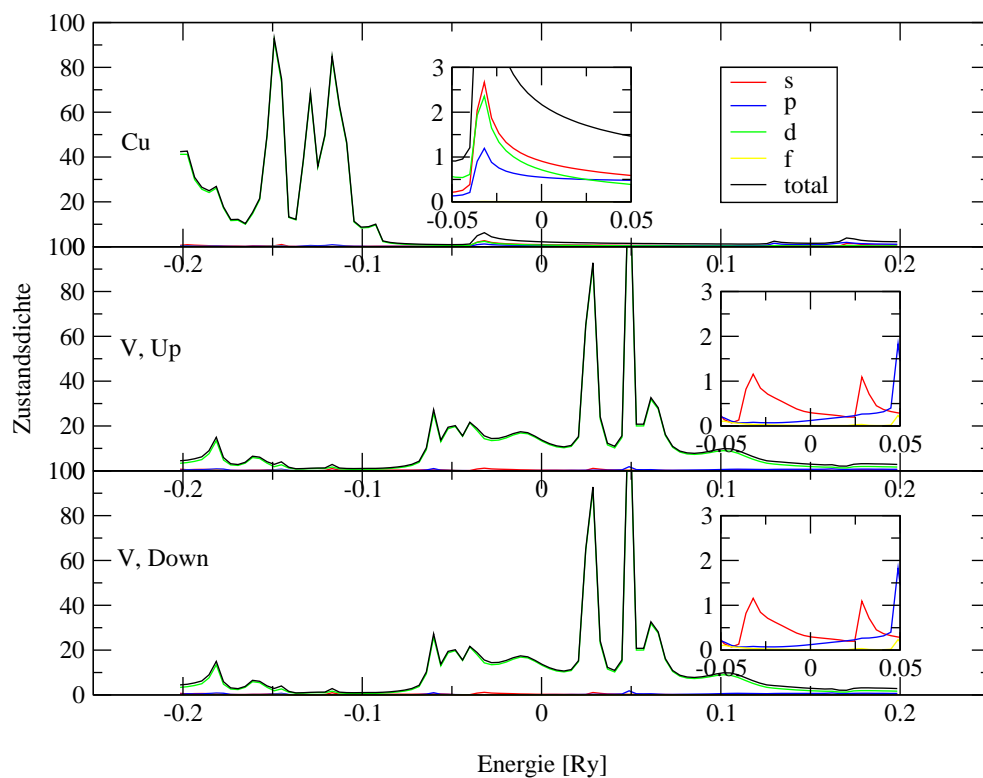


**Abbildung F.5:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Mangan mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.

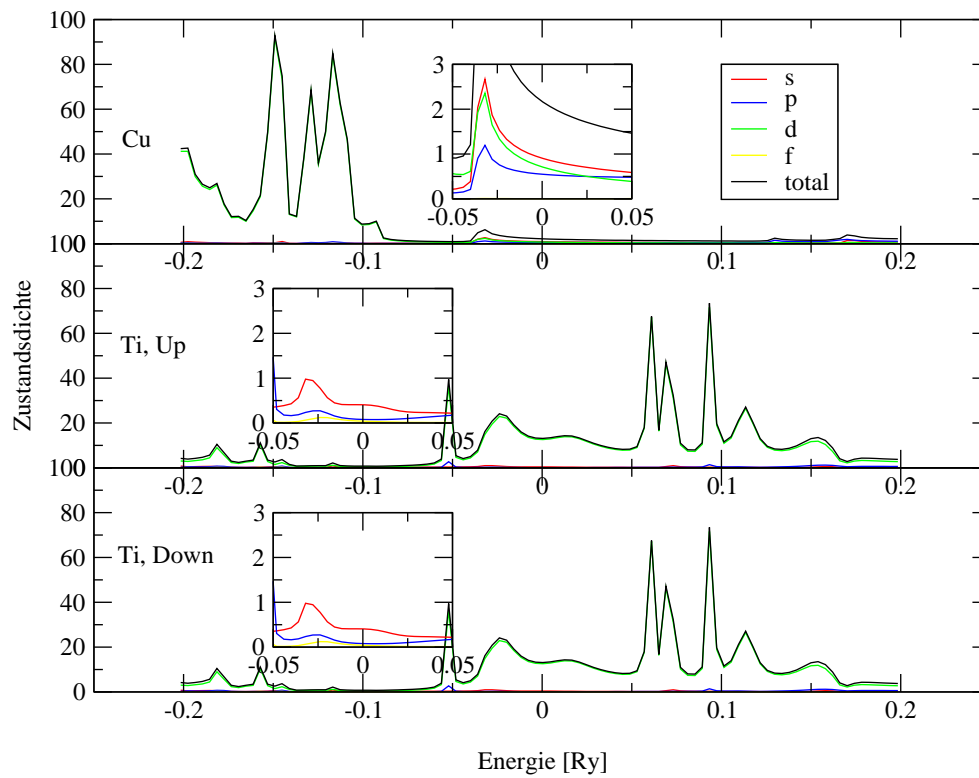




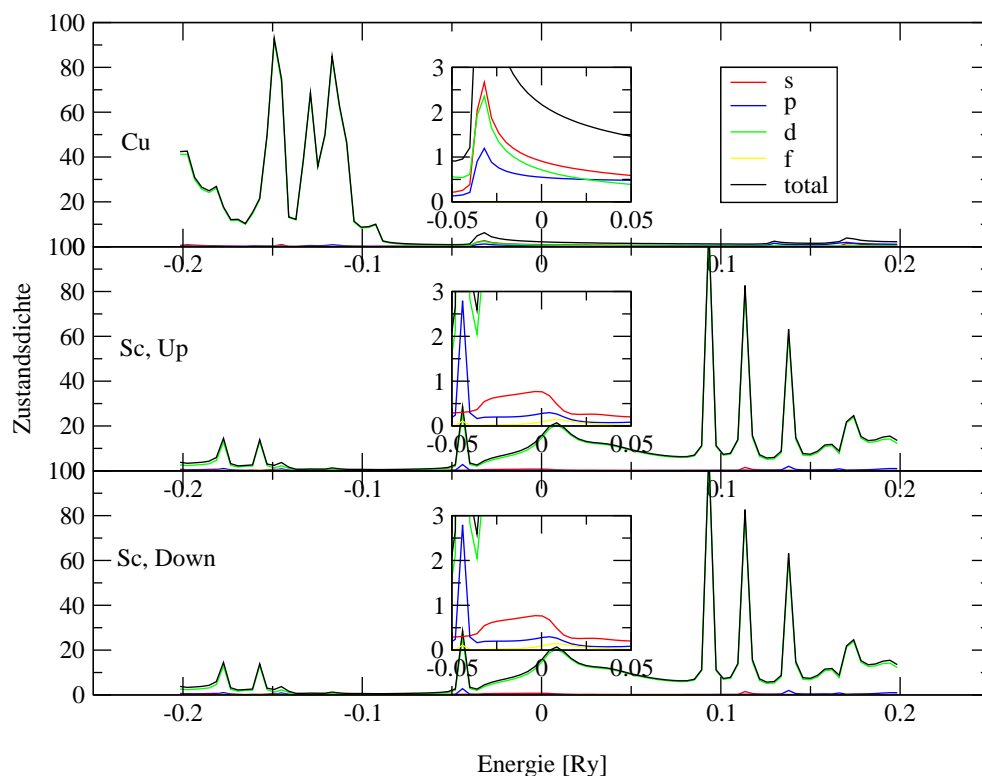
**Abbildung F.6:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Chrom mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



**Abbildung F.7:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Vanadium mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



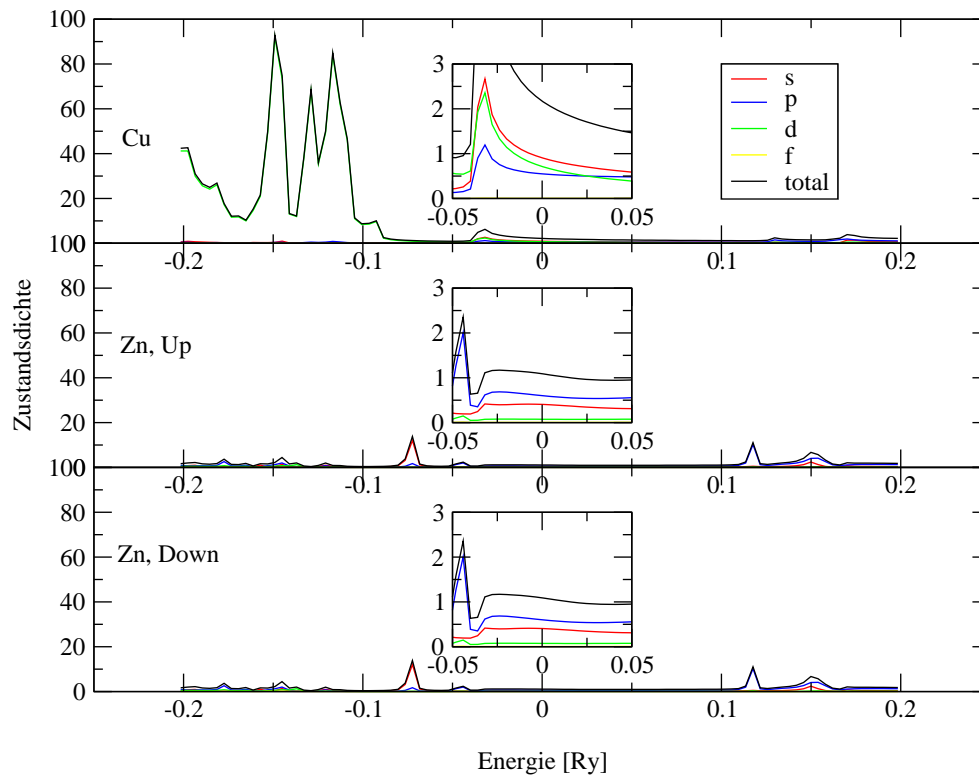
**Abbildung F.8:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Titan mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



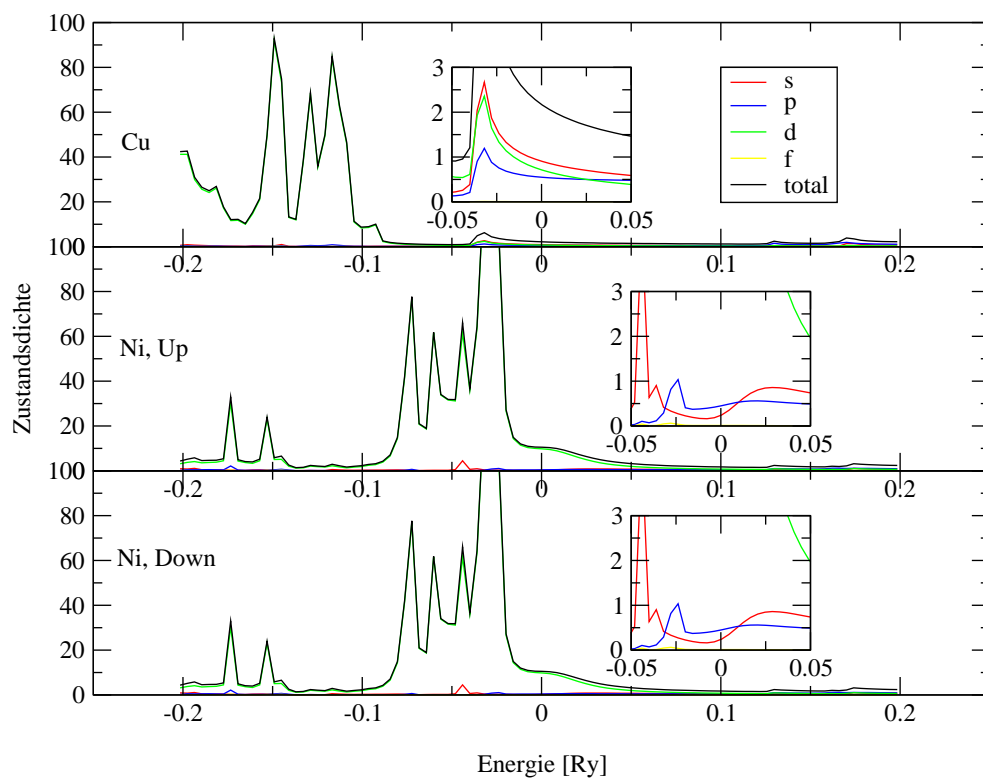
**Abbildung F.9:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Skandium mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.

## F.2. 24er-Defektcluster

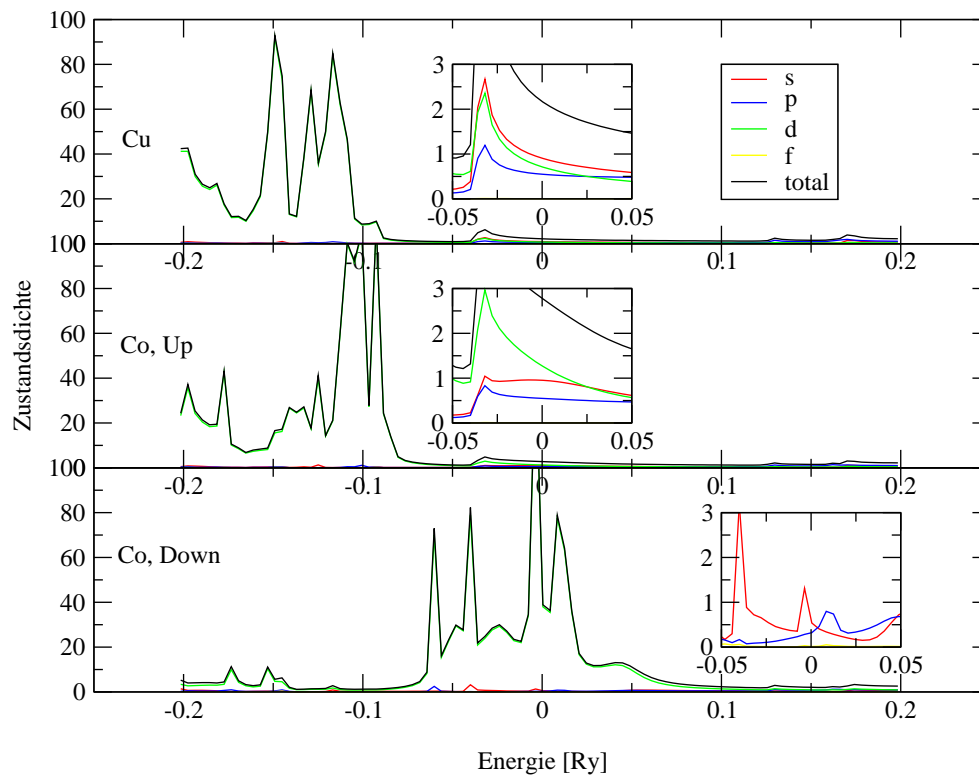
Hier werden die Ergebnisse für den großen Defektcluster bestehend aus 24 Plätzen vorgestellt. Eine genaue Beschreibung dieses Clusters findet man in Kapitel (8.1). Es ergeben sich kleine Unterschiede zum vorhergehenden Kapitel (F.1), vor allem für stärkere Störungen. Wegen der besseren Ladungsrelaxation sind die Ergebnisse für diesen Cluster physikalisch relevanter.



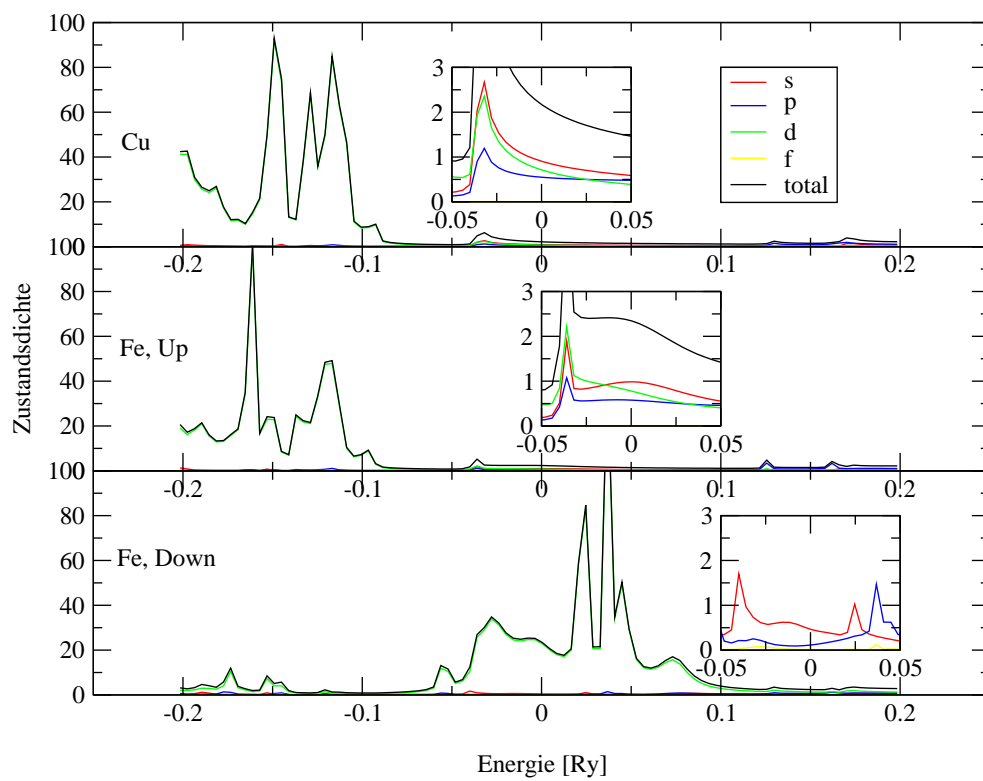
**Abbildung F.10:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Zink mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



**Abbildung F.11:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Nickel mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.

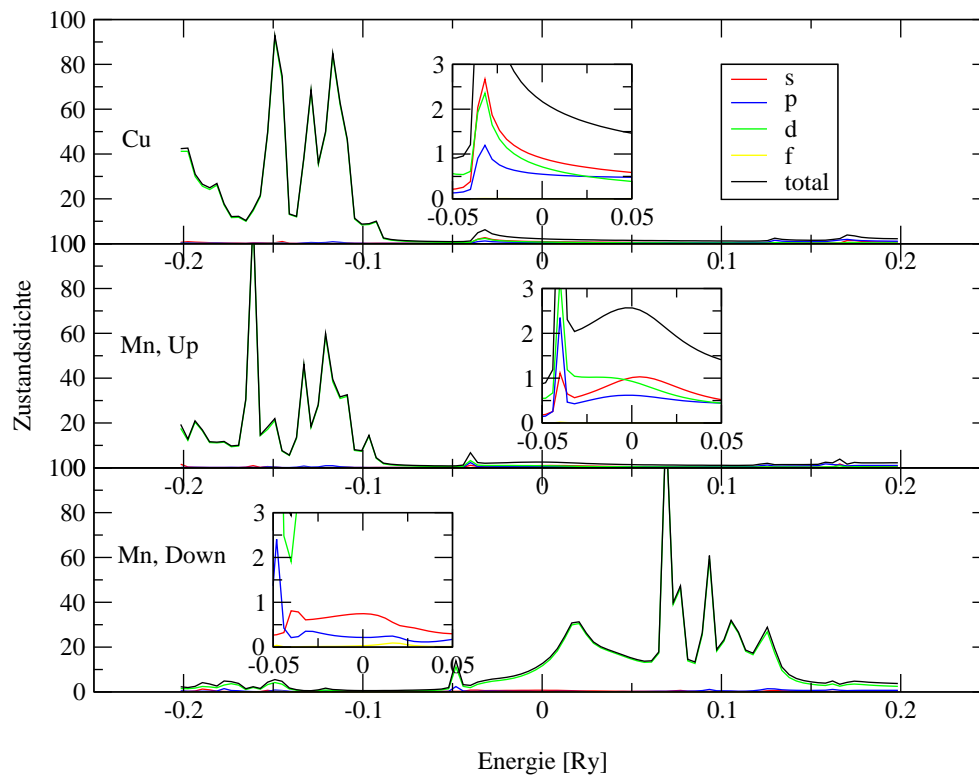


**Abbildung F.12:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Kobalt mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.

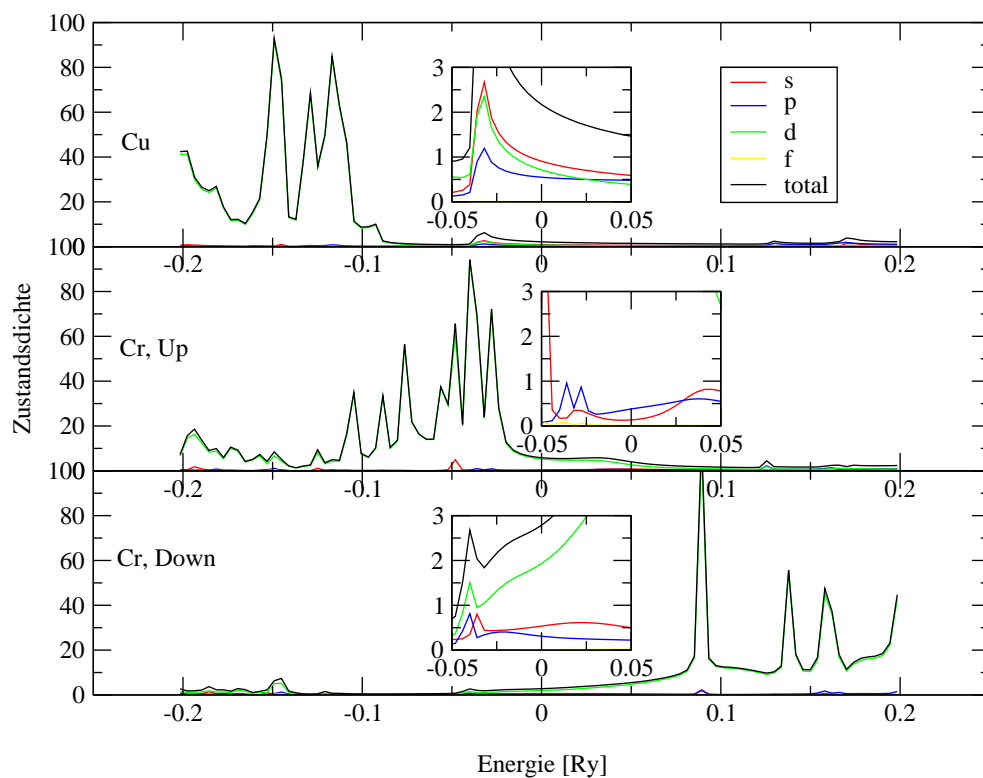


**Abbildung F.13:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Eisen mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.

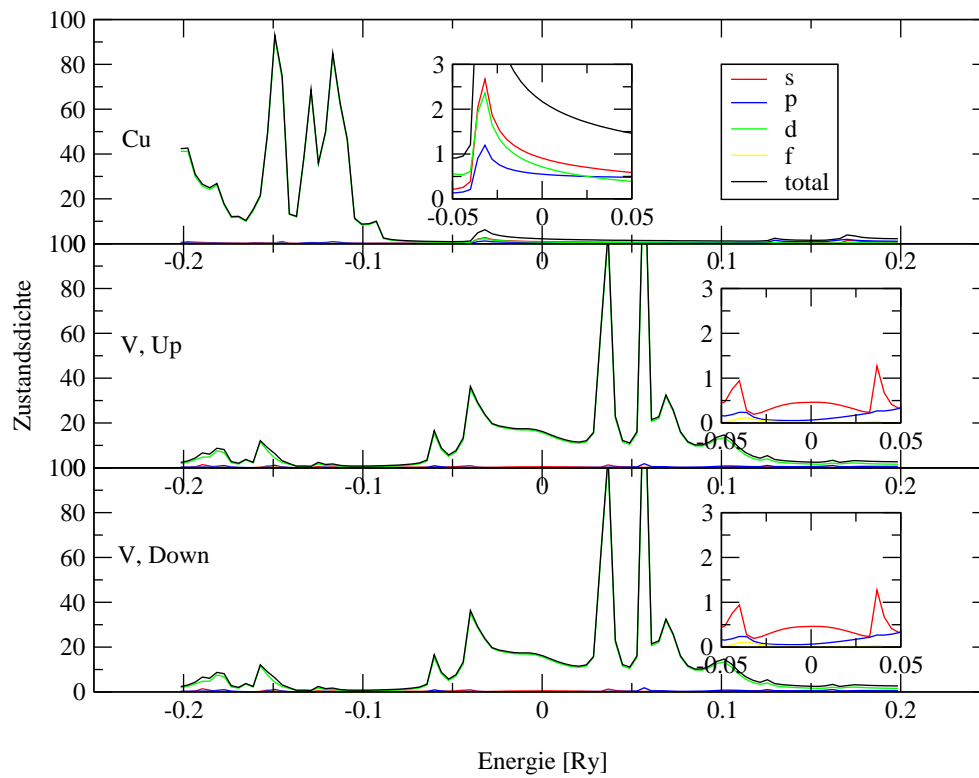




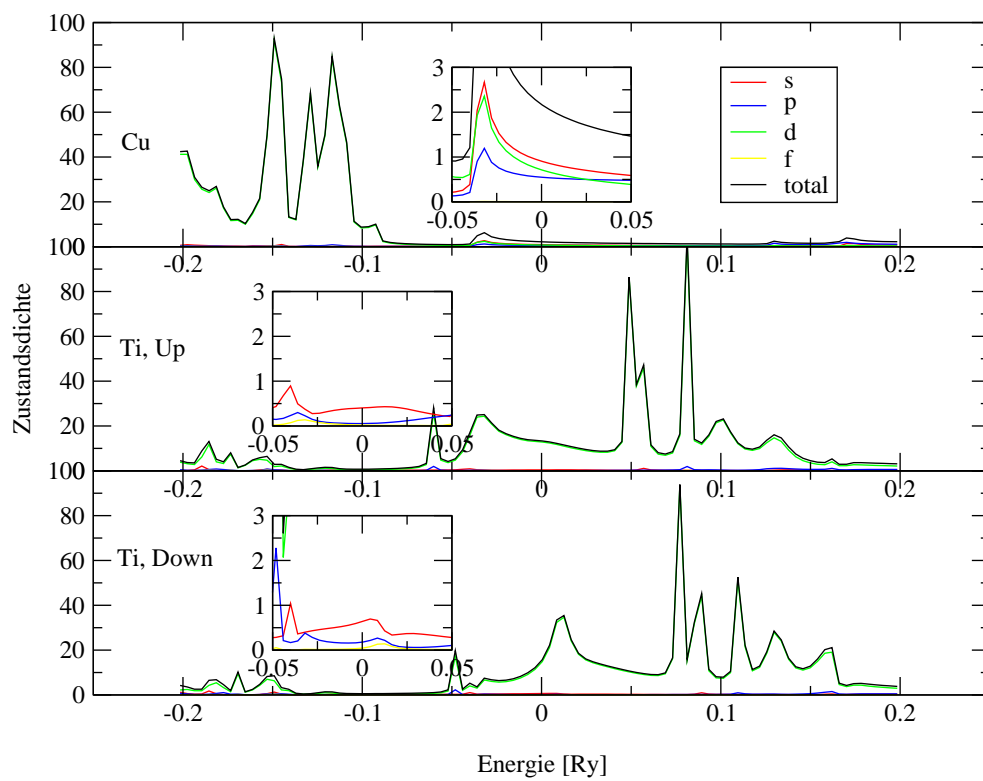
**Abbildung F.14:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Mangan mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



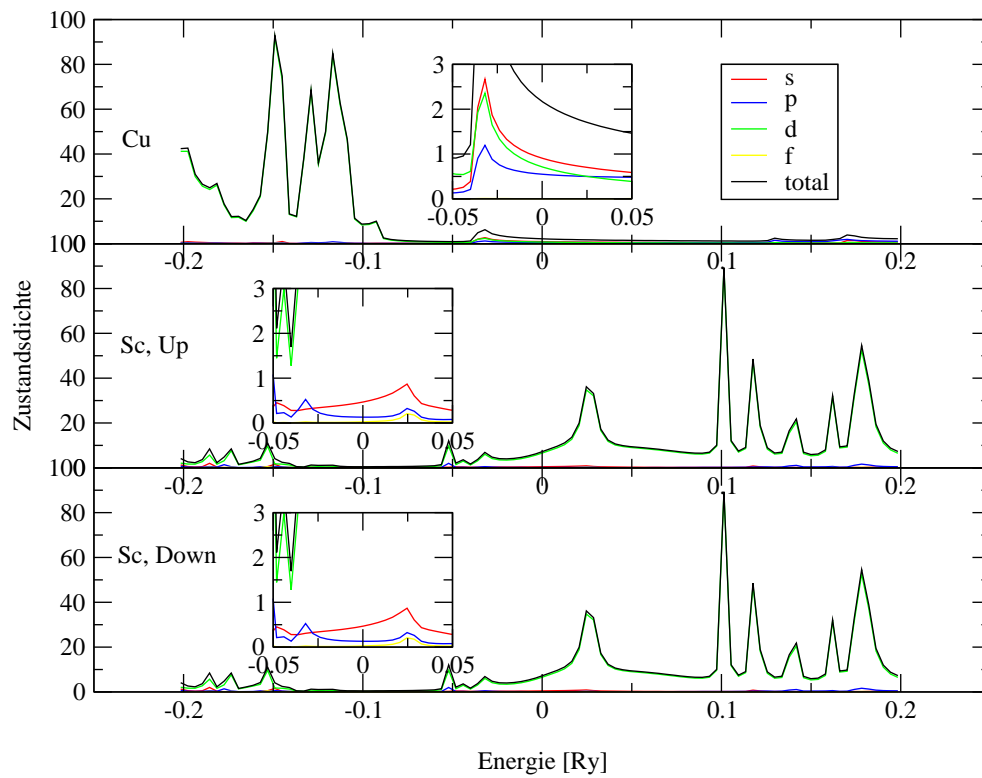
**Abbildung F.15:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Chrom mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



**Abbildung F.16:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Vanadium mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



**Abbildung F.17:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Titan mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



**Abbildung F.18:** Es wird die lokale drehmomentaufgelöste Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  [Zustände/Ry] am Defektplatz für Skandium mit der für Kupfer verglichen. Die Energie bezieht sich hier auf  $\epsilon - E_F$ . Die Insets enthalten dieselben Daten, besitzen aber eine andere Ordinatenmaßstab, damit die s- und p-Beiträge zur elektronischen Struktur bei der FERMI-Energie deutlich ersichtlich sind.



# Literaturverzeichnis

- Abramowitz, M., and I. A. Stegun, 1984, Eds., *Pocketbook of mathematical functions*, abridged ed. of handbook of mathematical functions Edn. (Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main).
- Agra, N., J. Rodrigo, and S. Viera, 1993, Phys. Rev. B **47**, 12345.
- Anderson, O., A. Postnikov, and S. Savrasov, 1992, Mat. Res. Soc. Proc. **253**, 37.
- Baranger, H., and A. Stone, 1989, Phys. Rev. B **40**, 8169.
- Beeby, J., 1967, Proc. Royal Soc. A **302**, 113.
- Binder, J., 2000, “Giant Magnetoresistance – eine ab-initio Beschreibung,” Ph.D. Thesis, TU Dresden.
- Blügel, S., H. Akai, R. Zeller, and P. H. Dederichs, 1987, Phys. Rev. B **35**, 3271.
- Born, M., and Oppenheimer, 1927, Anu. Phys. **84**, 457.
- Brandbyge, M., J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, 2002, Phys. Rev. B **65**, 165401.
- Brandbyge, M., J. Shiotz, M. Sorensen, P. Stolze, K. Jacobsen, J. Norskov, L. Olesen, E. Lasgarrd, I. Stengaard, and F. Besenbacher, 1995, Phys. Rev. B **52**, 8499.
- Braspenning, P., R. Zeller, A. Lodder, and P. Dederichs, 1984, Phys. Rev. B **29**, 703.
- Büttiker, B., 1986, Phys. Rev. Lett. **57**, 1761.
- Büttiker, B., Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, 1985, Phys. Rev. B **31**, 6207.
- Ceperley, D. M., and B. J. Alder, 1980, Phys. Rev. Lett. **45**, 566–569.
- Costa-Krämer, J., N. Garcia-Mochales, P. Serena, M. Marques, and A. Correia, 1997, Phys. Rev. B **55**, 5416.
- Damle, P., A. Ghosh, and S. Datta, 2001, Phys. Rev. B **64**, 201403.
- de Heer, W., 1993, Rev. Mod. Phys. **65**, 611.

- Dederichs, P. H., B. Drittler, and R. Zeller, 1992, "A full-potential KKR Green's function method for impurities in metals," in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, edited by W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. L. Weaver, Vol. 253 (Materials Research Society, Pittsburgh), p. 185.
- Demony, N., O. Stephan, B. Brun, C. Collix, A. Loiseau, and H. Pascard, 1998, *Eur. Phys. J. B* **4**, 147.
- Dreyseé, H., and R. Riedinger, 1982, *J. Physique* **42**, 437.
- Drittler, B., 1991, *KKR-Greensche Funktionsmethode für das volle Zellpotential*, Vol. 2445 of *Berichte des Forschungszentrums Jülich* (Forschungszentrum Jülich, Jülich).
- Drittler, B., M. Weinert, R. Zeller, and P. Dederichs, 1989, *Phys. Rev. B* **39**, 930.
- Drittler, B., M. Weinert, R. Zeller, and P. H. Dederichs, 1988, *Bildungsenergien von Punktdefekten in Metallen*, Vol. 2205 of *Berichte des Forschungszentrums Jülich* (Forschungszentrum Jülich, Jülich).
- Duff, I., A. Erismann, and J. Ried, 1989, in *Direct Methods for Sparse Matrices* (Oxford University Press).
- Dupree, T., 1961, *Annals of Physics* **15**, 63.
- Economou, E., 1983, in *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg), Chap. 1.
- Enomoto, A., S. Kurokawa, and A. Sakai, 2002, *Phys. Rev. B* **65**, 125410.
- Erler, F., 1999, "Transportphänomene in endlichen Vielfachschichten," Master's Thesis, TU Dresden.
- Eschrig, H., 1996, *The fundamentals of Density Functional Theory*, TEUBNER-TEXTE zur Physik (B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig).
- Fert, A., and I. Campbell, 1976, *J. Phys. F* **6**, 849.
- Fert, A., and L. Piraux, 1999, *J. Mag. Mag. Mat.* **200**, 338.
- Fick, E., 1988, in *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie* (Aula-Verlag, Wiesbaden).
- Gülseren, O., F. Ercolessi, and E. Tosatti, 1998, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775.
- Hansen, K., E. Lsgarrd, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, 1997, *Phys. Rev. B* **56**, 2208.
- Hedin, L., and B. Lundqvist, 1971, *J. Phys. C* **4**, 2064.
- Hohenberg, P., and W. Kohn, 1964, *Phys. Rev.* **136**, 864.
- Holzwarth, N., 1975, *Phys. Rev. B* **11**, 3718.



- Hong, B., S. Bae, C.-W. Lee, S. Jeong, and K. Kim, 2001, *Science* **294**, 348.
- Janak, J. F., 1978, *Phys. Rev. B* **18**, 7165–7168.
- Jones, R. O., and O. Gunnarsson, 1989, *Rev. Mod. Phys.* **61**(3), 689.
- Kassubek, F., C. Stafford, and H. Grabert, 1999, *Phys. Rev. B* **59**, 7560.
- Kim, K., 2001, *Spektrum der Wissenschaft* **12**, 27.
- Kleine Enzyklopädie Mathematik*, 1986, *Kleine Enzyklopädie Mathematik*, 13. Edn. (VEB Bibliographisches Institut Leipzig).
- Kobayashi, N., M. Aono, and M. Tsukada, 2001, *Phys. Rev. B* **64**, 1421402(R).
- Koenig, C., 1973, *J. Phys. F* **3**, 1497.
- Kohn, W., 1985, in *Proceedings of the International School of Physics 'Enrico Fermi': Highlights of Condensed-Matter Theory*. edited by F. Bassani, F. Fumi, and M.P. Tosi, Amsterdam.
- Kohn, W., and L. Sham, 1965, *Phys. Rev.* **140**, 1133.
- Kohn, W., and N. Rostoker, 1954, *Phys. Rev.* **94**, 1111.
- Kohn, W., and P. Vashishta, 1983, in *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, edited by S. Lundqvist, and N. H. March (Plenum Press, New York).
- Kondo, Y., and K. Takayanagi, 1997, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455.
- Kondo, Y., and K. Takayanagi, 2000, *Science* **289**, 606.
- Korringa, J., 1947, *Physica* **13**, 392.
- Krans, J., 1996, Ph.D. Thesis, Leiden, The Netherlands.
- Krans, J., J. van Ruitenbeek, V. Fisun, I. Janson, and L. de Jongh, 1995, *Nature (London)* **375**, 6534.
- Landauer, P., 1957, *IBM J. Res. Develop.*
- Lang, N., 1995, *Phys. Rev. B* **52**, 5335.
- Lang, P., 1991, Master's Thesis, RWTH Aachen.
- Lang, P., V. S. Stepanyuk, K. Wildberger, R. Zeller, and P. H. Dederichs, 1994, *Solid State Comm.* **92**, 755.
- Mavropoulos, P., 2000, "Calculation of the Current Matrix Elements." unpublished.
- Mermin, N., 1965, *Phys. Rev.* **137**(A), 1441.

- Mertig, I., 1994, *Habilitationsschrift: Beiträge zur Theorie des spinabhängigen Transports* (TU Dresden).
- Mertig, I., E. Mrosan, and P. Ziesche, 1987, *Multiple Scattering Theory of Point Defects in Metals: Electronic Properties*, TEUBNER-TEXTE zur Physik (B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig).
- Moruzzi, V., J. Janak, and A. Williams, 1978 (Pergamon Press Inc., New York).
- Muller, C., J. van Ruitenbeek, and L. de Jongh, 1992, *Physica C* **191**, 485.
- Nagle, R. K., and E. B. Saff, 1996, in *Fundamentals of Differential Equations*, 4 Edn. (Addison-Wesley Publishing Company).
- Nardelli, M., J.-L. Fattebert, and J. Bernholc, 2001, *Phys. Rev. B* **64**, 245423.
- Nolting, W., 1994, in *Grundkurs: Theoretische Physik* (Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen).
- Ohnishi, H., Y. Kondo, and K. Takayanagi, 1998, *Nature* **395**, 780.
- Olesen, L., E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, J. Stolze, K. Jacobsen, and J. Nørskov, 1994, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2251.
- Pantelides, S. T., M. D. Ventra, and N. Lang, 2001, *Physica B* **296**, 72.
- Papanikolaou, N., 2000 and 2001, “Electrical linear-response theory,” unpublished and personal communication.
- Papanikolaou, N., J. Opitz, P. Zahn, and I. Mertig, 2002, *Phys. Rev. B* p. in preparation.
- Papanikolaou, N., R. Zeller, P. H. Dederichs, and N. Stefanou, 1997, *Phys. Rev. B* **55**, 4157.
- Pascual, J., J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. Baró, and N. Garcia, 1993, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1852.
- Podloucky, R., R. Zeller, and P. Dederichs, 1980, *Phys. Rev. B* **22**, 5777.
- Rajagopal, A., 1980, in *Advances in Chemical Physics* (Wiley, New York).
- Rodrigues, V., T. Fuhrer, and D. Ugarte, 2000, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124.
- Rubio, G., N. Agrait, and S. Vieira, 1996, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302.
- Scheer, E., N. Agrait, J. Cuevas, A. Yeyati, B. L. A. Martin-Rodero, G. Bollinger, J. van Ruitenbeek, and C. Urbina, 1998, *Nature* **394**, 154.
- Seidel, R., M. Mertig, and W. Pompe, 2002, *Surf. Interface Anal.* **33**, 151.
- Stafford, C., D. Baeriswyl, and J. Bürki, 1997, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2863.

- Stalder, A., and U. Düring, 1996, Appl. Phys. Lett. **68**, 637.
- Stefanou, N., 1998, “Electrical linear-response theory,” unpublished.
- Stefanou, N., P. J. Braspenning, R. Zeller, and P. H. Dederichs, 1987, Phys. Rev. B **36**, 6372.
- Stepanyuk, V. S., W. Hergert, K. Wildberger, R. Zeller, and P. H. Dederichs, 1996, “Magnetism of  $3d$ ,  $4d$  and  $5d$  transition-metal impurities on Pd(001) and Pt(001) surfaces,” Phys. Rev. B **53**, 2121.
- Szunyogh, L., B. Újfalussy, P. Weinberger, and J. Kollár, 1994, Phys. Rev. B **49**, 2721.
- Takeda, T., 1978, Z. Physik B **32**, 43–48.
- Taylor, J., H. Guo, and J. Wang, 2001, Phys. Rev. B **63**, 121104(R).
- Thurn-Albrecht, T., J. Schotter, G. Kästle, N. Emley, T. Shibuuchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. Black, M. Tuominen, and T. Russel, 2000, Science **290**, 2126.
- Tolla, F. D., A. D. Corso, J. Torres, and E. Tosatti, 2000, Surf. Sci. **454**, 947.
- Untiedt, C., G. Rubio, S. Vieira, and N. Agrait, 1997, Phys. Rev. B **56**, 2154.
- van Ruitenbeek, J., 2001, Naturwissenschaften **88**, 59–66.
- van Ruitenbeek, J., M. Devoret, D. Esteve, and C. Urbina, 1997, Phys. Rev. B **56**, 12566.
- Ventra, M., and N. Lang, 2001, Phys. Rev. B **65**, 045402.
- von Barth, U., and L. Hedin, 1972, J. Phys. C **5**, 1629.
- Vosko, S. H., L. Wilk, and N. Nusair, 1980, Can. J. Phys. **58**, 1200.
- Wang, B., 2001, private communication and unpublished.
- Wang, B., S. Yin, G. Wang, A. Buldum, and J. Zhao, 2001, Phys. Rev. Lett. **86**, 2046.
- Weinert, M., and J. Davenport, 1992, Phys. Rev. B **45**, 13709.
- Wildberger, K., 1997, Vol. 3463 of Berichte des Forschungszentrums Jülich (Forschungszentrum Jülich, Jülich).
- Wildberger, K., P. H. Dederichs, P. Lang, V. S. Stepanyuk, and R. Zeller, 1995, *Elektronische Struktur von Punktdefekten an Oberflächen*, Vol. 3022 of Berichte des Forschungszentrums Jülich (Forschungszentrum Jülich, Jülich).
- Wildberger, K., P. Lang, R. Zeller, and P. Dederichs, 1995, Phys. Rev. B **52**, 11502.
- Wildberger, K., R. Zeller, and P. H. Dederichs, 1997, Phys. Rev. B **55**, 10074.
- Wildberger, K., V. S. Stepanyuk, P. Lang, R. Zeller, and P. H. Dederichs, 1995, Phys. Rev. Lett. **75**, 509.

- Yannouleas, C., E. Bogachev, and U. Landmann, 1998, *Phys. Rev. B* **57**, 4872.
- Yanson, A., G. R. Bollinger, H. van den Brom, N. Arait, and J. van Ruitenbeek, 1998, *Nature* **395**, 783.
- Yanson, A., I. Yanson, and J. Ruitenbeek, 1999, *Nature* **400**, 144.
- Zabala, N., M. Puska, and R. Nieminen, 1998, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3336.
- Zahn, P., 1998, "Screened Kohn-Korringa-Rostoker-Methode für Vielfachschichten," Ph.D. Thesis, TU Dresden.
- Zahn, P., 2001. private communication.
- Zahn, P., I. Mertig, R. Zeller, and P. Dederichs, 1997, *Mat. Res. Soc. Proc.* **475**, 525.
- Zeller, R., 1987, *J. Phys. F* **17**, 2123.
- Zeller, R., 1997, *Phys. Rev. B* **55**, 9400.
- Zeller, R., and P. Dederichs, 1979, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1713.
- Zeller, R., J. Deutz, and P. Dederichs, 1982, *Solid State Comm.* **44**, 993.
- Zeller, R., P. Dederichs, B. Újfalussy, L. Szunyogh, and P. Weinberger, 1995, *Phys. Rev. B* **52**, 8807.
- Zeller, R., P. Lang, B. Drittler, and P. Dederichs, 1992, *Mat. Res. Soc. Proc.* **253**, 357.
- Zeller, R., R. Podloucky, and P. Dederichs, 1980, *Z. Phys. B* **38**, 165.

# Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

1. M. Jäckel, F. Weise, J. Opitz, and R. Geilenkeuser *Influence of hydrostatic pressure on the thermal properties of polymers at low temperatures*, Cryogenics **38**, 105 (1998).
2. J. Opitz, P. Zahn, and I. Mertig, *Interlayer exchange coupling: A comparison of two theoretical concepts*, Phil. Mag. B **78**, 557 (1998).
3. J. Opitz, P. Zahn, J. Binder, and I. Mertig, *Interlayer exchange coupling in Fe/Au multilayers*, J. Appl. Phys. **87**, 6588 (2000).
4. J. Opitz, P. Zahn, J. Binder, and I. Mertig, *Interlayer exchange coupling in Fe/Au multilayers*, Phys. Rev. B **63**, 094418 (2001).
5. J. Opitz, P. Zahn and I. Mertig, *Ab initio calculated electronic structure of metallic nanowires and nanotubes*, Phys. Rev. B (submitted) (2002).
6. N. Papanikolaou, J. Opitz, P. Zahn and I. Mertig, *Quantum interference effects due to impurity scattering in metallic nanowires*, Phys. Rev. B (submitted) (2002).



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Betreuerin Frau Prof. Dr. Ingrid Mertig danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit. Durch ihre Offenheit, ihre motivierenden Ideen, aber auch durch das große Maß an Freiheit, dass sie mir einräumte, half sie mir entscheidend bei der Bearbeitung dieses interessanten Themas. Sie hat mich nicht nur wissenschaftlich, sondern auch menschlich geformt und mir sehr geholfen, meinen Weg zu finden.

Herr Dr. Peter Zahn hat mich in den Dschungel der KKR eingewiesen und dabei unendlich viel Geduld gezeigt. Bei der Erweiterung der KKR für quasieindimensionale Systeme hat er mich entscheidend unterstützt. In allen Phasen dieser Arbeit war er mir ein kritischer Diskussionspartner und ein freundschaftlicher Berater. In der Schlussphase hat er geduldig und gründlich Korrektur gelesen und die Arbeit so im doppelten Sinn aus der Taufe (Atlantik) gehoben.

Herrn Dr. Jörg Binder danke ich für die Einführung in den Impurity-KKR-Code sowie die Zusammenarbeit bei der Synchronisation aller drei Programmcodes. Er hat mich in die Geheimnisse von  $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$  eingeweiht und sich außerdem als guter Geist bei der Wartung der zuweilen äußerst sensiblen Rechentechnik erwiesen. Er war mir stets ein offener und hilfreicher Diskussionspartner und Freund.

Herr Dr. Nikos Papanikolaou stellte mir unkompliziert das Programm zur Leitwertberechnung zur Verfügung. Ich danke ihm sehr für die freundschaftliche Zusammenarbeit beim Testen des Programms für quasieindimensionale Systeme sowie für viele hilfreiche Diskussionen, die mich sehr motiviert und weitergebracht haben. Er hat außerdem entscheidenden Anteil an der Synchronisation aller drei Programmcodes.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Becker für sein stetes Interesse an dieser Arbeit. Seine Vorlesungen haben mir den Weg in die Quantentheorie geebnet und er hat es mir ermöglicht, mich auch als Übungsleiter zu erproben. Dafür und für die angenehme Atmosphäre während meiner Zeit am Institut danke ich ihm.

Herr Prof. Dr. P.H. Dederichs half mir durch viele anregende wissenschaftliche Diskussionen sowie durch sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Außerdem danke ich ihm, dass er mir durch die Bereitstellung finanzieller Mittel aus dem TMR-Netzwerk einen sehr anregenden Arbeitsaufenthalt in Bristol ermöglichte.

Dort nahm mich Herr Prof. Dr. B. Gyorfy herzlich und unkompliziert in seine Arbeitsgruppe auf und sorgte sowohl wissenschaftlich als auch privat für einen angenehmen Aufenthalt. Dafür gilt ihm mein besonderer Dank. Herrn M. Eisenbach danke ich für die interessanten Diskussionen.

Dr. Jan Richter, Frido Erler, Ingmar Riedel und Dr. Bogdan Yavorsky haben für eine entspannte, lustige und teils auch fruchtbare Atmosphäre im Zimmer gesorgt. Sie sind mir inzwischen nicht nur Kollegen, sondern auch Freunde geworden.

Ralf Seidel verdanke ich vieles, unter anderem einen guten Draht zu den realen 'Drähten' der Experimentalphysiker.

Der Kuchenrunde danke ich für Kuchen und Tee.

Den Sekretärinnen Frau Gudrun Latus, Frau Gundula Schädlich und Frau Ute Wächtler danke ich für ihre Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft.

Großer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder Jens, die mich immer unterstützt und motiviert haben. Ich möchte mich außerdem für ihre Hilfe bei Tatjanas Wochenendgestaltung bedanken. Meinen Eltern danke ich, dass sie mir dieses Physikstudium ermöglicht haben.

Bei meiner Frau Karen bedanke ich mich für ihr großes Verständnis und ihre Toleranz vor allem gegenüber meinen Arbeitszeiten, ihre Unterstützung und ihre Geduld. Außerdem bin ich froh, dass sie sich der Regeln der Neuen Deutschen Rechtschreibung angenommen hat.

Auch meine fast zwei Kinder haben Geduld bewiesen: Tatjana hat mit den Windpocken bis kurz vor Schluss gewartet und . . . blieb da, wo er die nächsten Wochen bleiben sollte.

Jörg Opitz  
Dresden, im Mai 2002



# Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Betreuung von Frau Professorin Dr. Ingrid Mertig vom Lehrstuhl für Quantentheorie des Festkörpers an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Klaus Becker am Lehrstuhl für Theoretische Festkörperphysik an der Technischen Universität Dresden, angefertigt.

Die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 erkenne ich an.

## Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 14.05.2002

Jörg Opitz

