

**Quanten-Monte-Carlo -
Gesamtenergierechnungen
zu strukturellen und dynamischen
Eigenschaften von Festkörpern**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von
Robert Bahnsen

Kiel
2001

Referent/in: _____

Korreferent/in: _____

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Zum Druck genehmigt: Kiel, _____

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
1.1	Quantenmechanik	4
1.2	Alternative Zugänge im Einteilchenbild	5
1.3	Fragestellungen	6
1.4	Gliederung	8
2	Einführung in die Variations-Quanten-Monte-Carlo - Methode	10
3	Quanten-Monte-Carlo - Simulationen von Festkörpern	12
3.1	Hamilton-Operator	12
3.2	Coulombpotential	13
3.3	Slater-Jastrow - Wellenfunktion	14
4	Optimierung der Wellenfunktion	16
4.1	Energie- und Varianzminimierung	16
4.2	Ausgleichsrechnung und Fehlerfortpflanzung	17
5	QMC-Rechnungen zu Oberflächen von Festkörpern	21
5.1	Berechnung von Kräften mit QMC	21
5.2	Geometrische Struktur von GaAs(110)	22
5.3	Randbedingungen der Simulation	23
5.3.1	Koordinatensystem und zweidimensionales Gitter	25
5.4	Hamilton-Operator	27
5.4.1	Ortsfestes Jellium	28
5.4.2	Berechnung des Dipolbeitrages	31
5.4.3	2D-Ewaldmethode	32
5.5	Wellenfunktion	35
5.5.1	Ein erster Ansatz	35
5.5.2	Erste Finite size - Effekte	36
5.5.3	Confinementparameter	39
5.5.4	Orbitalparameter	48
5.6	Stabilität und Oberflächenenergie von GaAs(110) im Duke-Modell	54

6	QMC-Rechnungen zu Phononen	58
6.1	Die Dynamische Matrix	58
6.2	Superzellenrechnungen zu Phononen in GaAs	60
6.3	Anpassung der Wellenfunktion	63
6.4	Berechnung von Phononenenergien mit QMC	63
6.5	Resultate	65
6.5.1	Volumen	65
6.5.2	Oberfläche	69
7	QMC-Rechnungen zur Elektron-Phonon - Kopplung	72
7.1	Ein erster Zugang zur Elektron-Phonon - Kopplung	72
7.2	Angeregte Zustände mit QMC	74
7.2.1	Stand der Forschung	74
7.2.2	Angeregte Einteilchenzustände in der Slater-Determinante	74
7.3	Statistische Signifikanz der Ortsabhängigkeit	78
7.4	Interpretation der Ortsabhängigkeit als lokales Potential?	84
7.5	Deformationspotentiale	86
8	Zusammenfassung	90
	Literaturverzeichnis	93
	Tabellenverzeichnis	102
	Abbildungsverzeichnis	103

1 Einleitung

1.1 Quantenmechanik

Die makroskopischen Eigenschaften Kondensierter Materie sind letztendlich bestimmt durch das Verhalten der Elektronen und Kerne auf atomarer Skala. Die Elektronen müssen auf dieser Längenskala von $10^{-10} m$ im Rahmen der Quantenmechanik beschrieben werden. Die $N = \mathcal{O}(10^{23})$ Elektronen im Festkörper gehorchen der Vielteilchen-Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(1 \dots N) = E \Psi(1 \dots N).$$

Darin ist \hat{H} der Hamilton-Operator, der das zu beschreibende System charakterisiert, Ψ die Vielteilchenwellenfunktion, die angibt, in welchem stationären, also zeitlich konstanten Zustand sich das System befindet, und E die Gesamtenergie des Systems in diesem Zustand. Für Systeme mit Coulombwechselwirkung wie im vorliegenden Fall kann die explizite Gestalt des Hamilton-Operators als bekannt vorausgesetzt werden.

Um den Festkörper als wechselwirkendes Vielteilchensystem zu beschreiben, ist somit im Prinzip nur das obige Eigenwertproblem zu lösen, gesucht sind das Eigenwertspektrum der erlaubten Energien und die Eigenvektoren als erlaubte, stationäre Zustände. Leider ist eine geschlossene, analytische Lösung der Schrödingergleichung nur in den allereinfachsten Fällen wie z. B. dem Wasserstoffatom ($N=1$) möglich. Schon für Systeme mit mehr als einem Elektron wie dem Heliumatom ($N=2$) führt die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen dazu, dass bisher keine exakte analytische Lösung gefunden werden konnte.

Wenn man die Theorie durch Vergleich mit dem Experiment überprüfen möchte, so muss man auf Näherungen und numerische Verfahren zurückgreifen, um quantitative Ergebnisse für reale Systeme berechnen zu können. Typische Beispiele wären, die Bindungsenergie eines adsorbierten Moleküls oder die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion auf einer Festkörperoberfläche vorherzusagen. Zu diesem Zweck müssen Energiedifferenzen zwischen sehr unterschiedlichen Systemen mit einer Genauigkeit von unter 0,1 eV gebildet werden. Diese sogenannte chemische Genauigkeit ist einer der Maßstäbe, an dem sich die Vorhersagekraft von *ab initio* Methoden für praktische Anwendungen messen lassen muss. Trotz der vielen Fortschritte, die hier in Quantenchemie und Festkörperphysik erzielt werden konnten, ist es immer noch ein ungelöstes Problem, diese chemische Genauigkeit zu gewährleisten, ohne Anpassungen an experimentelle Daten vornehmen zu müssen. Das Hauptproblem liegt darin, dass quantenmechanische Vielteilcheneffekte (**Korrelationen**) nur näherungsweise berücksichtigt werden können.

QMC

Für Atome, Moleküle, das Homogene Elektronengas und den Grundzustand von kristallinen Festkörpern haben sich Quanten-Monte-Carlo - Simulationen (QMC) als alternativer und hochgenauer Zugang zum Vielteilchenproblem bewährt. Ausgehend von der exakten Vielteilchen-Schrödingergleichung, erlauben sie eine direkte Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten im Hamilton-Operator und in der Wellenfunktion. Dazu wird, ganz im Sinne der Bornschen Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion bzw. ihres Betragsquadrats, das Verhalten von bis zu 1000 Elektronen gemäß $|\Psi|^2$ im Computer simuliert. Die im Vergleich zu quantenchemischen Methoden günstige Skalierung der Rechenzeit mit der Teilchenzahl erlaubt es, auch eine Anwendung auf komplexere Systeme mit weniger Symmetrie in Betracht zu ziehen, um über die Berechnung typischer Grundzustandsgrößen wie Gesamtenergie, Gleichgewichtsgitterkonstante, Kompressibilität oder Bindungsenergie eines Festkörpers [1, 2] hinauszugehen.

Von den vielen Gebieten der Struktur und Dynamik von Festkörpern, bei denen die zunehmende Berücksichtigung quantenmechanischer Korrelation immer wichtiger wird, sollen im Rahmen dieser Arbeit drei Teilgebiete in Angriff genommen werden:

- die Oberfläche eines Festkörpers,
- die kollektiven Schwingungen des Kerngitters (Phononen) und
- die Elektron-Phonon - Kopplung.

Als Ausgangspunkt dient dabei die Implementation von Eckstein [3] für den Grundzustand von Atomen und Festkörpern. Alle konkreten Rechnungen werden für das Volumen oder die (110)-Oberfläche von Galliumarsenid durchgeführt.

1.2 Alternative Zugänge im Einteilchenbild

Eine Möglichkeit, die Bewegungsgleichungen der 10^{23} Elektronen im Festkörper zu entkoppeln, besteht darin, sich ein einzelnes Elektron herauszugreifen und den Einfluss der anderen Elektronen durch ein effektives Potential $V(\vec{r})$ zu berücksichtigen, in dem sich das eine Elektron bewegt. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) stellt sich sogar heraus, dass sich das Vielteilchenproblem für den Grundzustand exakt auf die Lösung eines Einteilchenproblems zurückführen lässt [4, 5]. Allerdings ist die zentrale Größe dieser Theorie, das Austausch-Korrelations - Funktional $E_{xc}[n]$ der Elektronendichte $n(\vec{r})$, unbekannt. Man muss auf Näherungen wie z.B. die lokale Dichteapproximation (LDA) zurückgreifen, bei der Ergebnisse, die für das Homogene Elektronengas

(HEG) ($n(\vec{r}) = \text{const}$) erzielt wurden, auf den inhomogenen Fall im Festkörper übertragen werden. Da selbst das HEG nicht exakt lösbar ist, ist man auch hier auf Näherungen und numerische Verfahren angewiesen. Als Meilenstein kann in diesem Zusammenhang die QMC-Rechnung zum HEG von Ceperley und Alder [6] angesehen werden, auf deren Ergebnissen eine der am häufigsten verwendeten LDA-Parametrisierungen des Austausch-Korrelations - Funktionals basiert.

Trotz der gemachten Einschränkungen wird DFT-LDA, ohne Modellparameter an experimentelle Daten anzupassen, mit erstaunlichem Erfolg auf reale Systeme angewandt. Der Nobelpreis 1998 für Chemie an Kohn und Pople für die theoretische Formulierung bzw. die numerische Umsetzung mag als Maßstab dienen, wie hoch die Leistungsfähigkeit von DFT-LDA zu bewerten ist.

Einer der Hauptanwendungen liegt in der Berechnung der elektronischen Struktur, genauer der Bandstruktur $E(\vec{k})$, die den Zusammenhang zwischen Energie und Impuls eines Elektrons im Festkörper angibt. Da DFT eine Grundzustandstheorie ist, ist insbesondere für die unbesetzten Zustände nicht von vornherein gewährleistet, dass die im Rahmen von DFT-LDA berechneten sog. Kohn-Sham - Energien den wahren Anregungsenergien im Festkörper entsprechen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das Gap-Problem der LDA bei der Vorhersage der fundamentalen Bandlücke in Halbleitern.

Eine wesentliche Verbesserung konnte hier durch *GW*-Rechnungen zur Selbstenergie Σ erzielt werden [7–9]. Wiederum betrachtet man nur ein einziges Teilchen im Festkörper, ein sog. Quasiteilchen, und fasst alle Effekte aufgrund der Wechselwirkung mit der Umgebung in der komplexwertigen Selbstenergie zusammen. Der Realteil von Σ führt zu einer Verschiebung der Einteilchen-Bandstrukturenergien, während der Imaginärteil die endliche Lebensdauer des Quasiteilchens beschreibt. Für weitere Aspekte und die Bedeutung für die Photoemission wird auf Ref. [10] und Literaturzitate darin verwiesen.

1.3 Fragestellungen

Festkörperoberflächen

An einer Festkörperoberfläche ändert sich die Elektronendichte sehr stark, so dass es schwer ist, die Genauigkeit von DFT-LDA von vornherein abzuschätzen. Man kann zwar versuchen, den Einfluss der Inhomogenität durch die Verwendung verallgemeinerter Gradientenkorrekturen (GGA) zu berücksichtigen. Trotzdem ist der Grad der Genauigkeit ungewiss, insbesondere bei inhomogenen oder stark korrelierten Systemen. Ein aktuelles Beispiel ist die Bestimmung von Bindungslängen von Adsorbaten auf Metalloxidoberflächen [11].

Um in diesem Bereich systematische Fortschritte zu erzielen, ist es wünschenswert, alternative Methoden zur Verfügung zu haben, die sich miteinander vergleichen oder kombinieren lassen.

Auch wenn die Anwendung von QMC-Methoden auf Festkörper seit den bahnbrechenden Arbeiten von Fahy et al. [12, 13] enorm an Verbreitung gewonnen hat, so gibt es doch erst sehr wenige Arbeiten, die sich dem Problem der Oberfläche widmen [14–19]. Die meisten beschränken sich auf die Jelliumoberfläche [14, 15, 17], bei der das Kerngitter durch ein homogen geladenes Jellium ersetzt ist, oder versuchen die Oberfläche durch einen Clusteransatz aus wenigen Atomen nachzubilden [19]. Ergebnisse mit echter Berücksichtigung der Oberflächenperiodizität des Kerngitters sind erst im Zusammenhang mit dieser Arbeit entstanden [16, 18].

Um eine gesicherte Basis für weitere Aktivitäten zu schaffen, sind folgende Problemkreise bei der Simulation einer Festkörperoberfläche zu betrachten:

- Können geeignete Randbedingungen gefunden werden, insbesondere in Richtung der Oberflächennormalen? Wie wirken sich diese auf Hamilton-Operator und Wellenfunktion aus?
- Die geometrische Struktur weicht in den äußersten Schichten der Oberfläche von der idealen Geometrie des Volumens ab. Wie können diese Effekte der Relaxation und Rekonstruktion der Kerne berücksichtigt werden?
- Die geringere Symmetrie führt zwangsläufig zu einer größeren Zahl von zu simulierenden Teilchen. Kann dies mit der zur Verfügung stehenden Rechenkapazität so bewältigt werden, dass die geringen Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Geometrien statistisch signifikant aufgelöst werden?

Phononen

Die Kerne eines Festkörpers führen kleine Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage aus. Diese lassen sich zerlegen in voneinander unabhängige Normalschwingungen. Die Quanten dieser Schwingungen werden als Phononen bezeichnet. Ihre typischen Energien liegen im Bereich von 10 meV. Dies liegt um etwa eine Größenordnung unter dem statistischen Fehler einer einzelnen QMC-Rechnung.

Es ist noch ein leeres Kapitel in der Literatur, Phononen mit Hilfe von QMC-Rechnungen zur Schrödingergleichung zu behandeln. Deswegen sind erst einmal zwei grundsätzliche Fragen zu untersuchen:

- Wie können Phononen im Rahmen von QMC-Simulationen dargestellt werden?
- Lassen sich die Phononenenergien überhaupt energetisch auflösen?

Elektron-Phonon - Kopplung und Hochfeldtransport

Schon im *Ohmschen Gesetz* kommt die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Gitterschwingungen zum Ausdruck: Die Beschleunigung durch das elektrische Feld wird durch inelastische Streuung am Kerngitter kompensiert. Die genaue Kenntnis dieser Prozesse ist nicht nur von grundlegendem Interesse, sondern wird auch für praktische Anwendungen im Bereich der Halbleiterbauelemente immer wichtiger. Für eine ausführliche Darstellung der Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Streuung im Zusammenhang mit dem Hochfeldtransport in Halbleitern wird auf die Arbeiten unserer Rostocker Kollegen verwiesen [20–27]. Eine wesentliche, materialspezifische Kenngröße bei der (klassischen) Monte-Carlo-Simulation von Halbleiterbauelementen sind die Deformationspotentiale, die die Innertal- und Zwischentalstreuung der angeregten Elektronen mit akustischen und nichtpolaren optischen Phononen beschreiben [28].

Die Formulierung eines ersten Zugangs zur Elektron-Phonon-Kopplung im Rahmen dieser Arbeit konzentriert sich auf die folgenden Aspekte:

- Lässt sich die Störung durch Phononen in Form eines lokalen Potentials beschreiben, in dem sich der angeregte Zustand bewegt?
- Ein angeregter Zustand innerhalb der Simulationszelle schlägt sich in Gesamtenergierechnungen nur als $1/N$ -Effekt nieder. Fasst man dies als Störung des Grundzustandes auf, so stellt sich die Frage: Kann die zusätzliche Störung des angeregten Zustandes durch ein Phonon überhaupt statistisch aufgelöst werden?

Diese Fragen sollen am Beispiel der optischen Deformationspotentiale der Innertalstreuung [29, 30] untersucht werden. Eine strenge Behandlung angeregter Zustände wird hierbei ausgeklammert, da dies den vorgegebenen Rahmen sprengen würde.

1.4 Gliederung

Die Kapitel 2 und 3 enthalten eine kurze Einführung in die hier verwendete Variations-Quanten-Monte-Carlo-Methode (VMC). In Kapitel 2 wird VMC als allgemeines Integrationsverfahren zur Berechnung hochdimensionaler quantenmechanischer Erwartungswerte vorgestellt. Wie sich dieses allgemeine Schema auf die Simulation eines Festkörpers überträgt, ist Inhalt des Kapitels 3. Ein wesentliches Element der gesamten Methode ist die Optimierung der Wellenfunktion, die im Rahmen eines Ausgleichsverfahrens durchgeführt wird. Dies ist Gegenstand des Kapitels 4.

Die zentralen Kapitel 5 bis 7 enthalten die Formulierung und Anwendung der VMC-Methode auf bisher noch nicht auf diese Weise untersuchten Systeme.

In Kapitel 5 wird am Beispiel der (110)-Oberfläche von Galliumarsenid untersucht, welche Modifikationen der volumenabgeleiteten Konzepte notwendig sind, um eine Festkörperoberfläche simulieren zu können. Wie sich zeigen wird, sind darüberhinaus auch völlig neue Elemente notwendig. Die Abhängigkeit der Gesamtenergie pro Atom von der Systemgröße und der Vergleich eines realistischen Rekonstruktionsmodells mit der volumenabgeleiteten Geometrie dienen als Kriterien für eine erste Einschätzung der Leistungsfähigkeit der vorgestellten Konzepte.

Im Kapitel 6 wird untersucht, ob und wie gut sich optische Phononen innerhalb einer VMC-Rechnung darstellen lassen, wobei die erreichte Energieauflösung der Schwingungsfrequenz als Kriterium herangezogen wird.

Darauf basierend werden in Kapitel 7 mit Hilfe einer vergleichsweise einfachen Implementation eines angeregten Zustandes in der Vielteilchenwellenfunktion erste Versuche vorgestellt, die Elektron-Phonon - Kopplung in statistisch signifikanter Weise zu erfassen.

Das letzte Kapitel 8 fasst die wesentlichen Ergebnisse zusammen und endet mit einem Ausblick auf künftige Fragestellungen.

2 Einführung in die Variations-Quanten-Monte-Carlo - Methode

In der Variations-Quanten-Monte-Carlo - Methode (VMC) wird die Gesamtenergie E_λ als der Erwartungswert des Hamilton-Operators eines quantenmechanischen Systems im Zustand Ψ_λ

$$E_\lambda = \frac{\langle \Psi_\lambda | \hat{H} | \Psi_\lambda \rangle}{\langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle} = \int \frac{|\Psi_\lambda(\vec{Y})|^2}{\int |\Psi_\lambda(\vec{Y}')|^2 d\vec{Y}'} \frac{\hat{H}(\vec{Y})\Psi_\lambda(\vec{Y})}{\Psi_\lambda(\vec{Y})} d\vec{Y} \quad (2.1)$$

per stochastischer Integration über die Koordinaten \vec{Y} des Systems berechnet. Dabei ist $\vec{\lambda}$ ein Satz von variationellen Parametern, von denen die Vielteilchenwellenfunktion Ψ_λ abhängen möge. Die Anwendung des Metropolis-Algorithmus [31] erlaubt die Auswertung des Integrals nach dem Prinzip des *Importance Sampling*, wonach im Random walk $\{\vec{Y}_i | i = 1 \dots M\}$ Bereiche hoher Wahrscheinlichkeit mit entsprechend mehr Integrationsstützstellen \vec{Y}_i abgetastet werden als Bereiche geringer Dichte. Dazu wird die Schrittmahwahrscheinlichkeit

$$q = \min \left(\frac{|\Psi(\vec{Y}_{i+1})|^2}{|\Psi(\vec{Y}_i)|^2}, 1 \right) \quad (2.2)$$

mit einer im Intervall $[0, 1]$ gleichverteilten Pseudozufallszahl verglichen, um zu entscheiden, ob die Konfiguration $\Psi(\vec{Y}_{i+1})$, die aus $\Psi(\vec{Y}_i)$ durch zufällige Änderung der Koordinaten eines Elektrons hervorgeht, angenommen wird. Da die relativen Häufigkeiten der Stützstellen somit nach der automatisch normierten Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(\vec{Y})|^2$ verteilt sind, kann gemäß dem Zentralen Grenzwertsatz der Wahrscheinlichkeitstheorie die Gesamtenergie als Mittelwert der sogenannten lokalen Energie geschätzt werden

$$E_\lambda \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{\hat{H}(\vec{Y}_i)\Psi_\lambda(\vec{Y}_i)}{\Psi_\lambda(\vec{Y}_i)} \quad (2.3)$$

$$\sigma(E_\lambda) = \sqrt{\frac{2\tau}{M} \text{Var}\left(\frac{\hat{H}\Psi_\lambda}{\Psi_\lambda}\right)}. \quad (2.4)$$

Der Fehler $\sigma(E_\lambda)$ des Verfahrens ist rein statistischer Natur und kann durch Erhöhen der Lauflänge M verringert werden. Bei Vorliegen eines Eigenzustandes verschwindet die Varianz und der Fehler geht gegen Null. Der Faktor 2τ in Formel 2.4 berücksichtigt, dass die Stichproben nicht stochastisch unabhängig sind, sondern mit der Autokorrelationszeit τ korreliert sind, die von der Größenordnung 5 ist.

Nach dem Ritzschen Variationsprinzip stellt das Minimum E_{λ^*} der E_λ im Parameterraum eine obere Grenze für die wahre Grundzustandsenergie E_0 dar.

Die Parameter $\vec{\lambda}$ in der Wellenfunktion können gemäß der Regel „je tiefer die Gesamtenergie, desto besser die Wellenfunktion“ variiert werden, um die im Rahmen des Variationsansatzes beste Approximation für die Grundzustandswellenfunktion zu finden.

Die Integration in Gleichung 2.1 erstreckt sich im Prinzip über den gesamten Raum der gewählten Darstellung. Im Falle der Spin-Ortsdarstellung von N Teilchen, z.B. Elektronen im Festkörper, ist somit ein Integral über den gesamten \mathbb{R}^{3N} und eine Spinsummation über alle erlaubten Spinkonfigurationen auszuführen. Auf letztere wird aber verzichtet, da in allen hier betrachteten Fällen diamagnetische Ansätze mit festen Spins gemacht werden.

Das Integrationsgebiet des verbleibenden hochdimensionalen Integrals hängt von den Randbedingungen der Simulation und damit dem Modell ab, mit dem man das reale System darstellen will. Auf jeden Fall können nur endlich viele Teilchen simuliert werden.

Im Falle des unendlich ausgedehnten, periodischen Festkörpers bieten sich periodische Randbedingungen an. Man simuliert nur eine endliche Anzahl Teilchen innerhalb der Simulationszelle Ω , woraus durch Aneinanderreihung gemäß dem zugehörigen dreidimensionalen Gitter $\{\vec{R}_\nu\}$ der unendlich ausgedehnte Festkörper konstruiert wird. Die lokale Energie als Integrand muss periodisch bzgl. des Gitters sein. Im Random walk werden die Orte der Elektronen auf den Bereich der Simulationszelle beschränkt; springt ein Elektron auf der einen Seite der Simulationszelle hinaus, so taucht es auf der entgegengesetzten Seite wieder auf. Dieses sogenannte Zurückfalten wird nicht nur für die Orte durchgeführt, sondern als Folge davon auch für die Abstände, was als *nearest image convention* bezeichnet wird.

Beim Atom als Beispiel für ein System mit endlich vielen Teilchen erstreckt sich die Integration über den gesamten Ortsraum, und man fordert nur die Normierbarkeit der Wellenfunktion. Der Random walk erfährt keine weitere Einschränkung.

Um eine Festkörperoberfläche eines halbunendlichen Kristalls zu modellieren, bieten sich parallel zur Oberfläche wieder periodische Randbedingungen an, diesmal gemäß dem zweidimensionalen Gitter $\{\vec{R}_{\parallel}^\nu\}$ mit zugehöriger Wigner-Seitz-Zelle Ω_0^s . In z -Richtung, parallel zur Normalen der Oberfläche, ist allerdings die Symmetrie gebrochen, und geeignete neue Randbedingungen sind erforderlich, um das unendlich ausgedehnte System mit unendlich vielen Teilchen durch eine endliche Anzahl Teilchen modellieren zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wird dazu das Modell einer dünnen Schicht verwendet, die in z -Richtung aus einer endlichen Anzahl von Atomlagen aufgebaut ist, die oben und unten von Vakuum umgeben sind. Es liegen also zwei Oberflächen vor. Die Normierbarkeit der Wellenfunktion ist die einzige Randbedingung bzgl. der z -Koordinaten. Die Integration erfolgt über die gesamte reelle Achse. Der Random walk erfährt in senkrechter Richtung keine weitere Einschränkung.

3 Quanten-Monte-Carlo - Simulationen von Festkörpern

In diesem Kapitel wird in knapper Form in Quanten-Monte-Carlo - Simulationen von Festkörpern eingeführt. Dabei werden die Punkte herausgehoben, die für die konkrete Implementation der Variations-Quanten-Monte-Carlo - Methode (VMC) in Form des Programmpaketes QIRM [32] der AG Schattke relevant ist. Für einen umfassenden Überblick über dieses sich seit Fahys Artikel [12, 13] stürmisch entwickelnde Gebiet und einen Vergleich mit anderen QMC-Methoden wie Diffusions-Quanten-Monte-Carlo (DMC) wird auf einen aktuellen Übersichtsartikel von Foulkes et al. [33] und Referenzen darin verwiesen.

Es werden atomare Einheiten verwendet. Werden alle Massen in Einheiten der Elektronenruhemasse

$$m_e = 0.9109534 \cdot 10^{-30} \text{ kg} \quad (3.1)$$

angegeben, Ladungen in Einheiten der Elementarladung

$$e_0 = 1.6021917 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad (3.2)$$

und Längen in Einheiten des BOHRschen Radius

$$a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{e^2 m_e} = 0.52917706 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad (3.3)$$

so ist Einheit der Energie das Hartree

$$1 \text{ Hartree} = \frac{m_e e^4}{\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = \frac{\hbar^2}{m_e a_B^2} = 27.21168 \text{ eV}. \quad (3.4)$$

3.1 Hamilton-Operator

Der nichtrelativistische Hamilton-Operator des zu untersuchenden Systems, hier Elektronen eines Festkörpers oder einer Festkörperoberfläche, besteht im Rahmen der Born-Oppenheimer - Näherung aus dem Operator der kinetischen Energie der Elektronen und dem Operator der potentiellen Energie aufgrund der Coloumbwechselwirkungen

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (3.5)$$

Der Operator der kinetischen Energie ist in der Ortsdarstellung von der Form

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i. \quad (3.6)$$

Für Testzwecke kann stattdessen auch das Pseudokraftquadrat \hat{F}^2 mit Beitrag $|\vec{\nabla}\Psi/\Psi|^2$ zur lokalen Energie herangezogen werden, das im Erwartungswert mit T übereinstimmen sollte.

Zur QMC-Simulation von Festkörpern aus mittelschweren Elementen können die inneren, abgeschlossenen Elektronenschalen und der Kern durch ein Pseudopotentiale mit effektiver Ladung Z und ein nichtlokales Elektron-Ion - Pseudopotential für die Valenzelektronen ersetzt werden [12, 13]. Der Operator der potentiellen Energie lautet dann

$$\hat{V} = \hat{V}_C + \hat{V}_{PP}^1 + \hat{V}_{PP}^{\text{nl}}, \quad (3.7)$$

wobei \hat{V}_{PP}^1 und \hat{V}_{PP}^{nl} der lokale bzw. nichtlokale Anteil des Pseudopotentials sind und \hat{V}_C der Operator der restlichen Coulombwechselwirkungen. Zur Coulombenergie tragen bei die konstante Kern-Kern-Wechselwirkung, der langreichweitige Anteil der Elektron-Kern-Wechselwirkung und die volle Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$\hat{V}_C = \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ee}. \quad (3.8)$$

Die Z/r -Asymptotik des Pseudopotentials ist in \hat{V}_{ei} enthalten, der restliche Beitrag des Pseudopotentials folglich kurzreichweitig. Somit wird nur \hat{V}_C von der Wahl der Randbedingung beeinflusst. Da keine wesentlichen Änderungen an der Implementation des Pseudopotentials vorzunehmen waren, wird für weitere Einzelheiten zur Berechnung des verwendeten *ab initio* Pseudopotentials nach Hamann-Schlüter auf die Dissertation von Eckstein [3] und Referenzen darin verwiesen.

3.2 Coulombpotential

Um der Forderung nach periodischen Randbedingungen gerecht zu werden, wird das der Simulationszelle entsprechende Gitter $\{\vec{R}_\nu\}$ eingeführt, das jeder Ladung in der Simulationszelle ihre periodischen Gegenstücke bzw. Kopien in den Nachbarzellen hinzufügt. Um der Klarheit willen und für spätere Zwecke lautet der Coulomb-Operator in der Ortsdarstellung explizit

$$\begin{aligned} 2V_C := & \sum_i \left[\sum_{j \neq i} \left(\sum_\nu \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R}_\nu|} \right) + \sum_{\nu \neq 0} \frac{1}{|\vec{R}_\nu|} \right] \\ & - \sum_i \sum_\alpha \sum_\nu \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\nu|} \\ & - \sum_\alpha \sum_i \sum_\nu \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i - \vec{R}_\nu|} \\ & + \sum_\alpha \left[\sum_{\alpha' \neq \alpha} \left(\sum_\nu \frac{Z_\alpha Z_{\alpha'}}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_{\alpha'} - \vec{R}_\nu|} \right) + \sum_{\nu \neq 0} \frac{Z_\alpha^2}{|\vec{R}_\nu|} \right]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Der Index α läuft dabei über alle Kerne und i über alle Elektronen in der Simulationszelle, Z_α bezeichnet die effektive Ladung der Kerne, z.B. $Z_{As} = 5$ und $Z_{Ga} = 3$ im Fall von Galliumarsenid (GaAs).

Jede der Gittersummationen in Gleichung 3.9 ist sowohl im dreidimensionalen als auch im zweidimensionalen Fall divergent. Erst in der Summe aller Terme ergibt sich ein endlicher Beitrag zur Gesamtenergie. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Ewaldmethode, in der eine neutralisierende Hintergrundladung eingeführt wird, deren Beiträge sich in der Gesamtenergie herauszuheben haben. Für den dreidimensionalen Fall ist dies wohlbekannt [34, 35] und soll an dieser Stelle nicht wiederholt werden. Eine Methode für den zweidimensionalen Fall wird im Kapitel 5.4 vorgestellt. Diesen Resultate soll nur insoweit vorgegriffen werden, als es für das Folgende zum Verständnis notwendig ist. Die Implementation erfolgt in allen Fällen derart, dass die Wechselwirkung $V(\vec{r}_\gamma, \vec{r}_{\gamma'})$ zwischen zwei Teilchen in der Simulationszelle mit Ladungen Z_γ und $Z_{\gamma'}$ in der Form eines zurückgefalteten Nächstnachbarterms plus Gitterbeitrag v_g geschrieben wird

$$V(\vec{r}_\gamma, \vec{r}_{\gamma'}) = Z_\gamma Z_{\gamma'} \left(\frac{1}{|\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'}|} + v_g(\vec{r}_\gamma, \vec{r}_{\gamma'}) \right). \quad (3.10)$$

Im Fall des Volumens besteht der Gitterbeitrag aus einem Ewaldpotential $v^b(\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'})$, das nur vom Verbindungsvektor zwischen den Teilchen abhängt und somit symmetrisch ist. Im Falle der Oberfläche kommt zum entsprechenden, nun zweidimensionalen Ewaldpotential $v^s(\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'})$ noch ein dipolartiger Beitrag $\varphi^J(z_\gamma, z_{\gamma'})$ aufgrund des Jelliums hinzu, der nur noch von den z -Koordinaten der beiden Teilchen abhängt

$$v_g(\vec{r}_\gamma, \vec{r}_{\gamma'}) = \begin{cases} v^b(\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'}), & 3D \\ v^s(\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'}) + \varphi^J(z_\gamma, z_{\gamma'}), & 2D. \end{cases} \quad (3.11)$$

3.3 Slater-Jastrow - Wellenfunktion

Ein Variationsverfahren ist nur so gut wie die Qualität des aufgespannten Variationsraums. Der Erfolg der QMC-Methode in der Anwendung auf realistische Systeme wie Atome, Cluster, Festkörper und Defekte in Festkörpern beruht zu einem nicht unerheblichen Teil darauf, dass sehr kompakte Ansätze für die Vielteilchenwellenfunktion gefunden werden konnten, die im Vergleich zu quantenchemischen Methoden eine wesentlich bessere Skalierung mit der Teilchenzahl und damit der Systemgröße zulassen.

Für die Vielteilchenwellenfunktion wird ein Slater-Jastrow-Ansatz $\Psi = \Psi_S \Psi_J$ mit einem antisymmetrischen Produkt Ψ_S aus Slater-Determinanten und einem symmetrischen Jastrowfaktor Ψ_J gemacht. Im Einzelnen lautet der verwendete Ansatz für das Volumen

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) &= D^\uparrow(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N/2}) D^\downarrow(\vec{r}_{N/2+1}, \dots, \vec{r}_N) \\ &\times \exp \left[- \sum_{i < j} u(\vec{r}_{ij}, \sigma_{ij}) \right]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

σ_{ij} bezeichnet hierbei parallele oder antiparallele Spins zweier Elektronen. Der Zweiteilchenterm u wird angesetzt als

$$u(\vec{r}, \sigma) = A \left[\frac{1}{r} + v^b(\vec{r}) \right] (1 - e^{-r/F(\sigma)}) . \quad (3.13)$$

Das Ewaldpotential v^b wird dazu verwendet, den Zweiteilchenterm und damit den Jastrowfaktor periodisch bzgl. des Gitters zu machen. A ist ein Variationsparameter, und $F(\sigma)$ ist für gegebenes A durch die *cusp condition* festgelegt [36], die die Coulombsingularität in der Gesamtenergie bei Annäherung zweier Elektronen hebt. Der Wert $A = 0$ entspricht gerade einem Hartree-Fock-Ansatz. Das Variieren von A schaltet somit die Korrelation zwischen den Elektronen ein.

Die Einteilchenzustände in der Slater-Determinante werden angesetzt als doppelt besetzte, parametrisierte Hybridorbitale in Form von Linearkombinationen von atomaren Orbitalen, wofür im Falle von GaAs 4s- und 4p Pseudowellenfunktionen von Gallium und Arsen verwendet werden, die im Zuge der Konstruktion des Pseudopotentials in einfacher Weise zur Verfügung stehen. Für ein Zinkblendesystem wie GaAs lautet der Ansatz für das Volumen

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha\mu}(\vec{r}) &= \phi_{\alpha\mu}^{\text{As}}(\vec{r}) + \beta \phi_{\tilde{\alpha}\mu}^{\text{Ga}}(\vec{r}), \\ \phi_{\alpha\mu}^{\text{As}}(\vec{r}) &= \gamma_s^{\text{As}} \phi_s^{\text{As}}([\vec{r} - \vec{R}_\alpha^{\text{As}}]/\zeta_s^{\text{As}}) + \sum_i \tau_\mu^i \phi_{p_i}^{\text{As}}([\vec{r} - \vec{R}_\alpha^{\text{As}}]/\zeta_p^{\text{As}}), \\ \phi_{\tilde{\alpha}\mu}^{\text{Ga}}(\vec{r}) &= \gamma_s^{\text{Ga}} \phi_s^{\text{Ga}}([\vec{r} - \vec{R}_{\tilde{\alpha}}^{\text{Ga}}]/\zeta_s^{\text{Ga}}) - \sum_i \tau_\mu^i \phi_{p_i}^{\text{Ga}}([\vec{r} - \vec{R}_{\tilde{\alpha}}^{\text{Ga}}]/\zeta_p^{\text{Ga}}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Der Index α soll hier nur die Arsenkerne innerhalb der Simulationszelle durchlaufen, der Index μ die vier tetrahedrischen Richtungen $\vec{\tau}_\mu$, die von einem Arsenkern in Richtung der vier Bindungspartner zeigen, und i die kartesischen Koordinaten (x, y, z) . Der Index $\tilde{\alpha}$, der den entsprechenden Galliumkern bezeichnet, der an der Hybridbindung teilnimmt, ist für festes α und μ eindeutig festgelegt.

An Variationsparametern stehen neben dem Faktor A im Jastrowfaktor die vier Stauchparameter ζ , die zwei Hybridparameter γ und der Hybridbindungsparameter β in den Einteilchenzuständen zur Verfügung. Diese variationelle Freiheit erlaubt eine ausgezeichnete Beschreibung des Grundzustandes von GaAs [2, 3]. Insbesondere durch die Stauchparameter konnte der Effekt des Jastrowfaktors, die Elektronendichte zu glätten, mehr als kompensiert werden, ohne dass die Einführung eines Einteilchenterms χ , wie noch in der ursprünglichen Formulierung von Fahy et al. [12, 13], notwendig gewesen wäre, zumal nun eine Verschiebung der Knotenfläche der Vielteilchenwellenfunktion möglich ist.

Auf die notwendigen Änderungen zur Beschreibung einer Festkörperoberfläche wird in Kapitel 5.5 eingegangen.

4 Optimierung der Wellenfunktion

4.1 Energie- und Varianzminimierung

Zwei Ansätze haben sich für die Optimierung der Wellenfunktion als besonders leistungsfähig herausgestellt. Zum Optimieren des Ansatzes für die Grundzustandswellenfunktion ist die Minimierung der Energie das klassische Kriterium. Als Eigenzustand des Hamiltonians hat der Grundzustand außerdem die Eigenschaft, dass die Varianz von $H\Psi/\Psi$ verschwindet. Deswegen ist dieses *zero variance* Prinzip das Mittel der Wahl zur Optimierung eines Ansatzes für angeregte Eigenzustände.

Trotz der Einfachheit dieser Prinzipien ist die technische Umsetzung und Verbesserung für praktische Rechnungen Gegenstand intensiver Forschung [37–43]. Die meisten Ansätze kombinieren dabei das Prinzip des *correlated sampling* mit einer Minimierung der Varianz [37]. Die Schwerpunkte liegen dabei auf der Optimierung eines hochparametrisierten Jastrowfaktors einerseits [37–41] und der Konstruktion geeigneter Einteilchenorbitale in der Slater-Determinante andererseits [42, 43], ohne für diese eine eigene Parametrisierung vorzunehmen.

Nimmt man aus den in Kapitel 3 angeführten Gründen doch eine Parametrisierung der Einteilchenorbitale vor, so ist man auf eine direkte numerische Minimierung der Gesamtenergie angewiesen.

Dies geschieht in zwei Schritten. Zuerst wird der zu untersuchende Parameterraum im Groben abgerastert, um in etwa die Lage des globalen Minimums festzulegen. Da die Energielandschaften sich als relativ glatt herausgestellt haben, wird auf fortgeschrittene Methoden bei der globalen Suche wie z. B. genetische Algorithmen bisher verzichtet. Sollte allerdings eine automatisierte Optimierung angestrebt werden, so mögen diese von Vorteil sein.

In einem zweiten Schritt wird um das erwartete Minimum ein feineres Raster von Punkten $\vec{\lambda}_i$ gelegt. Sollte sich herausstellen, dass das Minimum nur unzureichend im Punkteraster eingeschlossen ist, werden Rechnungen zu weiteren Punkten gemacht. Dabei ist immer ein Kompromiss zu schließen hinsichtlich der Ausdehnung des Rasters: Es sollte einerseits möglichst groß sein, um trotz des statistischen Rauschens das Minimum signifikant einzuschließen; andererseits sollte es möglichst klein sein, um sich in der Taylorentwicklung der Gesamtenergie nahe des Minimums auf Beiträge niedriger Ordnung beschränken zu können.

Die Bestimmung der Lage des Minimums wird mit Hilfe eines Ausgleichsverfahrens vorgenommen, dessen Anwendung auf Energielandschaften von VMC-Rechnungen im nächsten Kapitel vorgestellt wird. Für den dabei erhaltenen optimalen Punkt werden dann parallel viele QMC-Läufe durchgeführt. So kann die statistische Unsicherheit in der Gesamtenergie routinemäßig auf unter 25 meV pro Atom gedrückt werden. Im Einzelfall ist eine weitere Verringerung um einen Faktor 3 möglich, wenn die zur Verfügung stehenden Ressourcen, 12h auf ei-

ner CRAY T3E mit 400 CPUs, komplett ausgeschöpft werden. Allerdings wäre damit wegen der relativ schwachen Konvergenz des Fehlers mit der Lauflänge (s. Formel 2.4) ein enormer Verbrauch an Rechenzeitkontingent verbunden.

4.2 Ausgleichsrechnung und Fehlerfortpflanzung

Bei der Optimierung der Variationsparameter und der Bestimmung der tiefsten Energie muss berücksichtigt werden, dass die in QMC-Läufen berechneten Einzelenergien mit einem statistischen Fehler behaftet sind. Zur Bestimmung der optimalen Werte werden Methoden der Ausgleichsrechnung verwendet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen. Daran schließt sich an, wie mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung statistisch gesicherte Fehlergrenzen der optimalen Werte angegeben werden können.

Ausgleichsrechnung

Das allgemeine Problem einer Ausgleichsrechnung stellt sich in etwa so dar: Zu l Werten $\underline{x}^i \in \mathbb{R}^m$ einer unabhängigen Variablen seien l Messwerte $y_i \in \mathbb{R}$ einer zugehörigen abhängigen Variablen sowie deren Varianzen $\Delta^2 y_i$ bekannt. Gesucht ist derjenige funktionale Zusammenhang $y = f(\underline{x})$, der am besten mit den Messwerten und ihren Fehlern übereinstimmt. In der Methode der gewichteten kleinsten Quadrate oder *weighted least squares* wird dazu die Funktion

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^l \frac{(y_i - f(\underline{x}^i))^2}{\Delta^2 y_i} \quad (4.1)$$

bzgl. der Funktion f minimiert. Wird die funktionale Form von f z. B. durch einen Satz von p Fitparametern $(a_1, \dots, a_p) = \bar{a} \in \mathbb{R}^p$ beeinflusst, so ist das \bar{a} zu bestimmen, das χ^2 minimiert.

Besonders einfach und im vorliegenden Fall ausreichend ist der Fall eines linearen Ausgleichsverfahrens, bei dem die Funktion f linear von den a_i abhängt. Der allgemeinste Ansatz für f lautet dann

$$f(\bar{a}, \underline{x}) = \sum_{j=1}^p a_j f_j(\underline{x}). \quad (4.2)$$

Dabei sind die f_j , $j = 1 \dots p$, im Allgemeinen nichtlineare, reelle Funktionen in der unabhängigen Variablen \underline{x} . Welcher Ansatz für die f_j zu machen ist, richtet sich nach dem Modell, mit dem man die Abhängigkeit $y = y(\underline{x})$ beschreiben möchte.

Diese allgemeine Formulierung wird nun auf den Fall von VMC-Rechnungen spezifiziert: Zu $i = 1 \dots l$ Werten der Variationsparameter $\vec{\lambda}^i \equiv \underline{x}^i \in \mathbb{R}^m$ wird die Gesamtenergie $E_{\lambda^i} \equiv y_i$ samt Fehler $\sigma(E_{\lambda}) \equiv \Delta y_i$ nach den Formeln 2.3 und 2.4 berechnet. Der funktionale Zusammenhang $E = E(\underline{x})$ ist von vornherein unbekannt. Es gilt, für ihn eine bestmögliche Schätzung aufgrund der vorhandenen

Daten zu gewinnen, aus der sich dann weitere Größen wie die minimale Energie und die optimalen Variationsparameter ableiten lassen.

In der Nähe des Minimums sollte sich die Gesamtenergie in guter Näherung als allgemeine quadratische Form in den Variationsparametern schreiben lassen

$$E(\underline{x}) = A_0 + \underline{b}^T \cdot \underline{x} + \underline{x}^T A \underline{x} \quad (4.3)$$

mit Koeffizienten A_0 , b_i und A_{ij} , $i, j = 1 \dots m$. \underline{b}^T ist dabei der zu \underline{b} transponierte Vektor. Wegen $A = A^T$ sind insgesamt nur $p = (m^2 + 3m)/2 + 1$ Koeffizienten der quadratischen Form linear unabhängig. Genau diese sind im Rahmen der Ausgleichsrechnung zu bestimmen. Der Ansatz 4.3 ist im vorliegenden Fall gerade das Modell, aus dem sich die funktionale Form der f_j ableiten lässt. Die Gesamtenergie hängt somit linear von den Fitparametern und nichtlinear von den Variationsparametern ab.

Die Forderung, die Gleichungen 4.2 und 4.3 miteinander zur Deckung zu bringen, also die Gesamtenergie in der Form

$$E(\bar{a}, \underline{x}) = \sum_{j=1}^p a_j f_j(\underline{x}) \quad (4.4)$$

zu schreiben, lässt sich durch folgende Wahl der f_j erfüllen

$$\begin{aligned} f_1(\underline{x}) &= 1 \\ f_2(\underline{x}) &= x_1 \quad \dots \\ f_{m+1}(\underline{x}) &= x_m \\ f_{m+1+1}(\underline{x}) &= x_1^2 \quad \dots \\ f_{m+1+m}(\underline{x}) &= x_m^2 \\ f_{2m+1+1}(\underline{x}) &= x_1 x_2 \\ f_{2m+1+2}(\underline{x}) &= x_1 x_3 \quad \dots \\ f_{2m+1+m-1}(\underline{x}) &= x_1 x_m \\ f_{3m+1}(\underline{x}) &= x_2 x_3 \quad \dots \\ f_{(m^2+3m)/2+1}(\underline{x}) &= x_{m-1} x_m. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die Reihenfolge der Terme ist im Prinzip beliebig. Hier wird folgendes Schema verwendet: Konstante, lineare Beiträge, Hauptdiagonale, rechte obere Nichtdiagonalelemente in zeilenweiser Anordnung. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Koeffizienten A_0 , b_i , A_{ij} und den Fitparametern a_k

$$\begin{aligned} A_0(\bar{a}) &= a_1 \\ \underline{b}(\bar{a}) &= (a_2, \dots, a_m)^T \\ A_{ii}(\bar{a}) &= a_{m+1+i} \quad , i = 1 \dots m \\ A_{ij}(\bar{a}) &= a_k/2 \quad , i = 1 \dots m-1, j > i \quad \text{mit} \\ & \quad k = 2m+1 + [(2m-i-2)(i-1)]/2 + (j-1) \\ A_{ij}(\bar{a}) &= A_{ji}(\bar{a}) \quad , i = 2 \dots m, j < i. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Die quadratische Form der Gesamtenergie schreibt sich insgesamt als

$$E(\bar{a}, \underline{x}) = A_0(\bar{a}) + \underline{b}^T(\bar{a}) \cdot \underline{x} + \underline{x}^T A(\bar{a}) \underline{x}. \quad (4.7)$$

Das eigentliche Ausgleichsverfahren [44] besteht nun darin, den sich aus den Gleichungen 4.1, 4.2 und 4.5 ergebenden Ausdruck

$$\chi^2 = (\vec{y} - F\bar{a})^T W(\vec{y}) (\vec{y} - F\bar{a}) = \text{Min!} \quad (4.8)$$

bzgl. \bar{a} zu minimieren. Dabei bezeichnet F die $(l \times p)$ -Matrix $F_{ij} = f_j(\underline{x}^i)$ der Funktionswerte, $\vec{y} \in \mathbb{R}^l$ den Spaltenvektor mit den Messwerten y_i und $W(\vec{y})$ die Diagonalmatrix mit den reziproken Varianzen der Messwerte bzw. im allgemeinen Fall die Inverse der Kovarianzmatrix $V[\vec{y}]$ der Messwerte. Sind Messwerte für genügend viele linear unabhängige Punkte \underline{x}^i , $i = 1 \dots l > p$, bestimmt worden, so ist die $(p \times p)$ -Matrix $(F^T W F)$ invertierbar. Die Lösung von Gleichung 4.8 samt ihrer Kovarianzmatrix kann dann in der Form [44]

$$\hat{\bar{a}} = (F^T W F)^{-1} F^T W \vec{y} \quad (4.9)$$

$$V[\hat{\bar{a}}] = (F^T W F)^{-1} \quad (4.10)$$

angegeben werden.¹ Aus den Diagonalelementen von $V[\bar{a}]$ lassen sich durch Ziehen der Wurzel die Standardabweichungen $\Delta\bar{a}$ berechnen, die den besten Schätzer für den statistischen Fehler der optimalen Werte darstellen.

Aus dem optimalen Wert \bar{a} lässt sich gemäß den Gleichungen 4.6 und 4.7 diejenige quadratische Form aufstellen, die am besten mit den vorhandenen Daten verträglich ist. Die Bestimmung der Lage \underline{x}^* des Minimums $E^* = E(\bar{a}, \underline{x}^*)$ von Gleichung 4.7 ist nun einfach. Aus der Bedingung

$$0 = \frac{\partial E(\bar{a}, \underline{x})}{\partial \underline{x}} \quad (4.11)$$

folgt sofort

$$\underline{x}^*(\bar{a}) = -\frac{1}{2} A^{-1}(\bar{a}) \underline{b}(\bar{a}) \quad (4.12)$$

$$E^*(\bar{a}) = A_0 - \frac{1}{4} \underline{b}^T(\bar{a}) A^{-1}(\bar{a}) \underline{b}(\bar{a}). \quad (4.13)$$

Die Beschränktheit der Gesamtenergie nach unten sichert, dass A positiv definit und damit invertierbar ist.

Die Lage \underline{x}^* des Minimums ist gerade die im Rahmen des Variationsansatzes optimale Wellenfunktion Ψ_0^N , das Minimum E^* ihre Gesamtenergie und gleichzeitig eine obere Schranke für die wahre Grundzustandsenergie E_0 .

¹Da im Folgenden nur noch der optimale Wert $\hat{\bar{a}}$ eine Rolle spielt, wird für das Weitere einfach $\bar{a} = \hat{\bar{a}}$ geschrieben.

Fehlerfortpflanzung

Um die statistischen Fehler dieser aus dem Ausgleichsverfahren abgeleiteten Größen anzugeben, sind die Regeln der Fehlerfortpflanzung [44] anzuwenden. In allgemeiner Form lautet die Problemstellung, aus der Kovarianzmatrix $V[x] \in \mathbb{R}^{p \times p}$ einer Größe $x \in \mathbb{R}^p$ auf die Kovarianzmatrix $V[y] \in \mathbb{R}^{m \times m}$ einer anderen Größe $y = y(x) \in \mathbb{R}^m$ zu schließen.

Nach dem allgemeinen Gesetz der Fehlerfortpflanzung lautet die Lösung

$$V[y] = B V[x] B^T. \quad (4.14)$$

Die Matrix B ist gegeben durch die Ableitungen

$$B_{ij} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right). \quad (4.15)$$

Zur Berechnung der Kovarianzmatrizen von \underline{x}^* und E^*

$$V[\underline{x}^*] = (D_a \underline{x}^*) V[\bar{a}] (D_a \underline{x}^*)^T \in \mathbb{R}^{m \times m} \quad (4.16)$$

$$V[E^*] = (D_a E^*) V[\bar{a}] (D_a E^*)^T \in \mathbb{R} \quad (4.17)$$

sind somit die Ableitungen $D_a \underline{x}^*$ und $D_a E^*$ der Größen \underline{x}^* und E^* aus Gleichung 4.12 bzw. 4.13 nach \bar{a} (an der Stelle \hat{a}) zu bilden. Für $D_a \underline{x}^*$ ergibt sich mit Gleichung 4.12

$$D_a \underline{x}^* = -A^{-1} \left[(D_a A) \underline{x}^* + \frac{1}{2} D_a \underline{b} \right] \in \mathbb{R}^{m \times p} \quad (4.18)$$

und für $D_a E^*$ mit Gleichung 4.13

$$D_a E^* = D_a A_0 + \underline{x}^{*T} D_a \underline{b} + \underline{x}^{*T} (D_a A) \underline{x}^* \in \mathbb{R}^{1 \times p}. \quad (4.19)$$

Dabei wird benutzt, dass aus $D_a(A A^{-1}) = 0$ schon $D_a(A^{-1}) = -A^{-1} (D_a A) A^{-1}$ folgt.

Alles lässt sich zurückführen auf die Ableitungen der Größen A_0 , \underline{b} und A nach \bar{a}

$$D_a A_0(\bar{a}) = \left(\frac{\partial A_0}{\partial a_j} \right)_j \in \mathbb{R}^{1 \times p} \quad (4.20)$$

$$D_a \underline{b}(\bar{a}) = \left(\frac{\partial b_i}{\partial a_j} \right)_{ij} \in \mathbb{R}^{m \times p} \quad (4.21)$$

$$D_a A(\bar{a}) = \left(\frac{\partial A_{ij}}{\partial a_k} \right)_{ijk} \in \mathbb{R}^{m \times m \times p}. \quad (4.22)$$

Aus den Gleichungen 4.6 folgt sofort, dass sich nur wenige nichtverschwindende Beiträge ergeben, auf deren explizite Angabe verzichtet werden soll, da nur die Indexberechnung nichttrivial ist. Deren Ergebnis ist schon in der vierten Zeile der Gleichungen 4.6 angegeben worden.

5 QMC-Rechnungen zu Oberflächen von Festkörpern

Wie in den Kapiteln 2 und 3 schon angedeutet, treten bei QMC-Simulationen von Festkörperoberflächen ganz erhebliche Unterschiede im Vergleich zum Volumenfall auf. In diesem Kapitel sollen diese Unterschiede und die damit zusammenhängenden Fragestellungen, die bis zu solch prinzipiellen Fragen wie der Definition eines numerisch auswertbaren Hamilton-Operators reichen, diskutiert und eine geeignete Formulierung und Implementation der VMC-Methode vorgestellt werden.

Als Modellsystem zur Untersuchung dieser Aspekte wird die (110)-Oberfläche von GaAs gewählt. Da die Optimierung der geometrischen Struktur (noch) außerhalb der Reichweite gegenwärtiger QMC-Methoden (s. Kapitel 5.1) liegt, werden die Koordinaten der Kerne fest vorgegeben. Dazu werden ein hypothetisches und ein realistisches Oberflächenmodell der Kerngeometrie verwendet, die kurz in Kapitel 5.2 vorgestellt werden. In den Kapiteln 5.3 bis 5.4 wird eine Formulierung der VMC-Methode zur Simulation von Festkörperoberflächen entwickelt.

In Kapitel 5.5 werden verschiedene Ansätze für die Wellenfunktion einer Festkörperoberfläche diskutiert und verglichen. Nach einer Finite size - Analyse eines ersten volumenabgeleiteten Ansatzes werden die Ergebnisse für zunehmend verbesserte Ansätze präsentiert: die Optimierung eines neuen Confinementterms im Jastrowfaktor für zwei Oberflächenmodelle von GaAs(110) für unterschiedliche Systemgrößen mit bis zu 400 Elektronen; und die Optimierung von oberflächenspezifischen Orbitalparametern in der Slater-Determinante, die für ein realistisches Modell bei fester Systemgröße mit 256 Elektronen durchgeführt wird.

Während all diese Untersuchungen eher als Test der Konsistenz der Methode aufzufassen sind, wird in Kapitel 5.6 schließlich die physikalische Fragestellung untersucht, ob sich das Duke-Modell von GaAs(110) als stabil erweist und eine positive Oberflächenenergie besitzt.

5.1 Berechnung von Kräften mit QMC

Will man die geometrische Struktur eines Systems aus ersten Prinzipien vorher-sagen, müsste man im Prinzip nur die Gesamtenergie für alle in Frage kommen-den Kernlagen berechnen und könnte die Gleichgewichtslage des Kerngitters nach dem Prinzip der minimalen Energie bestimmen. In der Praxis ist dies aber nur für sehr einfache Systeme oder Systeme mit hoher Symmetrie zweckmäßig. Da die Kräfte auf die Kerne im Gleichgewicht verschwinden, bietet es sich an, die Kernorte sukzessive gemäß den auf sie wirkenden Kräften zu relaxieren. Diese als Molekulardynamik bekannte Methode konnte vor einiger Zeit von Car und Parinello [45] erfolgreich mit den Methoden der Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung der elektronischen Struktur kombiniert werden. Diese *ab initio*

Molekulardynamik [46] steht heute einem breiten Anwenderkreis in Form von ausgereiften Programmpaketen zur Verfügung.

Demgegenüber steht QMC noch am Anfang. Das Hauptproblem besteht darin, dass die Berechnung von Kräften mit Hilfe finiter Differenzen unter dem statistischen Fehler der QMC-Daten leidet. Zwar gibt es schon erste Ansätze zur Berechnung von Potentialenergieflächen [47] und Kräften [48] mit Hilfe von *correlated sampling* Methoden. Dies ist aber von einer routinemäßigen Anwendung auf Festkörper noch weit entfernt. Ein Ausweg könnte die Berechnung der analytischen Ableitung der Gesamtenergie nach den Kernkoordinaten als Observable im QMC-Lauf sein in Verbindung mit einem Optimierungsalgorithmus, der robust gegen das Rauschen ist, wie z. B. SGA (*stochastic gradient approximation*) [49].

Selbst eine Behandlung des Festkörpers über die Born-Oppenheimer-Näherung hinaus ist prinzipiell möglich, indem die Kernkoordinaten als weitere Freiheitsgrade im Random walk zugelassen werden. Dazu ist vor allem ein ausreichend guter Ansatz für die Wellenfunktion der Kerne notwendig. Dies ist, wie die erfolgreiche Anwendung von QMC-Methoden auf atomaren und molekularen Wasserstoff durch Ceperley und Mitarbeiter [50–52] zeigt, sogar praktisch durchführbar. Auch wenn dieser Aspekt QMC-Methoden strategische Vorteile [53] gegenüber DFT-Methoden bei der Behandlung des Vielteilchenproblems bietet, so ist es doch zum gegenwärtigen Zeitpunkt geboten, sich auf die elektronischen Freiheitsgrade zu beschränken und von festen Modellen für die geometrische Struktur und damit von vorgegebenen Kernkoordinaten auszugehen.

5.2 Geometrische Struktur von GaAs(110)

Die unpolare (110)-Oberfläche von GaAs ist die natürliche Spaltfläche des Kristalls. Deshalb eignet sie sich vorzüglich für die Untersuchung mit Methoden der Oberflächenphysik im Ultrahochvakuum wie winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES), niederenergetischer Elektronenstreuung (LEED) und Rastertunnelmikroskopie (STM). Als Prototyp für Oberflächen von III-V Verbindungshalbleitern gehört sie zu den am meisten untersuchten Oberflächen überhaupt. Sowohl hinsichtlich der geometrischen Struktur als auch bzgl. der elektronischen Eigenschaften gibt es eine Reihe von experimentellen und theoretischen Arbeiten [54–62]. Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass sich als Modell für die Oberflächengeometrie das Duke-Modell [54] etabliert hat, dessen relevante Merkmale im Folgenden kurz wiedergegeben werden sollen.

Wegen der fehlenden Bindungspartner der äußersten Atome bei reiner Terminierung des idealen Volumengitters kommt es zu einer Relaxation der Kerne in den äußersten zwei Atomlagen. Im Rahmen des Duke-Modells ändern sich zwar auch die Koordinaten parallel zur Oberfläche, es bleibt aber bei einer (1x1)-

Einheitszelle ohne Überstruktur, so dass keine Rekonstruktion im strengen Sinne vorliegt. Die Arsenatome wandern leicht aus der obersten Atomlage hinaus, während die Galliumatome in der ersten Lage sich leicht absenken. Insgesamt ergibt sich für das Galliumatom eine fast planare sp^2 -Koordination und für das Arsenatom eine pyramidale p^3 -Koordination, wobei sich die Bindungslängen gegenüber dem Volumen kaum ändern.

Schematische Seitenansichten der idealen und der Duke-Oberfläche (aus [64]) sind in den Abbildungen 1 und 2 zu sehen.

Die Relaxationsenergie bzw. Rekonstruktionsenergie ΔE_r ist die Energie der relaxierten bzw. rekonstruierten Oberfläche in Bezug zur idealen Oberfläche. Die im Rahmen von DFT-LDA-Rechnungen mit *ab initio* Pseudopotentialen berechneten Werte für GaAs(110) schwanken zwischen $-0,80$ eV [61] und $-0,35$ eV [55] pro Einheitszelle. Eine weitere charakteristische Energie ist die Oberflächenenergie oder Spaltenergie E_s , also die Arbeit, die zur Entstehung der (realen) Oberfläche mit dem Volumenkristall als Ausgangspunkt aufgewendet werden muss. Letztgenannte Autoren geben einen Wert von $E_s = 1,22$ eV pro Einheitszelle an in exzellenter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $1,21$ eV [63]. Aus der Rekonstruktionsenergie und der Spaltenergie der (rekonstruierten) Oberfläche lässt sich für die ideale Oberfläche eine hypothetische Spaltenergie von $E_s^{id} = 2,02$ eV pro Einheitszelle ableiten.

Insgesamt, angesichts dieser Fülle an Daten- und Vergleichsmaterial, eignet sich das System GaAs(110) hervorragend als Testobjekt, um eine geeignete Formulierung der VMC-Methode in ihrer Anwendung auf Festkörperoberflächen zu entwickeln und ihre Leistungsfähigkeit zu bewerten.

5.3 Randbedingungen der Simulation

Von vornherein stehen für die Simulation einer Festkörperoberfläche mehrere geometrische Randbedingungen zur Auswahl, z. B.

- eine Halbraumgeometrie mit einem senkrecht zur Oberfläche halbunendlich ausgedehntem Kristall auf der einen und Vakuum auf der anderen Seite, was der Situation im Labor sicher am nächsten kommt;
- eine dünne Schicht aus einer endlichen Anzahl Atomlagen und periodischen Randbedingungen parallel zur Oberfläche, ohne weitere Randbedingungen senkrecht zur Oberfläche (s. Abb. 3);
- ein Superzellenzugang, bei dem ein Stapel aus einer endlichen Anzahl Atomlagen, auf beiden Seiten von Vakuum umgeben, nicht nur parallel zur Oberfläche, sondern auch senkrecht dazu periodisch fortgesetzt wird;
- ein Clusteransatz, bei der eine endliche Anzahl Atome, ohne zu einem unendlich ausgedehnten System fortgesetzt zu werden, die Oberfläche repräsentieren soll.

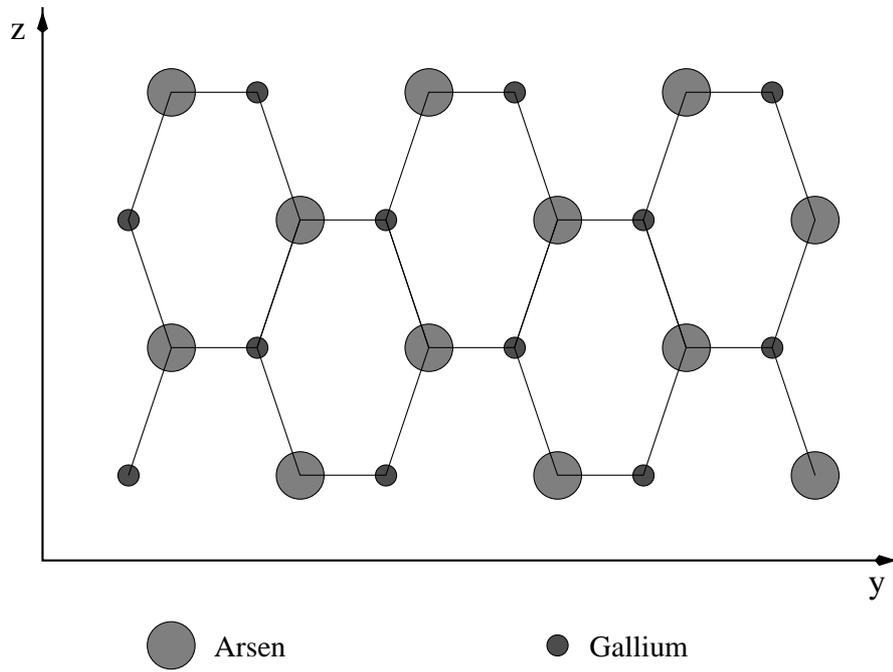


Abbildung 1: Seitenansicht der idealen (110)-Oberfläche von GaAs.

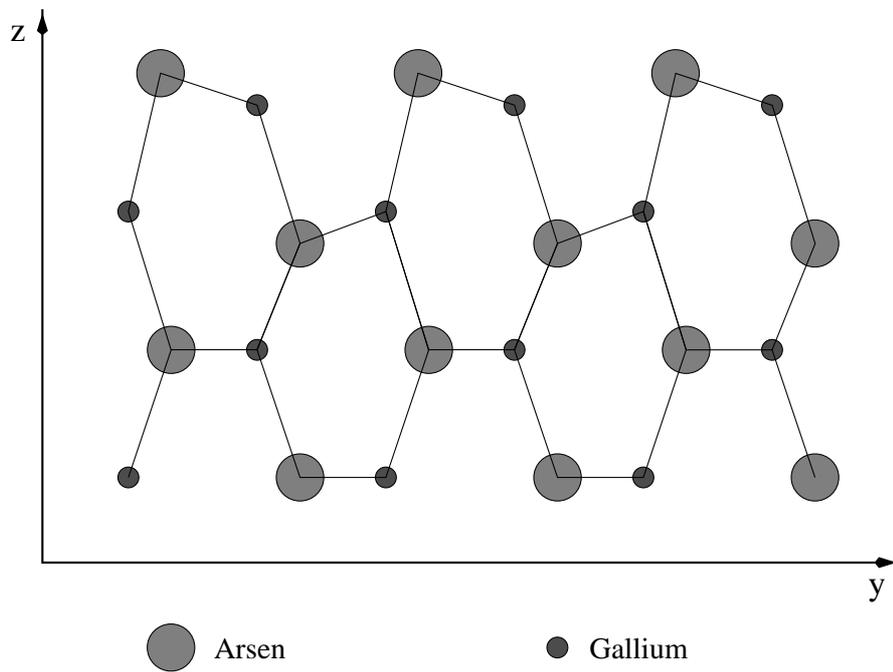


Abbildung 2: Seitenansicht der relaxierten (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell.

Jede dieser Geometrien hat ihre eigenen Vor- und Nachteile. Wie in [65] eingehend diskutiert, ist im Zusammenhang mit einer lokalisierten Basis für die Einteilchenwellenfunktionen die Geometrie einer dünnen Schicht gut geeignet, mit QMC-Simulationen von Festkörperoberflächen zu beginnen.

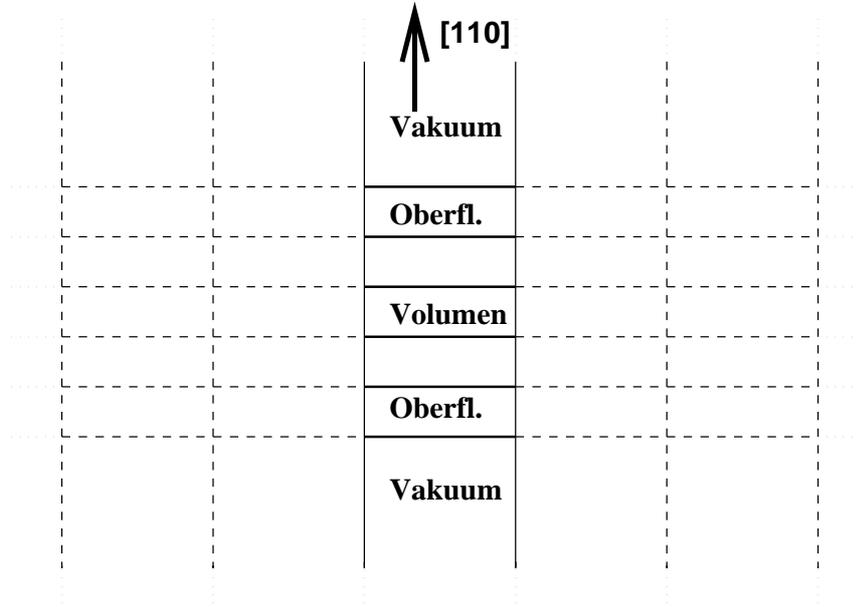


Abbildung 3: Schematische Seitenansicht der verwendeten Geometrie einer dünnen Schicht. Die durchgezogenen vertikalen Linien umfassen die in $[110]$ -Richtung unendlich ausgedehnte Simulationszelle, deren Kopien parallel zur (110) -Fläche gestrichelt dargestellt sind. Das Integrationsvolumen lässt sich, wie angedeutet, schematisch in die Bereiche Vakuum, Oberfläche(n) und Volumen aufteilen.

5.3.1 Koordinatensystem und zweidimensionales Gitter

Wählt man ein Koordinatensystem mit der z -Achse in $[110]$ -Richtung und den x - und y -Achsen entsprechend Abbildung 4 in der (110) -Ebene, so spannen folgende primitiven Translationen den dreidimensionalen Kristall von GaAs auf: $\vec{a}_1 = g(1/\sqrt{2}, 0, 0)$, $\vec{a}_2 = g(0, 1, 0)$, $\vec{a}_3 = g(1/\sqrt{8}, 1/2, 1/\sqrt{8})$ mit der Basis $\vec{\tau}_{\text{As}} = (0, 0, 0)$ und $\vec{\tau}_{\text{Ga}} = g(1/\sqrt{8}, 1/4, 0)$ und der kubischen Gitterkonstanten g von GaAs.

Das zweidimensionale Periodizitätsgitter $\{\vec{R}_{\parallel}^{\nu}\}$ wird als Aufspann der Vektoren

$$\vec{b}_1 = N_X \vec{a}_1, \quad \vec{b}_2 = N_Y \vec{a}_2 \quad (5.1)$$

gewählt mit zugehöriger zweidimensionaler Wigner-Seitz-Zelle Ω_0^s . Bezeichnet man die Anzahl der Atomlagen mit N_Z , so ist das simulierte System durch die Angabe des Tripels (N_X, N_Y, N_Z) eindeutig charakterisiert. Im Falle von

GaAs(110) sind dann $N = 8 N_X N_Y N_Z$ Elektronen und $K = 2 N_X N_Y N_Z$ Kerne, je zur Hälfte Gallium und Arsen, in der Simulationszelle enthalten.

Um das Volumen in dieser Geometrie zu simulieren, wird als dritte primitive Translation

$$\vec{b}_3 = N_Z (\vec{a}_3)_\perp = N_Z g(0, 0, 1/\sqrt{8}) =: (0, 0, z_0) \quad (5.2)$$

gewählt mit einer orthorhombischen Simulationszelle

$$\Omega = \Omega_0^s \times [-z_0/2, +z_0/2], \quad (5.3)$$

wobei die Einschränkung gilt, das N_Z gerade sein muss, um aus der Simulationszelle den vollständigen Kristall aufbauen zu können.

Damit die Simulationen den gestellten Randbedingungen einer dünnen Schicht genügen und sich die Integration in Gleichung 2.1 in paralleler Richtung auf die zweidimensionale Oberflächenelemente Ω_0^s beschränken darf, müssen einige Forderungen erfüllt sein: So müssen die Observable $H\Psi/\Psi$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi|^2$ periodisch bzgl. des Simulationsgitters $\{\vec{R}_\parallel^\nu\}$ sein. Die Umsetzung dieser Forderungen an Hamiltonian und Wellenfunktion ist Gegenstand der nächsten beiden Kapitel.

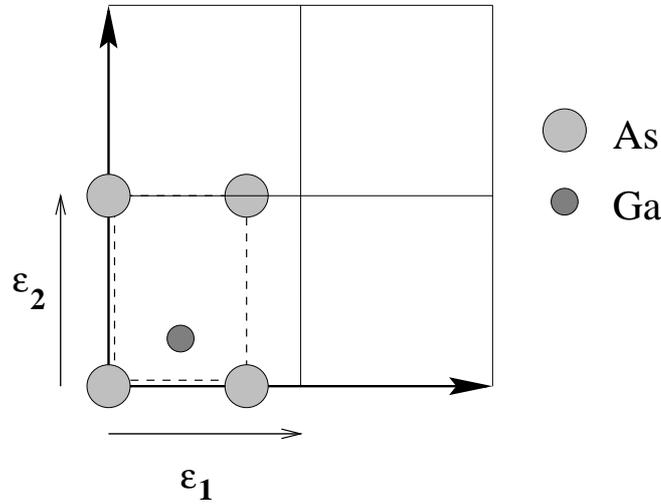


Abbildung 4: Koordinatensystem in der xy -Ebene mit der Einheitszelle des Kerngitters von GaAs(110).

5.4 Hamilton-Operator

Die reine Coulombwechselwirkung v_c^0 zwischen zwei beliebigen Teilchen mit Indices γ und γ' lautet in atomaren Einheiten

$$v_c^0(\vec{r}_\gamma, \vec{r}_{\gamma'}) = \frac{Z_\gamma Z_{\gamma'}}{|\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'}|}. \quad (5.4)$$

Um die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen in der Simulationszelle periodisch bzgl. des Gitters $\{\vec{R}_\nu\}$ zu machen, wird v_c^0 mit einer Summation über dieses Gitter versehen

$$v_c(\vec{r}_\gamma, \vec{r}_{\gamma'}) = Z_\gamma Z_{\gamma'} \sum_\nu \frac{1}{|\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_\nu|} \equiv v_c(\vec{r}_{\gamma\gamma'}), \quad (5.5)$$

wobei $\vec{r}_{\gamma\gamma'}$ den Differenzvektor $\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'}$ bezeichnet. Diese Gittersummen divergieren sowohl für zwei- als auch für dreidimensionale Gitter für jedes $\vec{r}_{\gamma\gamma'}$. Sie sind somit zur Berechnung der Coulombwechselwirkung nicht geeignet. Erst in der Summe aller Wechselwirkungen gemäß Gleichung 3.8 ergibt sich eine endliche Energie aufgrund aller Coulombwechselwirkungen, deren explizite Form in Gleichung 3.9 angegeben ist.

Im dreidimensionalen Fall ist die nach Ewald [34] benannte Methode zur Berechnung dieser Gittersummen wohlbekannt, und die entsprechenden Formeln [35] sollen hier nicht wiederholt werden. An Hand der wesentlichen physikalischen Idee soll verdeutlicht werden, warum die Situation im Fall einer Festkörperoberfläche erheblich komplizierter ist.

Um die Gittersumme in Gleichung 5.5 konvergent zu machen, wird eine neutralisierende, verschmierte Hintergrundladung (Jellium) eingeführt

$$Z_\gamma Z_{\gamma'} \sum_\nu \left(\frac{1}{|\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_\nu|} + \frac{1}{\Omega} \int_\Omega \frac{-1}{|\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_\nu - \vec{R}|} d^3 R \right), \quad (5.6)$$

wobei Ω die Simulationszelle (s. Gleichung 5.3) darstellt. Der entscheidende Punkt für das Weitere ist, dass die einzelnen Hintergrundladungen durch die Summation über das dreidimensionale Gitter so aneinandergereiht werden, dass der gesamte \mathbb{R}^3 homogen mit Hintergrundladung ausgefüllt ist. In der Summe aller Wechselwirkungen hebt sich wegen der Ladungsneutralität der Simulationszelle die Gesamtladung aller Hintergrundladungen somit lokal, d.h. im jedem Punkt zu Null weg. Deswegen heben sich alle Beiträge aufgrund der Hintergrundladungen in der gesamten potentiellen Energie weg, wie es sein muss.

Handelt es sich dagegen, wie im Fall der dünnen Schicht, nur um eine zweidimensionale Gittersumme über $\{\vec{R}_\parallel^\nu\}$

$$Z_\gamma Z_{\gamma'} \sum_\nu \left(\frac{1}{|\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_\parallel^\nu|} + \frac{1}{\Omega} \int_\Omega \frac{-1}{|\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_\parallel^\nu - \vec{R}|} d^3 R \right) \quad (5.7)$$

mit $\vec{R} = (\vec{R}_{\parallel}, R_z)$, so ist die gesamte Hintergrundladung zwar noch homogen in der xy -Ebene verteilt, hat aber nur noch eine endliche Ausdehnung z_0 in z -Richtung.

Zudem hängt die absolute Position bzgl. z noch von den Koordinaten der beteiligten Teilchen ab. Dass sich insgesamt alle Jelliumbeiträge in jedem Punkt wegheben, ist nicht in Strenge gewährleistet, sondern nur noch in der Näherung gültig, dass sich die Hintergrundladungen wegen der Ladungsneutralität global wegheben.

In [65] wurde diese Näherung verwendet, um mit Hilfe einer zweidimensionalen Ewaldmethode (s. Kapitel 5.4.3) erste QMC-Simulationen zu Festkörperoberflächen durchzuführen. Wie man über diese Näherung hinausgehen kann und trotzdem auf die 2D-Ewaldmethode bei der numerischen Berechnung zurückgreifen kann, soll im nächsten Abschnitt erläutert werden.

5.4.1 Ortsfestes Jellium

Eine Möglichkeit, einen exakten und doch numerisch genau auswertbaren Hamiltonian zu formulieren, besteht darin, die Position der Hintergrundladungen von vornherein so festzulegen, dass einerseits per Konstruktion das lokale Wegheben aller Hintergrundladungen sichergestellt ist und andererseits die Hintergrundladungen in Analogie zu Gleichung 5.7 so auf die Gittersummen verteilt werden können, dass diese zur Konvergenz gebracht werden können.

Wie im Weiteren zu zeigen ist, genügen die folgenden Terme beiden Kriterien:

$$0 = \left(N - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \right) \sum_i \sum_{\nu} \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\parallel}^{\nu} - \vec{R}|} d^3 R \quad (5.8)$$

$$0 = \left(-N + \sum_{\alpha'} Z_{\alpha'} \right) \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \sum_{\nu} \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{-1}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu} - \vec{R}|} d^3 R. \quad (5.9)$$

Die Ladungsneutralität stellt das lokale Wegheben sicher. Die rechte Seite von Gleichung 5.8 wird in zwei Terme aufgespalten und diese in Gleichung 3.9 in die zwei Summen über i eingesetzt. Analog wird die rechte Seite von Gleichung 5.9 in die beiden Summen über α eingesetzt.

Nach Umsortieren und Vertauschen von Summationsreihenfolgen ergeben sich vier Terme der Art

$$2V_{ab} = \sum_{\gamma} \sum_{\gamma' \neq \gamma} \sum_{\nu} \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}|} + \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{-1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu} - \vec{R}|} d^3 R \right) \quad (5.10)$$

$$+ \sum_{\gamma} \left[\sum_{\nu \neq 0} \left(\frac{1}{|\vec{R}_{\parallel}^{\nu}|} + \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{-1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu} - \vec{R}|} d^3 R \right) + \int_{\Omega} \frac{-1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{R}|} d^3 R \right]$$

$$=: \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} \sum'_{\nu} \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}|} + \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{-1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu} - \vec{R}|} d^3 R \right). \quad (5.11)$$

Die Integration erstreckt sich dabei über $\Omega = \Omega_0^s \times [-z_0/2, +z_0/2]$ (s. Kap. 5.3.1). Der Strich an der Summe über ν in Gleichung 5.11 bedeutet, dass der divergente Term $1/|\vec{R}_{\parallel}^{\nu=0}|$ wegzulassen ist, wenn die beiden äußeren Indices sich auf das gleiche Teilchen beziehen. Das entsprechende Integral ist allerdings beizubehalten.

Der Integralterm in Gleichung 5.11 soll nun so umgeformt werden, dass sich zwei Terme ergeben, von denen der eine nur noch vom Differenzvektor $\vec{r}_{\gamma} - \vec{r}_{\gamma'}$, der andere nur noch von den Koordinaten z_{γ} und $z_{\gamma'}$ abhängen soll. Die Substitution $\vec{R}' := \vec{R}_{\parallel}^{\nu} + \vec{R}$ mit anschließendem Umbenennen von \vec{R}' in \vec{R} ändert das Integrationsvolumen in $\Omega_{\nu} := \Omega + \vec{R}_{\parallel}^{\nu} =: \Omega_{\nu}^s \times [-z_0/2, +z_0/2]$. Mit der Definition $\Omega_{\infty} := (\sum_{\nu} \Omega_{\nu}^s) \times [-z_0/2, +z_0/2]$ wird Gleichung 5.11 zu

$$2V_{ab} = \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} \left[\sum'_{\nu} \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}|} \right) + \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_{\infty}} \frac{-1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{R}|} d^3 R \right]. \quad (5.12)$$

Als nächster Schritt wird $\vec{R} = \vec{R}' + \vec{r}_{\gamma'}$ substituiert und durch Weglassen des Striches wieder umbenannt. Nun läuft die Integration über $\Omega_{\infty}^{\gamma'} := (\sum_{\nu} \Omega_{\nu}^s) \times [-z_0/2 - z_{\gamma'}, +z_0/2 - z_{\gamma'}]$. Unter der Ausnutzung der Additivität des Integrals ergibt sich

$$\begin{aligned} 2V_{ab} &= \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} \left[\sum'_{\nu} \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}|} \right) + \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_{\infty}} \frac{-1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}|} d^3 R \right] \\ &+ \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} \left[\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_{\infty}^{\gamma'} - \Omega_{\infty}} \frac{-1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}|} d^3 R \right]. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Die Integration über $\Omega_{\infty}^{\gamma'} - \Omega_{\infty}$ ist so zu verstehen, dass Beiträge von $\Omega_{\infty}^{\gamma'}$ positiv und Beiträge von Ω_{∞} negativ zum Integral beitragen. Die erste Zeile von Gleichung 5.13 hängt nur noch vom Differenzvektor $\vec{r}_{\gamma\gamma'}$ ab. Dies legt die folgende Definition nahe

$$v^s(\vec{r}_{\gamma\gamma'}) := \sum_{\nu} \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}|} + \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{-1}{|\vec{r}_{\gamma} - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu} - \vec{R}|} d^3 R \right) - \frac{1}{|\vec{r}_{\gamma\gamma'}|}. \quad (5.14)$$

Dieses 2D-Ewaldpotential ist überall beschränkt und eignet sich daher zur Auswertung mit Hilfe einer zweidimensionalen Ewaldmethode [65, 66], deren analytisches Ergebnis und numerische Umsetzung in Kapitel 5.4.3 wiedergegeben werden.

Der Term in eckigen Klammern in der untersten Zeile von Gleichung 5.13 hängt formal zwar von \vec{r}_{γ} und $\vec{r}_{\gamma'}$ ab. Die Abhängigkeit von \vec{r}_{\parallel} fällt aber wegen der

unendlichen Integration parallel zur Oberfläche heraus, so dass die Definition des folgenden Potentials gerechtfertigt ist

$$\varphi^J(z_\gamma, z_{\gamma'}) := \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_\infty^{\gamma'} - \Omega_\infty} \frac{-1}{|\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}|} d^3R. \quad (5.15)$$

Die Substitution $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{r}_{\gamma'}$ in Gleichung 5.15 führt auf das Resultat

$$\varphi^J(z_\gamma, z_{\gamma'}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_\infty - \tilde{\Omega}_\infty^{\gamma'}} \frac{-1}{|\vec{r}_\gamma - \vec{R}'|} d^3R \quad (5.16)$$

mit $\tilde{\Omega}_\infty^{\gamma'} := (\sum_\nu \Omega_\nu^s) \times [-z_0/2 + z_{\gamma'}, +z_0/2 + z_{\gamma'}]$. Physikalisch entspricht dies dem Potential aufgrund einer dipolartigen Ladungsverteilung mit endlich dicken Platten entgegengesetzter Ladung. Eine kompakte Lösung dieses Problems der Elektrostatik wird in Kapitel 5.4.2 vorgestellt.

Für die gesamte Wechselwirkung zwischen zwei Teilchensorten in Gleichung 5.10 ergibt sich nach Einführen der Vorfaktoren $Z_\gamma, Z_{\gamma'}$ für beliebig geladene Teilchen das Ergebnis

$$2V_{ab} = \sum_\gamma \sum_{\gamma' \neq \gamma} \left[Z_\gamma Z_{\gamma'} \frac{1}{|\vec{r}_{\gamma\gamma'}|} \right] + \sum_\gamma \sum_{\gamma'} \left[Z_\gamma Z_{\gamma'} v^s(\vec{r}_{\gamma\gamma'}) \right] + \sum_\gamma \sum_{\gamma'} \left[Z_\gamma Z_{\gamma'} \varphi^J(z_\gamma, z_{\gamma'}) \right]. \quad (5.17)$$

Zu dem ersten $1/r$ -Term, dem sogenannten Nächstnachbarterm, kommen noch zwei Beiträge durch das Gitter: der Ewaldterm v^s , der nur vom Differenzvektor zwischen den Teilchen abhängt, und der Dipolterm φ^J durch das Jellium, der von den z -Koordinaten der beiden Teilchen abhängt. Während der Ewaldterm in analoger Weise auch im Volumenfall auftritt, kommt der Dipolterm im Fall der dünnen Schicht neu hinzu. Dies bildet den Hintergrund zu den Gleichungen 3.10 und 3.11 aus Kapitel 3.2.

Als Gesamtergebnis ergibt sich für den Operator V_C der Coulombwechselwirkungen in Gleichung 3.9

$$\begin{aligned} V_C &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} [v^s(\vec{r}_{ij})] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \\ &\quad - \sum_{i,\alpha} [Z_\alpha v^s(\vec{r}_{i\alpha})] - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_{i\alpha}|} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\alpha'} [Z_\alpha Z_{\alpha'} v^s(\vec{r}_{\alpha\alpha'})] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \alpha'} \frac{Z_\alpha Z_{\alpha'}}{|\vec{r}_{\alpha\alpha'}|} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi^J(z_i, z_j) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} [Z_\alpha \varphi^J(z_i, z_\alpha)] - \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} [Z_\alpha \varphi^J(z_\alpha, z_i)] \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{\alpha, \alpha'} [Z_\alpha Z_{\alpha'} \varphi^J(z_\alpha, z_{\alpha'})] \\
 & = (V_{ee}^s + 2V_{ei}^s + V_{ii}^s) + (V_{ee}^J + V_{ei}^J + V_{ie}^J + V_{ii}^J) \quad (5.19) \\
 & =: V_s + V_J. \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

Wie sich in den tatsächlichen numerischen Zahlen zeigt, ist der Gesamtbeitrag V_J zur Gesamtenergie sehr klein. Da sich in ihm aber die unterschiedliche Verteilung der z -Koordinaten aller Teilchen in der Simulationszelle widerspiegelt, kann nicht auf seine Berechnung verzichtet werden, insbesondere wenn es gilt, unterschiedliche Modelle der Oberflächengeometrie miteinander zu vergleichen.

5.4.2 Berechnung des Dipolbeitrages

Die Ladungsverteilung, die das Potential $\varphi^J(z_\gamma, z_{\gamma'}) \equiv \varphi^J(z, z')$ aus Gleichung 5.16 erzeugt, ist die zweier entgegengesetzt geladener homogener Platten endlicher Breite und unendlicher Ausdehnung. Abstand, Breite und Polarität der Platten hängen vom zweiten Argument z' ab. Die Dicke der beiden Platten ist gegeben durch

$$d_\rho(|z'|) = \min(|z'|, z_0), \quad (5.21)$$

der Abstand ihrer inneren Ränder durch

$$d_0(|z'|) = ||z'| - z_0|. \quad (5.22)$$

Wegen der Symmetrie des Problems kann die Lösung in folgender Form ausgedrückt werden

$$\varphi^J(z, z') = \begin{cases} \varphi_+^J(z; z'), & z' \geq 0 \\ \varphi_+^J(z - z'; z'), & z' < 0. \end{cases} \quad (5.23)$$

mit

$$\begin{aligned}
 \varphi_+^J(z; z') & = \varphi_0 + \frac{\text{sgn}(z')}{\Omega_0^s z_0} \times \quad (5.24) \\
 & \times \begin{cases} 0, & z \in (-\infty, -\frac{z_0}{2}] \\ \frac{1}{2}(z + \frac{z_0}{2})^2, & z \in (-\frac{z_0}{2}, -\frac{z_0}{2} + d_\rho] \\ d_\rho(z + \frac{z_0}{2} - \frac{d_\rho}{2}), & z \in (-\frac{z_0}{2} + d_\rho, -\frac{z_0}{2} + d_\rho + d_0] \\ -\frac{z^2}{2} + (-\frac{z_0}{2} + 2d_\rho + d_0)(z + \frac{z_0}{2}) + \frac{1}{2}(\frac{z_0}{2})^2 - d_\rho(d_\rho + d_0) - \frac{d_0^2}{2}, & z \in (-\frac{z_0}{2} + d_\rho + d_0, -\frac{z_0}{2} + 2d_\rho + d_0] \\ d_\rho d_0 + d_\rho^2, & z \in (-\frac{z_0}{2} + 2d_\rho + d_0, +\infty). \end{cases}
 \end{aligned}$$

Das Potential ist bis auf eine Konstante φ_0 eindeutig bestimmt. Diese wird durch die Konvention festgelegt, dass das Potential für $z \rightarrow -\infty$ verschwinden soll, was zu $\varphi_0 = 0$ führt. Wegen der Ladungsneutralität der Simulationszelle sollte der Gesamtbeitrag V_J in Gleichung 5.20 zur Gesamtenergie unabhängig vom Wert von φ_0 sein. Dies wird durch numerische Tests bestätigt.

5.4.3 2D-Ewaldmethode

Das Potential v^s aus Gleichung 5.14 eignet sich in der vorliegenden Form nicht für die numerische Berechnung. Um dieses Potential ausreichend schnell und genau berechnen zu können, wird eine zweidimensionale Ewaldmethode [65] verwendet, die im ersten Teil des Kapitels vorgestellt wird. Deren numerische Umsetzung wird im zweiten Teil geschildert.

Analytik

Die wesentliche mathematische Idee bei Ewaldmethoden ist es, die langreichweitigen Anteile der Ortsraumsumme in den Fourierraum zu transformieren, um dadurch die unendliche Ortsraumsumme durch die Summe zweier endlicher Summen in Orts- und Impulsraum approximieren zu können.

Im dreidimensionalen Fall wird die Aufteilung in Orts- und Impulsraum mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfunktion $\operatorname{erfc}(x)$ und ihres Komplements durchgeführt [35]. Für zweidimensionale Gittersummen ohne Jellium konnte Lukas [66] zeigen, dass eine analoge Aufteilung mit Hilfe der unvollständigen γ -Funktion möglich ist. Dies konnte in [65] auf den Fall von Gittersummen mit Jellium verallgemeinert werden mit dem Endergebnis

$$\begin{aligned}
 v^s(\vec{r}) &= \sum_{\vec{R}_{\parallel}^{\nu}} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}|} - \frac{1}{|\vec{r} + \alpha \operatorname{sgn}(z) \vec{e}_z - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}|} \right) - \frac{1}{|\vec{r}|} \\
 &+ \frac{2\pi}{\Omega_0^s} \sum_{\vec{G}_{\parallel} \neq 0} \frac{\exp[i \vec{G}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel} - |\vec{G}_{\parallel}|(|z| + \alpha)]}{|\vec{G}_{\parallel}|} \\
 &- \frac{2\pi}{\Omega_0^s} \begin{cases} \alpha, & z \notin [-\frac{z_0}{2}, +\frac{z_0}{2}] \\ \alpha + |z| - \frac{1}{z_0} \left[\left(\frac{z_0}{2}\right)^2 + z^2 \right], & z \in [-\frac{z_0}{2}, +\frac{z_0}{2}]. \end{cases}
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

Der letzte Summand ist durch Grenzwertbildung aus dem ($\vec{G}_{\parallel} = 0$)-Term der Fouriersumme entstanden, dessen ursprüngliche Singularität durch die Einführung des neutralisierenden Jelliums gerade gehoben wird.

$\alpha \geq 0$ ist ein Konvergenzparameter, der die Aufteilung in Ortsraum und Fourierraum steuert. Er ist gerade so zu wählen ist, dass beide Summen gleich gut konvergieren und der Rechenzeitaufwand minimal gehalten werden kann. Als Test kann dienen, dass das Endergebnis nicht von α abhängen sollte.

Auch die Ableitung wird benötigt. Sie folgt durch Gradientenbildung von 5.25 mit dem Ergebnis

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} v^s(\vec{r}) &= - \sum_{\vec{R}_{\parallel}^{\nu}} \left(\frac{\vec{r} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}|^3} - \frac{\vec{r} + \alpha \operatorname{sgn}(z) \vec{e}_z - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}}{|\vec{r} + \alpha \operatorname{sgn}(z) \vec{e}_z - \vec{R}_{\parallel}^{\nu}|^3} \right) + \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|^3} \\
 &+ \frac{2\pi}{\Omega_0^s} \sum_{\vec{G}_{\parallel} \neq 0} \frac{i \vec{G}_{\parallel} - |\vec{G}_{\parallel}| \operatorname{sgn}(z) \vec{e}_z}{|\vec{G}_{\parallel}|} \exp[i \vec{G}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel} - |\vec{G}_{\parallel}|(|z| + \alpha)] \\
 &- \frac{2\pi}{\Omega_0^s} \begin{cases} 0, & z \notin [-\frac{z_0}{2}, +\frac{z_0}{2}] \\ \left[\operatorname{sgn}(z) - \frac{z}{z_0/2} \right] \vec{e}_z, & z \in [-\frac{z_0}{2}, +\frac{z_0}{2}]. \end{cases}
 \end{aligned} \tag{5.26}$$

Der Laplace ließe sich im Prinzip durch weitere Gradientenbildung gewinnen. Einfacher ist es, sich in diesem Fall an die ursprüngliche Definition 5.14 des Ewaldpotentials zu erinnern und das Poissongesetz anzuwenden. Wegen der Beschränkung der Orte auf die Simulationszelle tragen die Deltafunktionen $\delta^3(\vec{r} - \vec{R}_{\parallel}^{\nu})$ des Gitters nicht bei, und es ergibt sich einfach

$$\Delta v^s(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\Omega_0^s z_0} \begin{cases} 0, & z \notin [-\frac{z_0}{2}, +\frac{z_0}{2}] \\ 1, & z \in [-\frac{z_0}{2}, +\frac{z_0}{2}]. \end{cases} \tag{5.27}$$

Dieser Beitrag entspricht gerade dem letzten Term in Gleichung 5.26.

Numerik

Das 2D-Ewaldpotential und seine Ableitung werden numerisch gemäß den Formeln 5.25 und 5.26 zur Gitterkonstanten $g = 1$ im dem der Oberfläche angepassten Koordinatensystem berechnet. Um eine ausreichende Konvergenz zu erzielen, wird zum Einen in Orts- und Impulsraum jeweils so weit über Kreisringe² summiert, bis der letzte, äußerste Beitrag absolut kleiner als ein vorgegebenes ϵ von z. B. 10^{-8} und die relative Änderung kleiner als z. B. 10^{-15} ist. Um für kleine Werte von z eine ausreichende Konvergenz insbesondere der Ortsraumsumme sicherzustellen, wird zudem der Konvergenzparameter α z -abhängig gewählt. Als letzter Test für ausreichende Konvergenz dient, ob eine 10%-ige Änderung von α zu einer Änderung von weniger als 10^{-8} absolut bzw. 10^{-3} relativ führt.

Das Potential $v^s(\vec{r})$ und seine Ableitung müssen im Zuge eines QMC-Laufes für sehr viele, vorher unbekannte Punkte ausgewertet werden. Um überhaupt akzeptable Lauflängen zu erreichen, erweist es sich angesichts der immer noch relativ langsamen Konvergenz der Formeln 5.25 und 5.26 als notwendig, das Potential und seine Ableitung für jede gewünschte Systemgröße (N_X, N_Y, N_Z) einmal vorher auf einem ausreichend dichten Ortsraster zu tabellieren und dann per Interpolation in den QMC-Simulationen auszuwerten. Aus Kompatibilitätsgründen wird dabei noch eine Konstante V_0 abgezogen, so dass das Potential

²Für die Umsortierung der Felder der Gittervektoren bzw. der reziproken Gittervektoren wird ein Algorithmus aus [67] verwendet.

im Ursprung verschwindet. Wie in [65] näher erläutert, ist dies ohne Einfluss auf den Random walk und den Wert der Gesamtenergie.

In der xy -Ebene wird ein äquidistantes Raster im irreduziblen Teil von Ω_0^s gewählt. In z -Richtung ist der Wertebereich mangels Zurückfalten von vornherein unbeschränkt. Deshalb wird für positive Werte von z ein nichtäquidistantes Herman-Skilman-Raster verwendet.

Da das zu tabellierende Potential auch für $\vec{r} \rightarrow 0$ beschränkt ist, ist eine lineare Interpolation ausreichend, bei der die Werte an den Ecken des den Aufpunktes umfassenden Quaders linear interpoliert werden. Da diese 8 Datenpunkte im Speicher im Allgemeinen weit voneinander entfernt liegen, ist in diesem als *random gather* bezeichneten Fall die Verwendung von Compilerdirektiven zum Umgehen des Caches sinnvoll.

Die numerische Implementation des 2D-Ewaldpotentials und des Dipolbeitrages und die Konsistenz der dahinterstehenden Konzepte sind auf folgende Weise getestet worden:

- Das Volumen von GaAs wird schichtenaufgelöst als (2,2,8)-System simuliert, indem das 3D-Ewaldpotential durch eine endliche Summe über \vec{R}_{\perp}^{ν} von 2D-Ewaldpotentialen ersetzt wird [65], ansonsten aber dreidimensionale periodische Randbedingungen angenommen werden. Als Gleichgewichtsgitterkonstante ergibt sich unter Verwendung des nichtlokalen Pseudopotentials $10,69 a.u.$ in exzellenter Übereinstimmung mit dem vorherigen Volumenergebnis von $10,69 a.u.$ zu gleicher Elektronenzahl [3]. Die Ausgleichsrechnung liefert für die Gesamtenergie $-116,46 \pm 0,02 eV$ in guter Übereinstimmung zu den bisherigen $-116,52 \pm 0,04 eV$. Wiederholte QMC-Rechnungen zu diesem einen Punkt im Parameterraum ergeben einen Wert von $-116,51 \pm 0,02 eV$ in noch besserer Übereinstimmung. Die zugehörige Standardabweichung der Gesamtenergie $\sigma(E_{tot})$ ist mit $13,6 eV$ sogar identisch zu vorher (vgl. Tabelle 11 in [3]). Diese schichtenaufgelöste Berechnung des Volumens wird als 2D-Volumen bezeichnet. Alle Rechnungen zu Phononen und zur Elektron-Phonon - Kopplung werden auf diese Weise durchgeführt.
- Um die Unabhängigkeit des Hamiltonians und damit der Gesamtenergie von Lage und Breite des Jelliums zu testen, sind QMC-Rechnungen mit verändertem Ursprung des Koordinatensystems und veränderter Breite z_0 des Jelliums durchgeführt worden. Da sich mit z_0 auch der Zweiteilchenterm u im Jastrowfaktor ändert, wird für diese Rechnungen außerdem der Variationsparameter A im Jastrowfaktor auf Null gesetzt, so dass eventuelle Änderungen wirklich auf Änderungen im Hamiltonian allein zurückzuführen wären. Das Result dieser Rechnungen ist, dass die Summe V_J aller Dipolbeiträge (s. Gleichung 5.20) weiterhin kaum zur Gesamtenergie beiträgt, auch wenn sich die Einzelbeiträge V_{ab}^J (s. Gleichung 5.19) zum Teil erheblich ändern.

5.5 Wellenfunktion

Die Änderungen am Ansatz der Wellenfunktion für eine Festkörperoberfläche lassen sich in zwei Arten unterteilen: zum Einen eher technische, um rein formal den Randbedingungen einer dünnen Schicht zu genügen. Dieser Ansatz, so nahe am Volumenansatz wie möglich, wird im nächsten Kapitel 5.5.1 erläutert. Wie sich zeigen wird (Kapitel 5.5.2), reicht dies aber nicht aus, um zu befriedigenden Resultaten zu kommen. Darüber hinaus sind weitere Änderungen in Form neuer Freiheitsgrade im Variationsansatz (s. Kap. 5.5.3 und 5.5.4) notwendig, um der veränderten Situation bei der Simulation einer dünnen Schicht gerecht zu werden.

5.5.1 Ein erster Ansatz

Im Jastrowfaktor Ψ_J ist zu gewährleisten, dass der Zweiteilchenterm $u(\vec{r}_{ij}, \sigma_{ij})$ periodisch bzgl. des 2D-Gitters $\{\vec{R}_{\parallel}^{\nu}\}$ ist. Dafür wird in Gleichung 3.13 das 3D-Ewaldpotential gegen das 2D-Ewaldpotential $v^s(\vec{r}_{ij})$ ausgetauscht, das wiederum symmetrisch in den Elektronenkoordinaten ist und gerade die geforderte Periodizität herstellt

$$u(\vec{r}, \sigma) = A \left[\frac{1}{r} + v^s(\vec{r}) \right] (1 - e^{-r/F(\sigma)}) . \quad (5.28)$$

Zur Berechnung der kinetischen Energie müssen folgerichtig die erste und zweite Ableitung des Ewaldpotentials aus den Gleichungen 5.26 und 5.27 verwendet werden. Während der Laplace im Volumen konstant ist, hängt er im Fall der dünnen Schicht vom Elektronenabstand ab.³ Der Wert des Variationsparameters A in Gleichung 5.28 wird unverändert aus dem Volumen [3] übernommen.

In der Slaterdeterminante Ψ_S werden als Einteilchenzustände $\phi_i(\vec{r}_j)$ weiterhin lokalisierte Hybridorbitale wie in Gleichung 3.14 verwendet. Als Werte für die Variationsparameter werden die der optimierten Wellenfunktion des Volumens von GaAs aus [3] übernommen. So sollte insbesondere das Innere der dünnen Schicht in guter Näherung eine Situation wie im Volumen repräsentieren können.

Für die Kerne in der äußersten Atomlage fehlt allerdings in Richtung Vakuum ein Bindungspartner. Da genau so viele Zustände wie Elektronen vorhanden sein müssen, kann nicht einfach an jedem äußersten Kern ein doppelt besetztes Orbital angesetzt werden. Auch wenn man im Prinzip verschiedene Ansätze ausprobieren und anhand des Minimalprinzips beurteilen könnte, so ist es doch geboten, hier auf Erkenntnisse anderer Methoden zurückzugreifen. Aus Photoemissionsmessungen und Bandstrukturrechnungen geht übereinstimmend hervor, dass das Arsen-abgeleitete Oberflächenband unterhalb und das Gallium-abgeleitete oberhalb der Fermienergie liegt.

³Bei einem Teil der vorgestellten Ergebnisse ist diese Abhängigkeit vernachlässigt worden, was an den entsprechenden Stellen erwähnt wird.

Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit der Ansatz eines doppelt besetzten Dangling bond - Orbitals an den äußersten Arsenatomen gemacht. Dieses geht formal aus Gleichung 3.14 hervor, indem $\beta = 0$ gesetzt wird, wenn α ein Arsenatom in der äußersten Schicht und μ eine Tetraederrichtung ins Vakuum bezeichnet.

Ein weiterer Unterschied zwischen Volumen und Oberfläche ist, dass die Position der Bindungspartner nicht von vornherein durch die Symmetrie des Kristalls festgelegt ist. Um diese Effekte der Relaxation und Rekonstruktion jedenfalls in erster Näherung automatisch berücksichtigen zu können, ohne viele neue Variationsparameter einführen zu müssen, bietet es sich an, den Vektor $\vec{\tau}_\mu$ der Vorfaktoren vor den p -Orbitalen proportional zum Verbindungsvektor der beiden beteiligten Atome zu wählen

$$\vec{\tau}_\mu \sim (\vec{R}_\alpha^{\text{As}} - \vec{R}_{\tilde{\alpha}}^{\text{Ga}}), \quad (5.29)$$

so dass der Schwerpunkt des Hybridorbitals immer auf der Verbindungslinie beider Bindungspartner liegt. Um konsistent zu sein, wird $\vec{\tau}_\mu$ auf $\sqrt{3} = |(1, 1, 1)|$ normiert, da sonst das Gewicht zwischen s - und p -Anteil nicht mehr dem optimalen γ_s entsprechen würde. Auch eine noch weitergehende automatische Anpassung wäre denkbar, z. B. abstandsabhängige Stauchfaktoren ζ . Auf den damit verbundenen ganz erheblichen Programmieraufwand kann allerdings verzichtet werden, da sich der Bindungsabstand in beiden untersuchten Oberflächenmodellen kaum ändert [59].

Alle bisher genannten Variationsparameter und auch die Gitterkonstante werden auf die optimalen Werte für das Volumen von GaAs [3] gesetzt, wobei noch danach zu unterscheiden ist, ob ein lokales oder nichtlokales Pseudopotential verwendet wird.

5.5.2 Erste Finite size - Effekte

Ein wesentliche Frage bei der Verwendung des Modells der dünnen Schicht ist, ob genügend viele Schichten simuliert werden können, um im Inneren der dünnen Schicht Verhältnisse wie im Volumen und eine Entkopplung der oberen und unteren Oberfläche zu erreichen. Ein Kriterium ist in diesem Zusammenhang die Abhängigkeit der Gesamtenergie pro Atom von der Schichtenanzahl. Da den Oberflächenatomen Bindungspartner fehlen, sollte die Gesamtenergie pro Atom der dünnen Schicht zwischen Atom und Volumen liegen. Mit steigender Schichtenanzahl wird der Anteil der Oberflächenatome geringer, und somit sollte sich die Energie pro Atom mit zunehmender Schichtenanzahl dem Volumenwert (von oben) annähern.

Um dies zu untersuchen, werden mit dem im letzten Kapitel vorgestellten ersten Ansatz QMC-Simulationen der Systeme $(2, 2, N_Z)$ mit Schichtenzahlen N_Z zwischen 6 und 12 unter Verwendung des Duke-Modelles für die Oberflächengeome-

trie durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. Erstaunlicherweise nimmt die Gesamtenergie pro Atom mit zunehmender Schichtenanzahl nicht ab, sondern zu und zwar in geradezu dramatischer Weise. Eine Sättigung oder Umkehr des Trends ist nicht zu erkennen. Auf den ersten Blick scheint es somit nicht möglich zu sein, mit den vorhandenen Computerressourcen befriedigende Resultate mit QMC-Simulationen von Oberflächen zu erzielen.

Eine mögliche Erklärung für dieses erstaunliche Verhalten der Gesamtenergie ist die Wirkung des Jastrowfaktors, die Elektronendichte zu glätten [65]. Dies wirkt sich bei der dünnen Schicht allerdings auf der Skala des gesamten Systems aus und führt dazu, dass die Elektronen so weit in Vakuum getrieben werden, dass dies energetisch ungünstig ist. Ein Blick auf die z -aufgelöste Elektronendichte, in Form der relativen Häufigkeit der Elektronenkoordinaten im Random walk, für das Duke-Modell mit 10 und 12 Schichten in Abbildung 6 bestätigt dies.

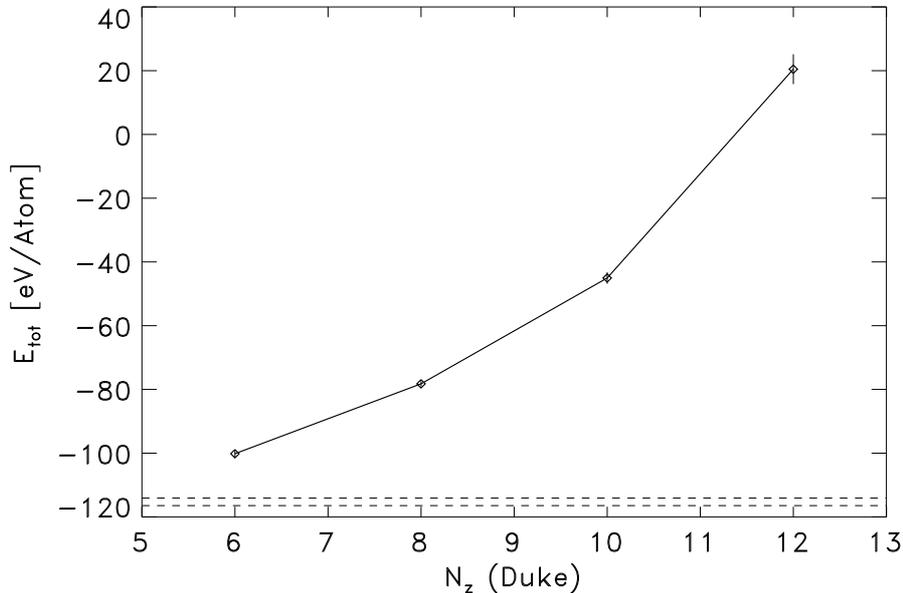


Abbildung 5: Gesamtenergie in eV/Atom von GaAs(110) im Duke-Modell in Abhängigkeit der Schichtenanzahl N_Z der dünnen Schicht (Systeme $(2,2,N_Z)$, nichtlokales Pseudopotential). Die gestrichelten waagerechten Linien stellen die Referenzenergien des Atoms (oben) und des Volumens (unten) dar (nichtlokales Pseudopotential). Mit zunehmender Schichtenanzahl entfernt sich die Gesamtenergie immer weiter von der erwarteten Asymptotik zwischen Atom und Volumen.

Mit zunehmender Schichtenanzahl verstärkt sich dieser Effekt. Das kann zum Einen daran liegen, dass einfach mehr Elektronen vorhanden sind, die sich gegenseitig abstoßen können. Zum Anderen geht die Schichtenanzahl N_Z über z_0 und Ω in das Ewaldpotential v^s ein und ändert somit den Zweiteilchenterm u im Jastrowfaktor, vgl. die Formeln 5.2, 5.3, 5.14, 5.28 und 3.12. Da sich diese Wahl

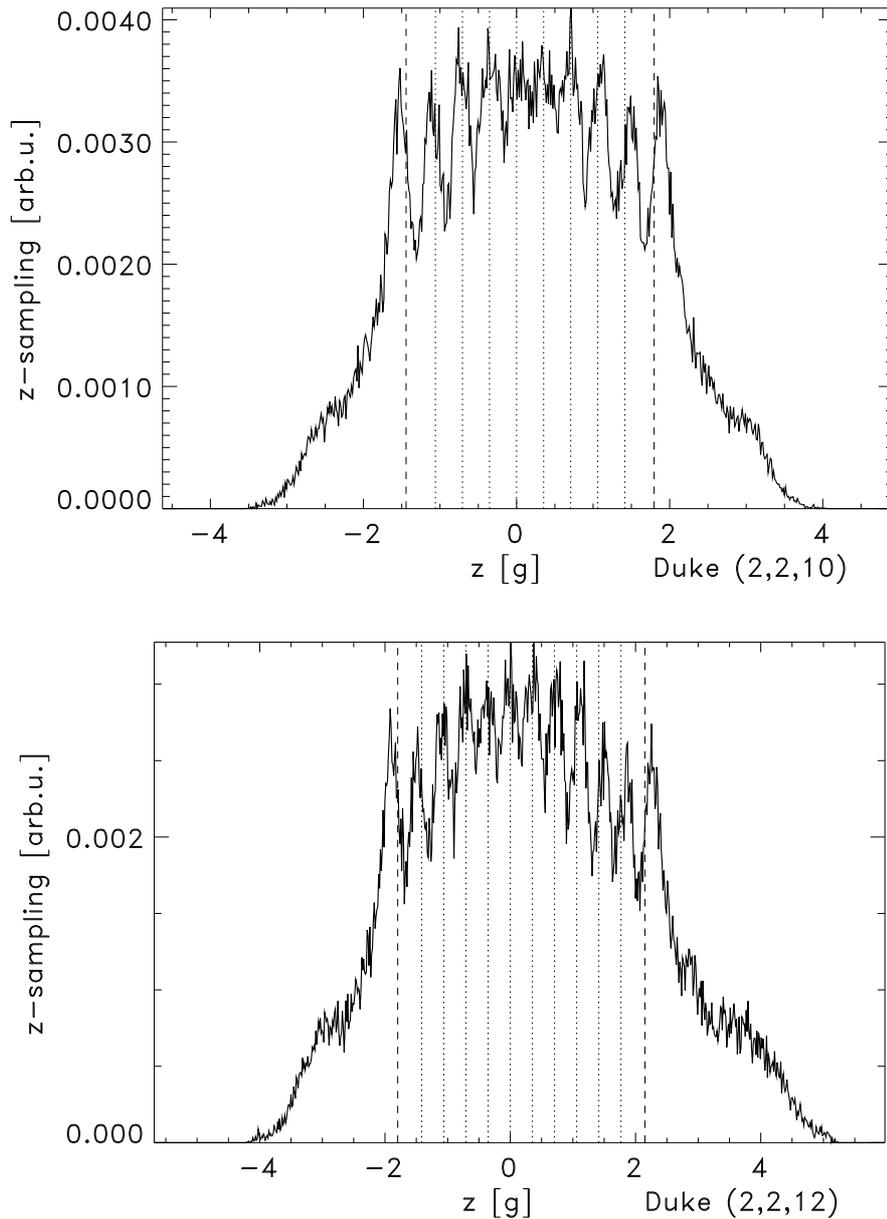


Abbildung 6: z -aufgelöste Elektronendichte von GaAs(110) im Duke-Modell bei 10 (oben) und 12 (unten) Schichten mit einem ersten einfachen Ansatz für die Wellenfunktion (nichtlokales Pseudopotential). Die gestrichelten vertikalen Linien stellen schematisch die Atomlagen dar. Die Lokalisierung der Elektronendichte auf die dünne Schicht ist nicht ausreichend gewährleistet und nimmt ab mit steigender Systemgröße.

daraus ableitet, dem Volumen unter Erfüllung der zweidimensionalen Randbedingungen so ähnlich wie möglich zu sein, ist ein Aufheben dieser Abhängigkeit des Jastrowfaktors von N_Z nur schwer zu umgehen und soll im Rahmen dieser Arbeit auch nicht weiter verfolgt werden. Eine denkbare Möglichkeit, v^s un-

abhängig von N_Z zu machen, wäre, z_0 auf den Abstand $(\vec{a}_3)_\perp$ (s. Gleichung 5.2) zweier Schichten zu setzen.

Der glättende Effekt des Jastrowfaktors kann im Volumen durch die Stauchung der Hybridorbitale sehr gut aufgefangen werden [3]. In analoger Weise sollte die Stauchung der Dangling bond - Orbitale an den äußersten Kernen einen kompensierenden Effekt haben. Die Variation dieser Stauchparameter führt aber, wie entsprechende Simulationen zeigen, nur zu einer Änderung der Gesamtenergie pro Atom in der Größenordnung von 1 eV und ist somit nicht in der Lage, die notwendigen Energieabsenkungen auf der Skala von 10 eV oder mehr zu erreichen.

Ein Ausweg aus diesem Dilemma, der in [65] begonnen und in [64] fortgesetzt wurde, soll im nächsten Kapitel vorgestellt werden.

5.5.3 Confinementparameter

Ein einfaches Mittel, die Lokalisierung der Elektronen auf die dünne Schicht als Ganzes zu verbessern, besteht darin, den bisherigen Ansatz der Wellenfunktion um einen zusätzlichen Faktor $\exp[-v_{cf}(z)]$ zu erweitern.

Dazu wird im Jastrowfaktor der folgende Confinementfaktor hinzugefügt

$$\Psi_J(\{\vec{r}_{ij}, \sigma_{ij}\}, \{z_i\}) = \exp \left[- \sum_{i < j} u(\vec{r}_{ij}, \sigma_{ij}) - \sum_i v_{cf}(z_i) \right] \quad (5.30)$$

mit

$$v_{cf}(z) = \epsilon \frac{1}{2} V_{cf} \left[\tanh\{S_{cf}(z - z_\epsilon + \epsilon L_{cf})\} + \epsilon \right]. \quad (5.31)$$

$\epsilon = \pm 1$ gibt an, ob sich das Elektron in der oberen oder unteren Hälfte der dünnen Schicht befindet; z_ϵ bezeichnet die z -Koordinate der jeweils äußersten oberen bzw. unteren Kernschicht. An Variationsparametern kommen V_{cf} , S_{cf} und L_{cf} neu hinzu, die die Höhe, Steilheit und Breite von v_{cf} beeinflussen. Die Lokalisierung nimmt mit steigenden Werten von V_{cf} und L_{cf} und fallenden Werten von S_{cf} zu.

Auch wenn der Ansatz 5.31 ist in der Mitte der dünnen Schicht zwar stetig, nicht aber differenzierbar ist, so eignet er sich doch als Ausgangspunkt, den Effekt eines Confinementfaktors zu analysieren. Sollte sich dieses Konzept bewähren, lohnt es sich, weitere Verbesserungen vorzunehmen. Erste, vorläufige Untersuchungen [68] zeigen, dass sich keine wesentlichen Änderungen im optimalen Verlauf des Confinementfaktors ergeben.

Auch wenn diese drei Parameter im Grunde linear unabhängig sind, so stellt sich im Zuge der Optimierung heraus, dass im Bereich der minimalen Energie die Information eines der Parameter, jedenfalls im Rahmen der erzielbaren statistischen Genauigkeit, redundant ist [18]. Deswegen reicht es aus, einen der

Parameter auf einen festen Wert aus der näheren Umgebung des vermuteten Optimums zu setzen. Zu diesem Zweck wird

$$L_{cf} = 3.0 \text{ a.u.} \quad (5.32)$$

gesetzt.

Um die Qualität des Ansatzes 5.31 zu testen, werden QMC-Rechnungen mit unterschiedlicher Systemgröße und jeweils unterschiedlicher Kerngeometrie (ideal/Duke) durchgeführt. Für (2,2,8)-Systeme mit 256 Elektronen wird eine Lauflänge von 2500 Schritten pro Elektron gewählt, für (2,2,12)-Systeme mit 384 Elektronen eine Lauflänge von 1444, die schon an die Grenze der zur Verfügung stehenden Rechenzeit pro individuellem QMC-Lauf von 8 bis 12 h stößt.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Abbildungen 7 bis 11 in Form von zweidimensionalen Energieflächen dargestellt, in der die Gesamtenergie pro Atom gegen die Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} aufgetragen ist. Trotz des statistischen Rauschens ist jeweils deutlich ein Minimum zu erkennen, dessen zugehörige xy -Koordinaten gerade der jeweils optimalen Wellenfunktion entsprechen.

Die genaue statistische Auswertung erfolgt mit einem Ausgleichsverfahren samt Fehlerfortpflanzung. Der dabei erzielte Wert für die Gesamtenergie wird mit \tilde{E} bezeichnet, der durch wiederholtes Sampling des Minimums als gewichteter Mittelwert erzielte Wert mit \bar{E} . Diese Ergebnisse mit einem Vergleich der vier untersuchten Systeme sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zum Vergleich sind auch die experimentellen und theoretischen Referenzenergien des Atom und Volumens angegeben. Die experimentellen Werte und die QMC-Werte zum Atom und zum 3D-Volumen sind [3] entnommen. Der QMC-Wert zum 2D-Volumen ist das Ergebnis einer schichtenaufgelösten Berechnung des Volumens gleicher Elektronenzahl mit dem vorliegenden Programm als (2,2,8)-System.

Die optimalen Werte der Confinementparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt. Bei den größeren Systemen stellt sich das Optimum bei Parameterwerten ein, die einer zunehmenden Lokalisierung im Confinementterm entsprechen. Vergleicht man die beiden Geometrien miteinander, so fällt auf, dass der optimale Wert für S_{cf} praktisch übereinstimmt, während in V_{cf} signifikante Unterschiede auftreten, die einer leicht stärker lokalisierenden Wirkung entsprechen. Dies ließe sich damit erklären, dass im Duke-Modell die äußersten Arsenatome im Vergleich zur idealen Geometrie leicht nach außen relaxieren.

Die wesentlich tieferen Gesamtenergien gehen einher mit einer deutlich stärkeren Lokalisierung der Elektronen, wie aus dem Vergleich der z -aufgelösten Elektrodichte eines (2,2,8)-Systems ohne und mit Confinementfaktor in Abb. 12 hervorgeht.

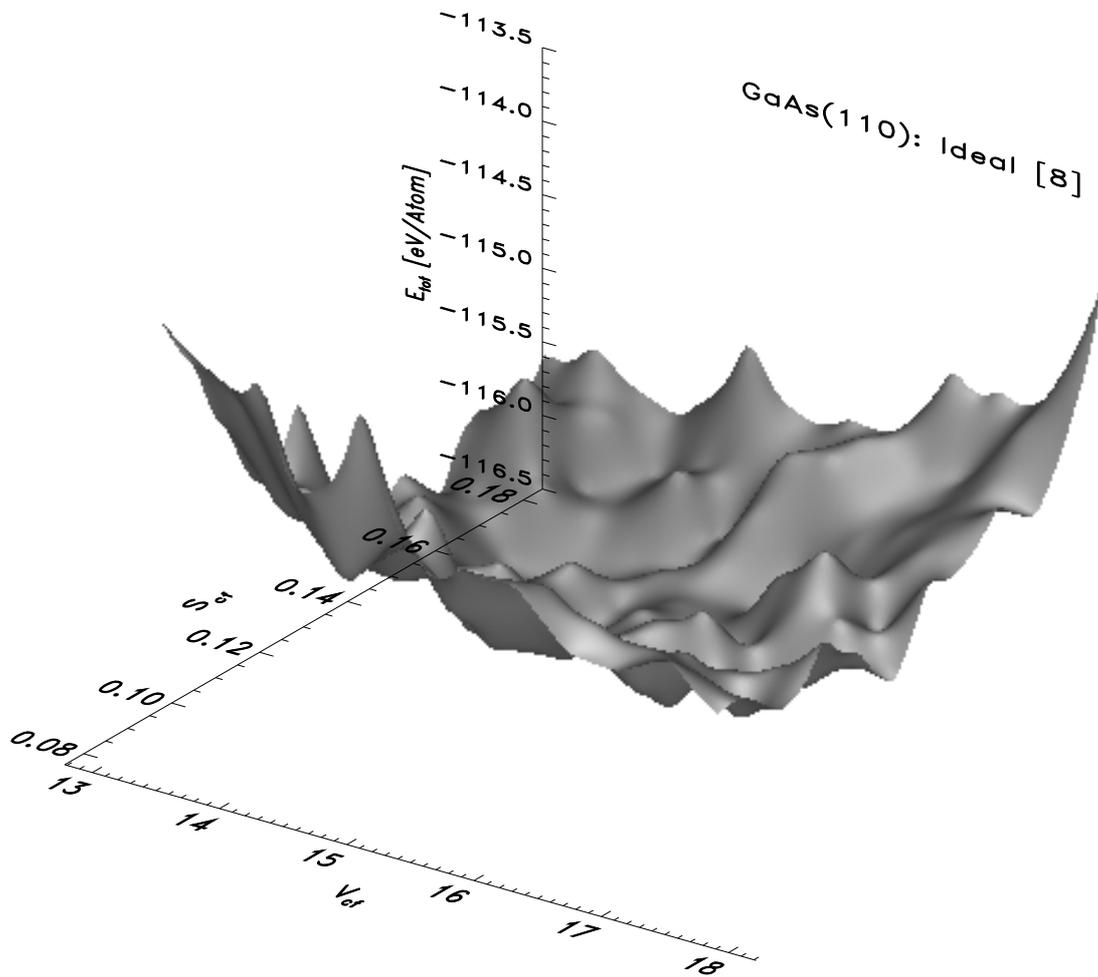


Abbildung 7: Gesamtenergie in eV/Atom der idealen (110)-Oberfläche von GaAs in Abhängigkeit der Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} für das System (2,2,8) (nichtlokales Pseudopotential). Die dargestellte Fläche ist per Interpolation aus einem Raster von 144 Einzelenergien entstanden. Trotz des statistischen Rauschens zeigt sich im Inneren des Parameterbereiches ein Minimum, dessen genaue Position mit einem Ausgleichsverfahren bestimmt wird.

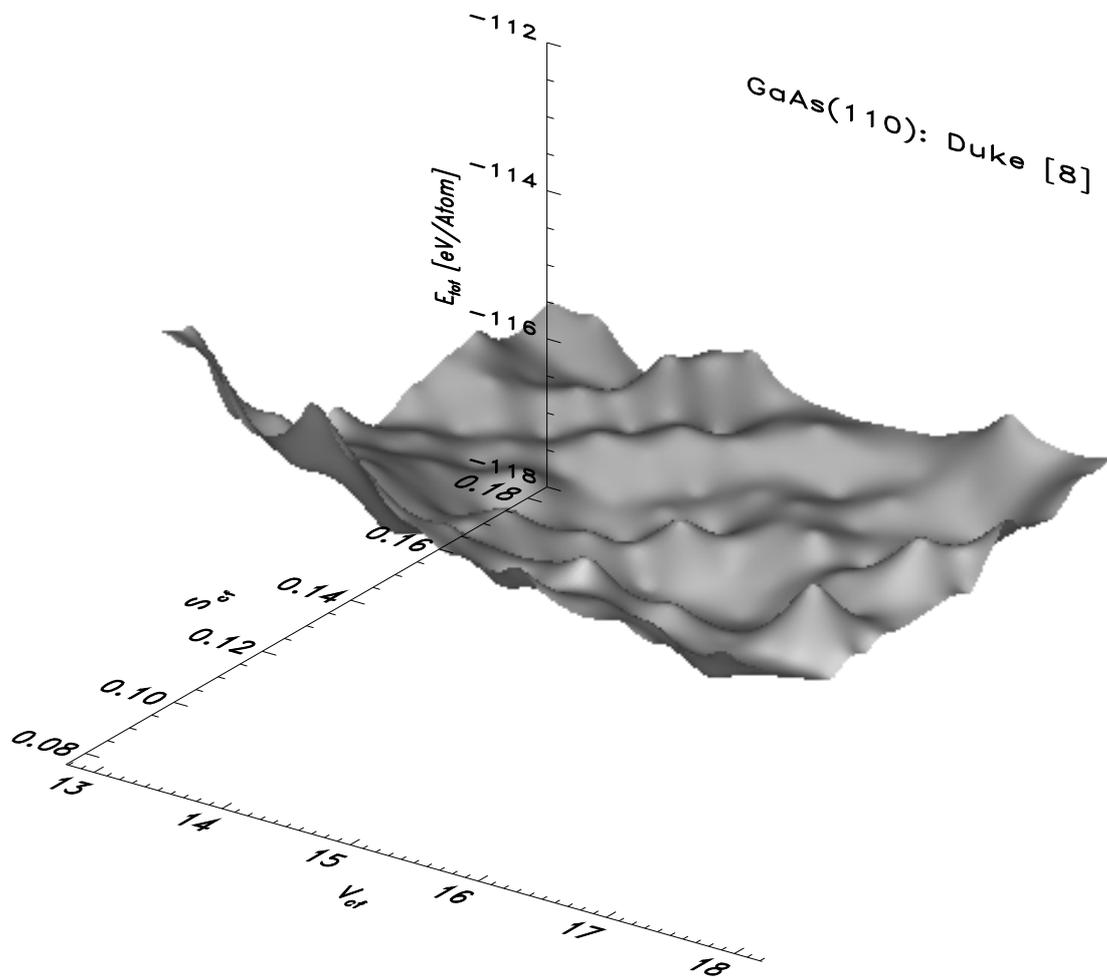


Abbildung 8: Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit der Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} für das System (2,2,8) (nichtlokales Pseudopotential). Der Ausschnitt im Parameterraum ist gleich dem für die ideale Oberfläche in Abb. 7 gewählt worden. Das Minimum ist im Vergleich zur idealen Oberfläche etwas zum Rand verschoben.

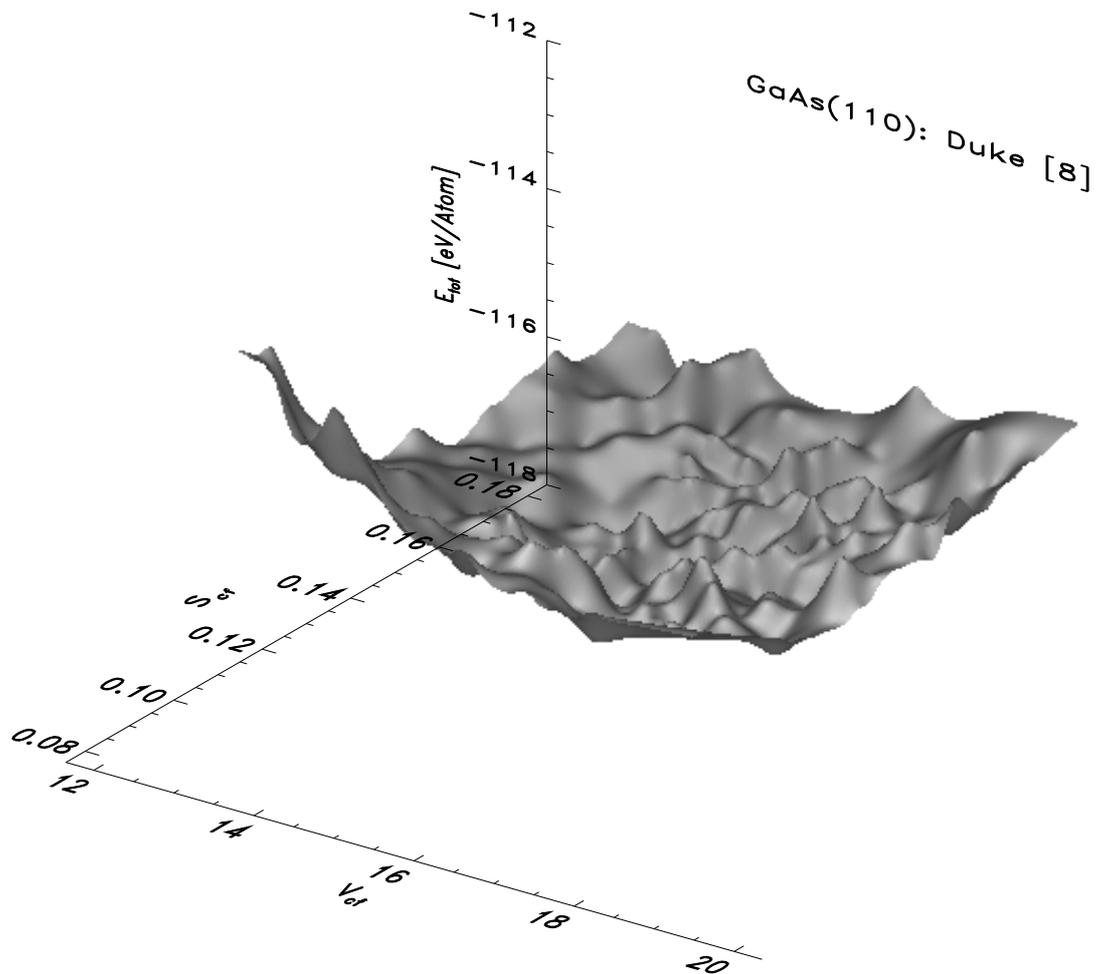


Abbildung 9: Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit der Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} für das System (2,2,8) (nichtlokales Pseudopotential). Der Ausschnitt im Parameterraum ist gegenüber Abb. 8 etwas erweitert worden, um das Minimum besser einzuschließen.

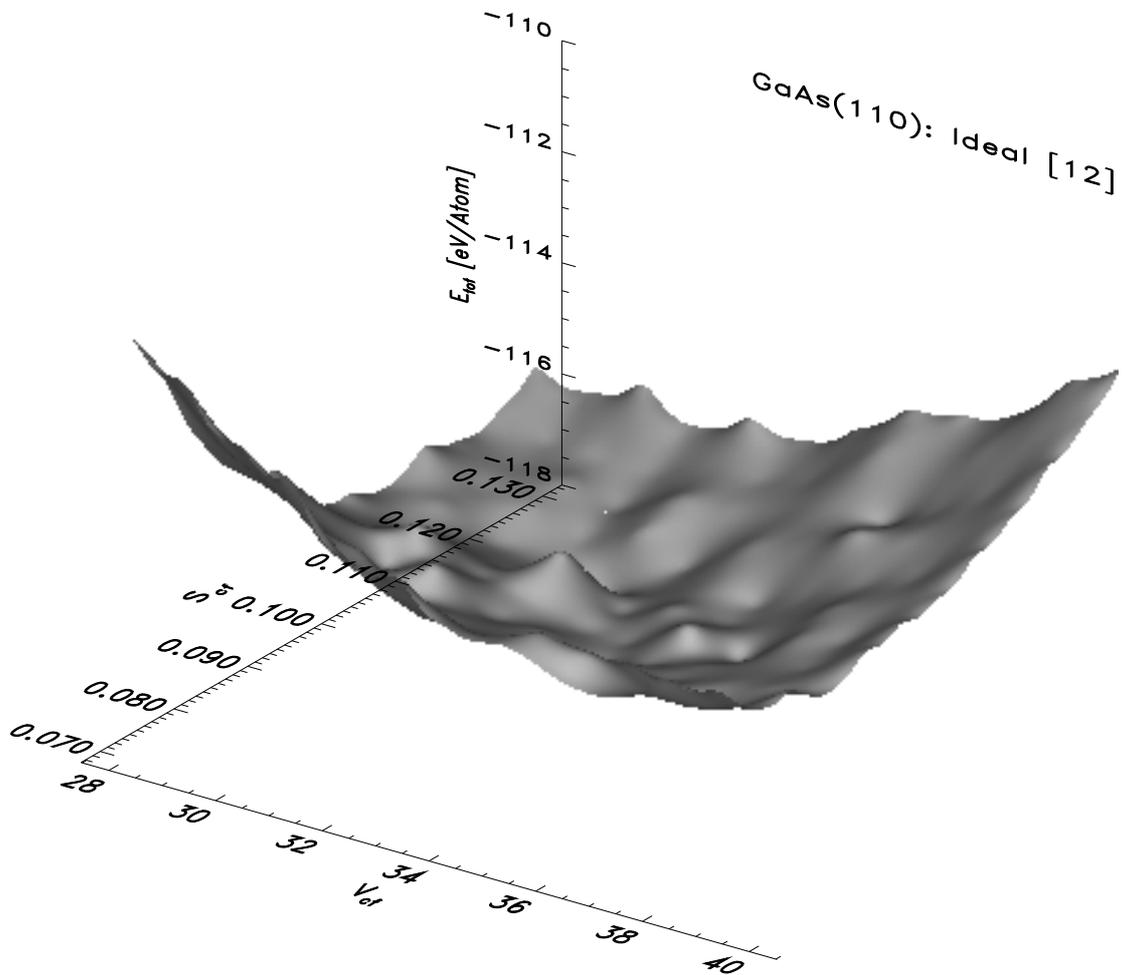


Abbildung 10: Gesamtenergie in eV/Atom der idealen (110)-Oberfläche von GaAs in Abhängigkeit der Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} für das System (2,2,12) (nichtlokales Pseudopotential). Die Lage des Minimums ist hier im Vergleich zum kleineren System mit 8 Schichten in Abb. 7 zu Parameterwerten verschoben, die einer stärkeren Lokalisierung entsprechen.

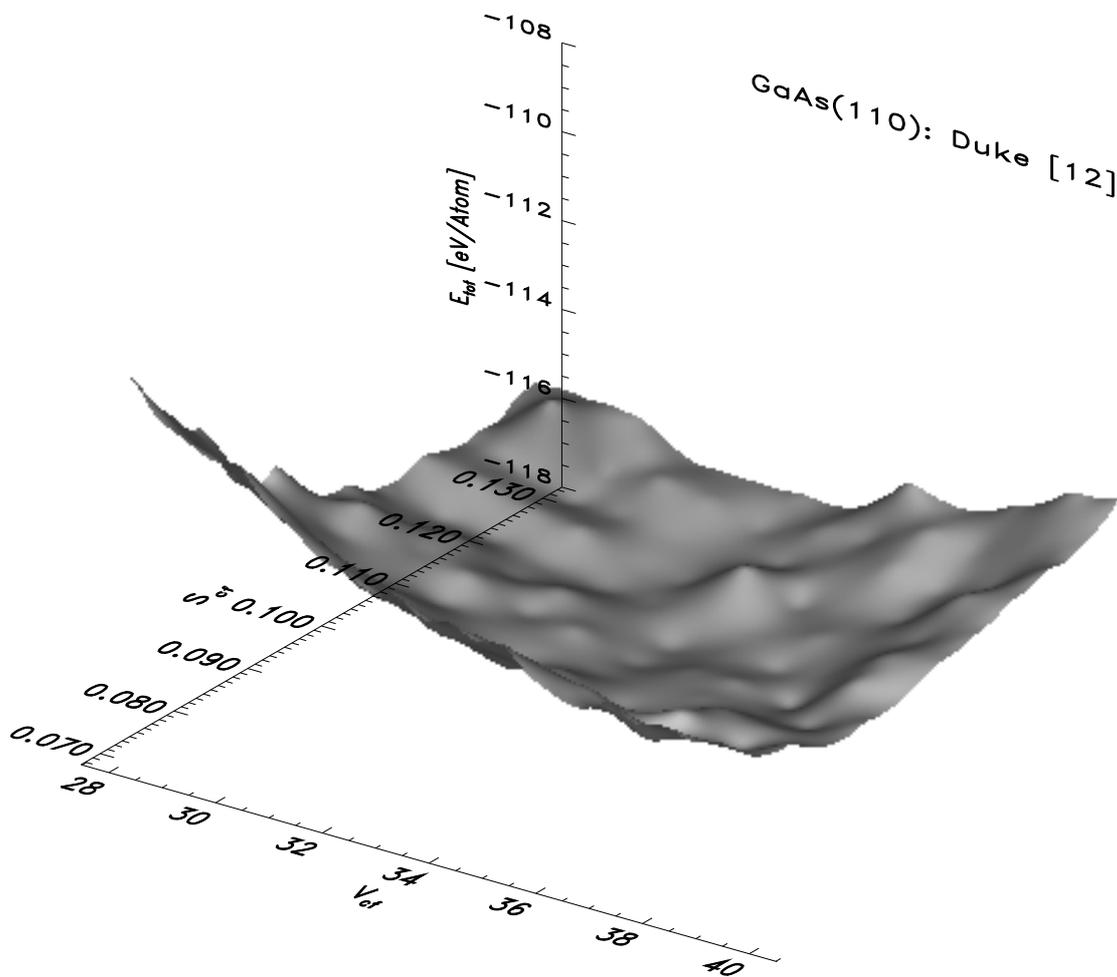


Abbildung 11: Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit der Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} für das System (2,2,12) (nichtlokales Pseudopotential). Der Ausschnitt im Parameterraum ist gleich dem für die ideale Oberfläche (s. Abb. 10) gewählt worden.

Methode	System	N_z	\tilde{E} [eV/Atom]	\bar{E} [eV/Atom]
Exp.	Atom			-113.387
QMC	Atom			-114.067
QMC	Ideal(110)	8	-115.940 ± 0.998	-115.965 ± 0.028
QMC	Duke(110)	8	-116.022 ± 0.982	-116.003 ± 0.030
QMC	Ideal(110)	12	-116.258 ± 1.331	-116.238 ± 0.031
QMC	Duke(110)	12	-116.265 ± 1.537	-116.258 ± 0.027
QMC	2D-Volumen			-116.505 ± 0.021
QMC	3D-Volumen			-116.52 ± 0.04
Exp.	Volumen			-116.715

Tabelle 1: Vergleich der Gesamtenergien in eV/Atom von GaAs(110) in idealer und Duke-Geometrie für Systeme (2,2,8) und (2,2,12) unter Optimierung der Confinementparameter V_{cf} und S_{cf} (nichtlokales Pseudopotential). \tilde{E}_{cf} ist der im Rahmen einer Ausgleichsrechnung erzielte Wert für die minimale Gesamtenergie, \bar{E}_{cf} der Wert von wiederholten QMC-Rechnungen zum optimalen Wert der Parameter. Trotz der relativ großen Fehlergrenzen und leichter Abweichungen zwischen \tilde{E} und \bar{E} sind folgende Kriterien erfüllt: Alle Werte liegen zwischen den Referenzwerten von Atom und Volumen; bei beiden Kerngeometrien hat das größere System eine tiefere Gesamtenergie; für beide Systemgrößen ist die Duke-Oberfläche energetisch günstiger als die ideale Oberfläche. Die experimentellen und theoretischen Referenzenergien werden im Haupttext näher erläutert.

Geometrie	System	(V_{cf}, S_{cf}, L_{cf})
Ideal(110)	(2,2,8)	$(14.73 \pm 0.25, 0.142 \pm 0.006, 3.0)$
Duke(110)	(2,2,8)	$(16.08 \pm 0.19, 0.141 \pm 0.005, 3.0)$
Ideal(110)	(2,2,12)	$(32.16 \pm 0.32, 0.104 \pm 0.001, 3.0)$
Duke(110)	(2,2,12)	$(33.97 \pm 0.32, 0.104 \pm 0.002, 3.0)$

Tabelle 2: Optimale Werte für die Confinementparameter V_{cf}, S_{cf}, L_{cf} von GaAs(110) in idealer und Duke-Geometrie für Systeme (2,2,8) und (2,2,12) (nichtlokales Pseudopotential).

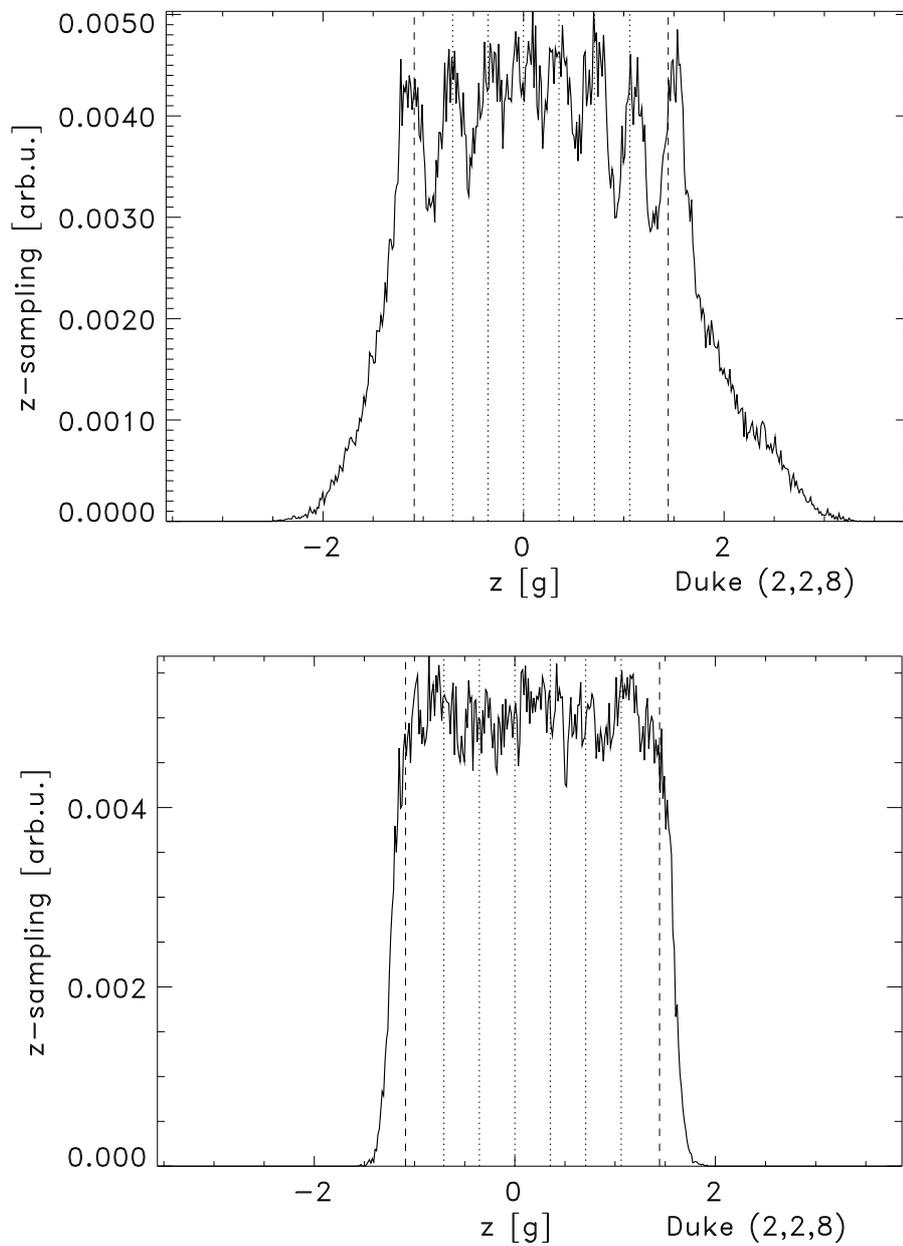


Abbildung 12: z -aufgelöste Elektronendichte von GaAs(110) im Duke-Modell ohne (oben) und mit (unten) optimalem Confinementfaktor an der Wellenfunktion (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential). Die Lokalisierung der Elektronendichte auf die dünne Schicht ändert sich bei Einschalten des Confinementfactors enorm.

5.5.4 Orbitalparameter

Während die Optimierung des Confinementfaktors im Grunde eine Optimierung auf einer recht groben Skala ist, soll in diesem Kapitel der Variationspielraum in der Wellenfunktion so erweitert werden, dass die Einteilchenorbitale in der Slater-Determinante oberflächenspezifisch modifiziert werden können.

Um die Signifikanz der Methode zu testen, wird das schon kurz in Kapitel 5.5.1 erwähnte Dangling bond - Orbital

$$\phi_{\alpha\mu}^{\text{DB}}(\vec{r}) = \gamma_s^{\text{As}} \phi_s^{\text{As}}([\vec{r} - \vec{R}_\alpha^{\text{As}}]/\zeta_s^{\text{DB}}) + \gamma_p^{\text{DB}} \sum_i \tau_\mu^i(\vartheta^{\text{DB}}) \phi_{p_i}^{\text{As}}([\vec{r} - \vec{R}_\alpha^{\text{As}}]/\zeta_p^{\text{DB}}). \quad (5.33)$$

mit neuen Variationsparametern ζ_s^{DB} , ζ_p^{DB} , γ_p^{DB} und ϑ^{DB} versehen⁴. ζ_s und ζ_p erlauben eine Stauchung der s - bzw. p -Orbitale, deren relatives Gewicht gegenüber dem Volumen mit γ_p variiert werden kann. $\gamma_p = 1$ entspricht somit einem Verhältnis wie im Volumen mit einem erhöhten s -Anteil am Arsen ($\gamma_s^{\text{As}} = 3.0$). Auch die Ausrichtung des Dangling bond - Orbitals in Richtung Vakuum ist von vornherein nicht eindeutig festgelegt. Zwar ist der Azimutalwinkel φ durch Symmetrie festgelegt [64], nicht aber der Polarwinkel ϑ , den das Dangling bond - Orbital mit der Oberflächennormalen einschließt.

Die sukzessive Optimierung dieser Einteilchenparameter soll im Folgenden am Beispiel der Duke-Oberfläche mit 8 Schichten, also für ein (2,2,8)-System, durchgeführt werden. Wie sich herausstellen wird, gestaltet sich die Suche nach dem Optimum hier deutlich schwieriger. Die Werte für die Confinementparameter werden dabei auf feste Werte eingefroren. Der Ausgangswert für die Gesamtenergie ist somit $\bar{E}_{cf} = -116,003 \pm 0,030$ eV/Atom, vgl. Tabelle 1 in Kapitel 5.5.3.

Zuerst werden die Stauchparameter $\zeta_{s,p}$ variiert, wobei γ_p pro QMC-Lauf auf verschiedene, aber jeweils feste Werte gesetzt wird. Da die variierten Parameter nur einen kleinen Teil aller Zustände beeinflussen, ist es erheblich schwieriger, eine ausreichende statistische Auflösung zu erreichen. Aus diesem Grunde ist der untersuchte Parameterbereich mit $(\zeta_s, \zeta_p, \gamma_p) \in [0.7; 1.3] \times [0.7; 1.7] \times [\frac{1}{3}; 3.0]$ relativ groß gewählt worden.

In der Abbildung 13 sind einige dieser Ergebnisse dargestellt für Werte von $\gamma_p = \{\frac{1}{3}, 1.0, 3.0\}$. Die Skala, auf der sich die Gesamtenergie ändert, liegt im eV-Bereich. Die statistischen Schwankungen sind erheblich. Trotzdem ist jeweils, mehr oder weniger deutlich, ein Minimum zu erkennen. Vergleicht man die drei Energielandschaften miteinander, so macht sich der Einfluss des Parameters γ_p bemerkbar: Mit steigendem γ_p nimmt die Abhängigkeit der Energie von ζ_p zu, da das Gewicht des p -Anteils gegenüber dem s -Anteil zunimmt.

Die Optimierung in diesem dreidimensionalen Variationsraum $(\zeta_s, \zeta_p, \gamma_p)$ erfolgt durch Akkumulation aller Datenpunkte der zweidimensionalen Energieflächen

⁴Da nur diese neuen Oberflächenparameter variiert werden und somit eine Verwechslung mit den Volumenparametern auszuschließen ist, wird der Index DB im Folgenden weggelassen.

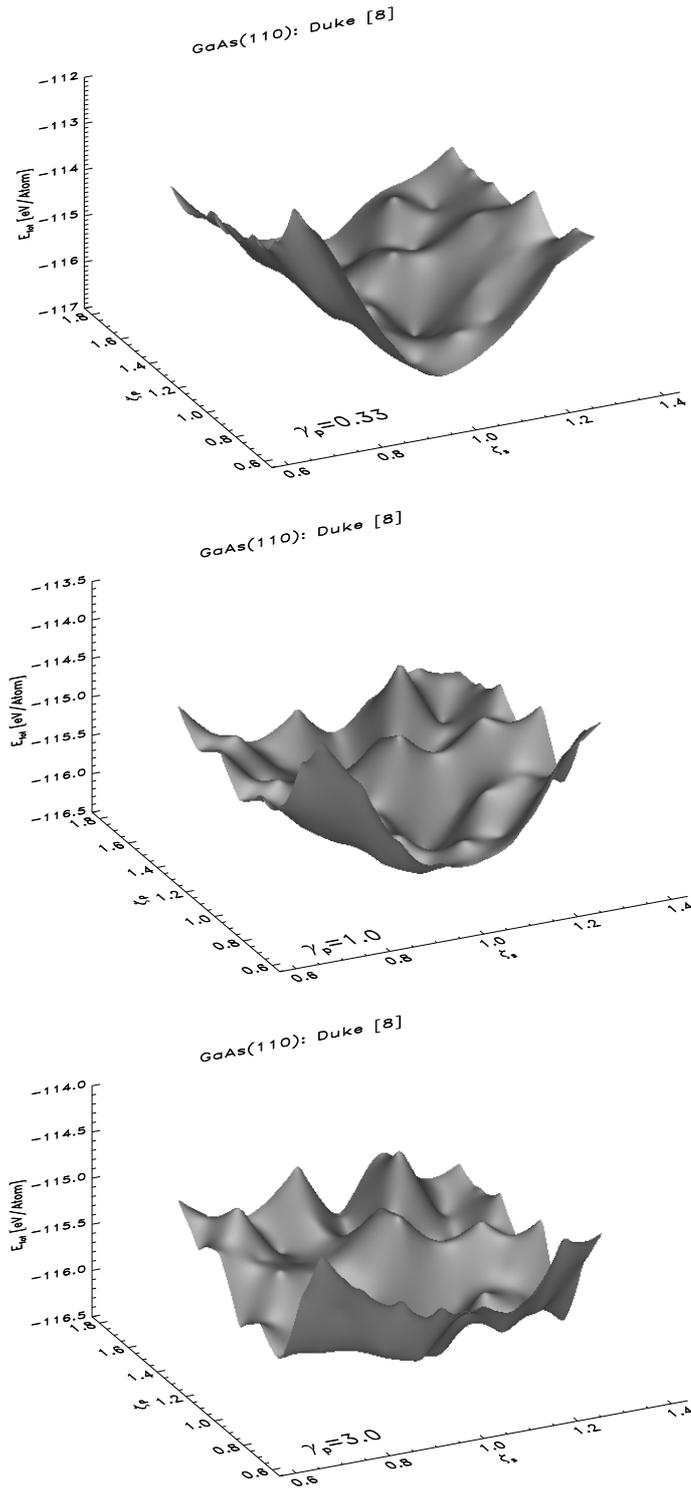


Abbildung 13: Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit der Stauchparameter ζ_s und ζ_p für einen jeweils festen Wert $\{\frac{1}{3}; 1.0; 3.0\}$ [oben; Mitte; unten] des sp -Hybridparameters γ_p (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential). Deutlich ist mit steigendem γ_p die zunehmende Abhängigkeit der Gesamtenergie von ζ_p zu erkennen.

für insgesamt 11 verschiedene Werte von γ_p aus dem o. a. Intervall. Das Ergebnis des Ausgleichsverfahrens liefert als vorläufiges Optimum

$$(\zeta_s, \zeta_p, \gamma_p) = (0.99 \pm 0.02, 1.21 \pm 0.08, 2.09 \pm 0.48) \quad (5.34)$$

mit einer gefitteten Energie von

$$\tilde{E}_{orb}^{3d} = -116,013 \pm 0,363 \text{ eV/Atom} \quad (5.35)$$

und einem durch wiederholte QMC-Läufe erzielten Wert von

$$\bar{E}_{orb}^{3d} = -115,815 \pm 0,024 \text{ eV/Atom.} \quad (5.36)$$

Dieser Wert liegt signifikant über dem Ausgangswert von $\bar{E}_{cf} = -116,003 \pm 0,030 \text{ eV/Atom}$, ist also höher als vor der Optimierung.

Eine mögliche Erklärung für diesen Widerspruch liegt darin, dass der gewählte Ausschnitt im Parameterraum zu groß für eine rein quadratische Abhängigkeit der Gesamtenergie ist. Außerdem deutet die große Fehlerschranke in γ_p darauf hin, dass dieser Parameter nur wenig signifikant ist. Um diese Hypothesen zu untersuchen, werden weitere QMC-Läufe durchgeführt.

Zum Einen wird ein eindimensionaler Scan bzgl. γ_p im Bereich $[\frac{1}{3}; 5]$ vorgenommen, wobei die Stauchparameter auf ihre bisherigen optimalen Werte $(\zeta_s, \zeta_p) = (0.99, 1.21)$ eingefroren werden. Das erstaunliche Ergebnis ist, dass sich im Rahmen des statistischen Rauschens keine signifikante Abhängigkeit der Gesamtenergie von γ_p zeigt.

Dies scheint im Widerspruch zum Resultat der dreidimensionalen Scans zu stehen. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich mit γ_p zwar die Energieflächen insgesamt ändern und es damit auch in die Ausgleichsrechnung eingeht, wie ja auch aus Abbildung 13 hervorgeht. Lage und Wert des Minimums scheinen jedoch kaum von γ_p abzuhängen. Dies bestätigt sich, wenn man für die 11 bisher durchgeführten, zweidimensionalen Scans zu festem γ_p jeweils eine eigene Ausgleichsrechnung durchführt. Deren Ergebnisse lassen sich so zusammenfassen: Die jeweiligen optimalen Werte für ζ_s liegen im Bereich $[0.96; 1.0]$, die für ζ_p im Bereich $[1.19; 1.55]$. Die minimalen gefitteten Energien $\tilde{E}(\gamma_p)$ liegen zwischen $(-116,074 \pm 1,251) \text{ eV/Atom}$ (für $\gamma_p = \frac{1}{3}$) und $(-115,822 \pm 0.729) \text{ eV/Atom}$ (für $\gamma_p = 3.0$). Von allen 11 $\tilde{E}(\gamma_p)$ Werten liegt nur $\tilde{E}(\gamma_p = \frac{1}{3}) = (-116,074 \pm 1,251) \text{ eV/Atom}$ tiefer als die Ausgangsenergie $\bar{E}_{cf} = (-116,003 \pm 0,030) \text{ eV/Atom}$, allerdings ist die ζ_p -Abhängigkeit kaum noch signifikant, was zu einer sehr hohen Fehlergrenze in der Energie führt.

Eine Möglichkeit, diese dreidimensionale Optimierung weiterzuführen, wäre, zu jedem dieser 11 Minima in jeweils parallelen QMC-Läufe die zugehörigen wesentlich genaueren Werte \bar{E} bestimmen. Allerdings ist der damit verbundene Rechenzeitaufwand erheblich. Ausserdem gibt es noch einen weitere, mögliche Erklärung für den unerwarteten Ausgang der dreidimensionalen Optimierung, die vorher diskutiert werden soll.

Um zu überprüfen, ob der gewählte Ausschnitt im Parameterbereich bzgl. der Stauchparameter eventuell schon über die Grenzen einer quadratischen Abhängigkeit hinausgeht, wird einer der zweidimensionalen Scans mit kleineren (ζ_s, ζ_p)-Bereichen wiederholt. Der noch festzulegende Wert von γ_p wird auf den Ausgangswert von $\gamma_p = 1.0$ wie bei der Bestimmung von \bar{E}_{cf} gesetzt, um einen eventuellen Unterschied zwischen der resultierenden minimalen Energie und \bar{E}_{cf} allein auf Effekte durch die Kontraktionsparameter zurückführen zu können. Für eine erste Wahl der neuen Intervallgrenzen werden die Fehlergrenzen aus der vorherigen zweidimensionalen Ausgleichsrechnung zu $\gamma_p = 1$ als Anhaltspunkt verwendet, was zu einem Bereich von $[0.95; 1.04] \times [1.03; 1.51]$ führt. Im Nachhinein hat sich dies als zu klein herausgestellt, da das Ausgleichsverfahren keine positiv definite quadratische Form liefert. Der Grund dafür liegt darin, dass die statistischen Schwankungen verglichen mit der Skala der Energieänderung größer sind als zuvor. Um die Skala der Energieänderung etwas zu erhöhen, werden Rechnungen für den etwas größeren Bereich $[0.9; 1.1] \times [0.9; 1.61]$ durchgeführt. Die akkumulierten Einzelenergien dieser beiden Rechnungen sind in Abbildung 14 dargestellt.

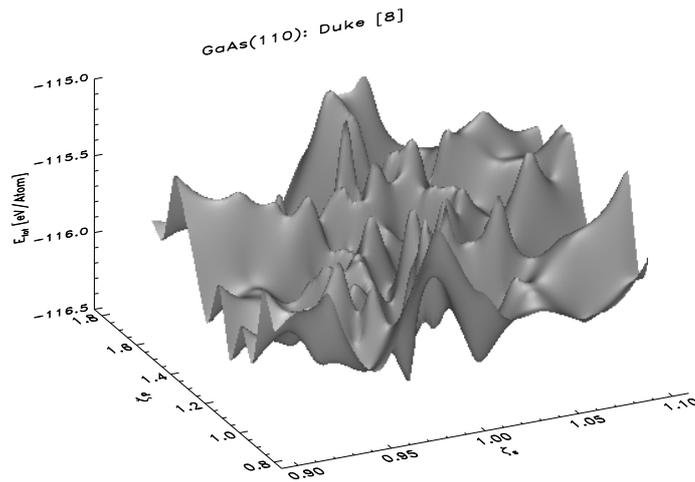


Abbildung 14: Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit der Stauchparameter ζ_s und ζ_p ($\gamma_p = 1.0$, System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential). Das statistische Rauschen ist erheblich, da der Ausschnitt im Parameterraum kleiner als in Abb. 13 ist.

Wie aus der Graphik hervorgeht, ist der gewünschte Effekt eingetreten, dass die Ränder der Energielandschaft weniger steil sind. Dies führt u. a. zu einer kleineren Skala an der Energieachse. Dieser Vorteil wird allerdings erkaufte mit einem jedenfalls optisch deutlich erschwerten Lokalisierung eines Minimums. Das statistische Rauschen ist immer noch erheblich, allerdings liefert die Ausgleichsrechnung ein konvergentes Ergebnis. Um dessen Aussagekraft zu erhöhen, wird für die optimalen Parameterwerte wieder das zugehörige \bar{E} bestimmt. Ins-

gesamt lautet das Ergebnis

$$\tilde{E}_{orb}^{2d} = -115,946 \pm 1,664 \text{ eV/Atom} \quad \text{bei} \quad (5.37)$$

$$(\zeta_s, \zeta_p, \gamma_p) = (0.97 \pm 0.11, 1.07 \pm 0.52, 1.0), \quad (5.38)$$

$$\bar{E}_{orb}^{2d} = -116.033 \pm 0,033 \text{ eV/Atom}. \quad (5.39)$$

Immerhin liegt der statistisch aussagekräftigere Wert \bar{E}_{orb}^{2d} tatsächlich etwas tiefer als \bar{E}_{cf} . Allerdings ist die Energieabsenkung von 30 meV durch Variation der Kontraktionsparameter statistisch kaum signifikant. Vergleicht man die optimalen Werte der Variationsparameter mit denen des Volumens [3], $(\zeta_s^{As}, \zeta_p^{As}) = (0.98, 0.91)$, so stimmt die leichte Kontraktion des s -Anteils in beiden Fällen überein, während die leichte Streckung des p -Anteils gerade entgegengesetzt zum Volumen ist.

Auch wenn die Optimierung von γ_p eigentlich noch aussteht und interessante Aussagen zur Isotropie bzw. Anisotropie des Dangling bond - Zustandes verspricht, so scheint der Einfluss auf die Gesamtenergie doch gering zu sein. Zudem mögen erst weitere technische Verbesserungen im Ausgleichsverfahren von Vorteil sein. Um die Optimierung robuster zu machen, scheint der Ansatz für die Gesamtenergie als quadratische Form in den Variationsparametern um kubische Terme erweitert werden zu müssen. Gegenwärtig steht dies nur für den eindimensionalen Fall zur Verfügung. Aus diesem Grunde soll auf eine weitere Optimierung von γ_p oder gar eine simultane Optimierung aller drei bisher untersuchten Orbitalparameter verzichtet werden.

Stattdessen wird die zur Verfügung stehende Rechenzeit dafür genutzt, den Dangling bond - Winkel ϑ zu variieren. Dies soll vor allem als Illustration dienen, inwieweit auch dieser sehr oberflächenspezifische Variationsparameter im gegenwärtigen Status der Methode optimiert werden kann, und bildet den vorläufigen Abschluss der Analyse der Orbitalparameter.

Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abbildung 15 aufgetragen. Die Signifikanz der Gesamtenergie ist vor allem für kleine Werte von ϑ , in der Nähe der Oberflächennormalen, nur schwach ausgeprägt. Erst bei großen Winkeln, wo das Dangling bond - Orbital in die Ebene der Oberfläche eintaucht, wird die Abhängigkeit stärker.

Analog zu oben werden eine (quadratische) Ausgleichsrechnung und eine Verbesserung der Statistik im Optimum durchgeführt mit dem Ergebnis

$$\tilde{E}_{orb}^{1d} = -116,053 \pm 0,045 \text{ eV/Atom} \quad \text{bei} \quad (5.40)$$

$$\vartheta = (29,45 \pm 7,41)^\circ, \quad (5.41)$$

$$\bar{E}_{orb}^{1d} = -116.013 \pm 0,028 \text{ eV/Atom}. \quad (5.42)$$

Die hier erzielten Werte für die optimalen Variationsparameter werden in Kapitel 5.6 für weitergehende Untersuchungen verwendet. Um einen möglichen systematischen Fehler durch Vernachlässigung kubischer Terme auszuschließen, wird für das Ergebnis $\vartheta' = 36.0^\circ$ einer Ausgleichsrechnung mit kubischen

Termen wiederum ein statistisch genauer Wert bestimmt mit dem Ergebnis $\bar{E}_{orb}^{1d}(\vartheta') = -115,988 \pm 0,030$ eV/Atom. Die Beschränkung auf quadratische Terme ist somit gerechtfertigt.

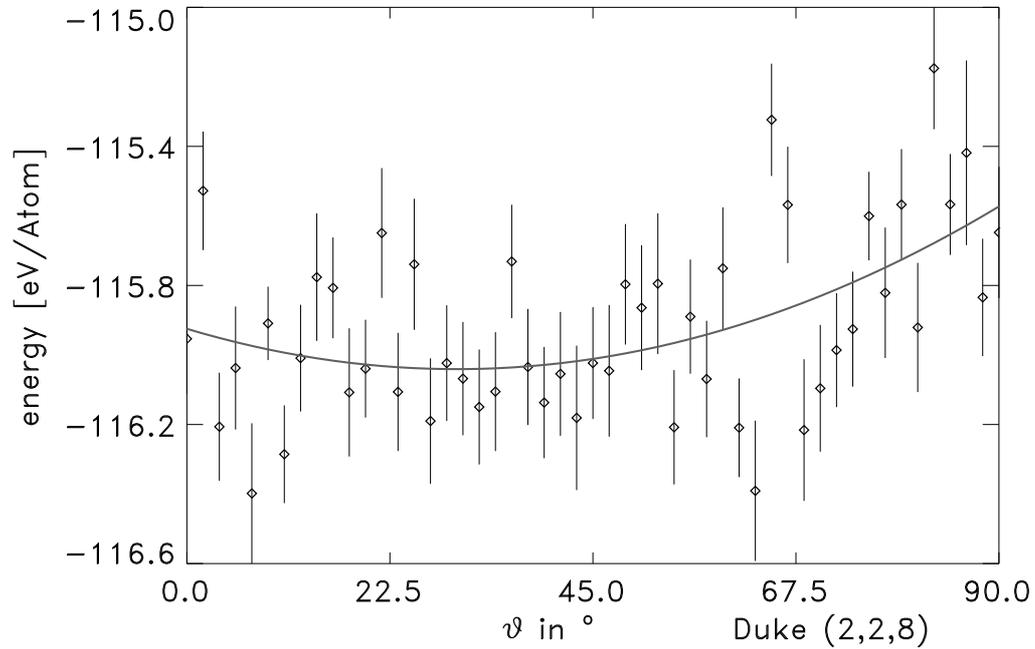


Abbildung 15: Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit des Dangling bond - Winkels ϑ (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential). Die durchgezogene Linie stellt eine quadratische Ausgleichskurve dar.

5.6 Stabilität und Oberflächenenergie von GaAs(110) im Duke-Modell

In ersten Teil dieses Kapitels soll untersucht werden, ob die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte VMC-Methode für Festkörperoberflächen schon in der Lage ist, das Duke-Modell als realistisches und energetisches stabiles Modell von GaAs(110) zu bestätigen. Als Ausblick darauf, wie eine weitergehende quantitative Auswertung der QMC-Daten vorgenommen werden kann, wird mit Hilfe weiterer VMC-Rechnungen ein erster Versuch unternommen, die Oberflächenenergie dieses Rekonstruktionsmodells zu bestimmen.

Damit sich ein Oberflächenmodell als energetisch stabil erweist, sollte seine Gesamtenergie tiefer als die der idealen Oberfläche sein. Zudem sollte die Gesamtenergie pro Atom unter der des Atoms liegen, da sonst überhaupt kein bindender Zustand vorliegen und die Oberfläche schließlich verdampfen würde.

Zur Untersuchung des ersten Kriteriums ist eine vollständige Optimierung aller Variationsparameter für beide Systeme notwendig. Der Aufwand an Rechenzeit wird aufgrund der bisherigen Erfahrungen zu 48000 CPU-Stunden auf einer CRAY T3E geschätzt und kann im Prinzip mit dem zur Verfügung stehenden Kontingent bewältigt werden. Um für die anderen Schwerpunkte der Arbeit aber auch noch genügend Rechenzeit zur Verfügung zu haben, wird auf diesen erheblichen Aufwand verzichtet. Stattdessen soll es hier bei der Feststellung belassen werden, dass jedenfalls im Rahmen der Variation der Confinementparameter die Duke-Oberfläche für beide untersuchten Systemgrößen energetisch stabiler als die ideale Oberfläche ist, vgl. Tabelle 1. Da die Energiedifferenzen sich allerdings im Bereich der statistischen Auflösung bewegen, ist dies als vorläufiges Resultat anzusehen.

Was das zweite obige Kriterium betrifft, so ist schon die Optimierung der Confinementparameter in Kapitel 5.5.3 ausreichend, um die Gesamtenergien für Systeme mit 8 und 12 Atomlagen deutlich unter die atomare Energie zu drücken, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Auf die Optimierung weiterer Variationsparameter, die den Abstand zum Atom nur noch vergrößern könnte, kann somit verzichtet werden.

Mit den gemachten Einschränkungen können die vorliegenden VMC-Rechnungen das Duke-Modell somit als realistisches und stabiles Rekonstruktionsmodell der (110)-Oberfläche von GaAs bestätigen.

Oberflächenenergie

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie E_s (s. Kap. 5.2) aus einem gegebenen Satz von Gesamtenergien von Oberflächensystemen gibt es mehrere Ansätze [69]. Um den Bezug zu den in dieser Arbeit verwendeten Einheiten (Gesamtenergie pro Atom) und Größen (N_x, N_y, N_z) herzustellen, sind zuerst einige Notationen festzulegen: Sei $N_\tau \equiv 2$ die (feste) Anzahl der Atome pro Einheitszelle,

$N_{xy} \equiv N_x N_y$ die (feste) Anzahl der Einheitszellen pro Atomlage und $n \equiv N_z$ die (variable) Anzahl der Atomlagen in der dünnen Schicht. Die Gesamtenergie $E^g(n)$ der dünnen Schicht ergibt aus der Gesamtenergie pro Atom, E_n , einfach als

$$E^g(n) = N_\tau N_{xy} n \cdot E_n. \quad (5.43)$$

Analog sei für ein Volumensystem mit gleich vielen Atomen $E_b^g(n)$ die Gesamtenergie und E_b die Gesamtenergie pro Atom. Die Oberflächenenergie $E_s(n)$ bei einer Rechnung mit n Atomlagen ist bei der hier üblichen Normierung auf die Einheitszelle (engl. u.c.) gegeben durch

$$\begin{aligned} E_s(n) &= \frac{1}{2} \frac{1}{N_{xy}} (E^g(n) - E_b^g(n)) \\ &= n(E_n - E_b). \end{aligned} \quad (5.44)$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt die zwei Oberflächen der dünnen Schicht. Im Grenzwert $n \rightarrow \infty$ geht dies gerade in die Definition der Oberflächenenergie E_s über. In der numerischen Umsetzung ist man natürlich bestrebt, die Anzahl n der Schichten so gering wie möglich zu halten, um eine ausreichende Konvergenz zu erzielen. Dabei hängen die Konvergenzeigenschaften ganz erheblich davon ab, auf welche Weise man den Referenzwert E_b des Volumens bestimmt. Einerseits lässt sich das Ergebnis E_b einer unabhängigen Volumenrechnung verwenden, im vorliegenden Fall z. B. $E_b = -116,505$ eV/Atom aus einer schichtenaufgelösten QMC-Rechnung für das Volumen (s. Tabelle 1). Eine andere Möglichkeit besteht darin, aus mindestens zwei Oberflächenrechnungen mit n und $n' > n$ Atomlagen einen zweiten Wert E_b' für die Volumenenergie pro Atom zu berechnen. Die Idee dabei ist, dass im größeren System die zusätzlichen $(n' - n)$ Atomlagen gerade im Inneren der dünnen Schicht hinzukommen und somit Volumeneigenschaften haben. Die genaue Vorschrift lautet

$$E_b' = \frac{1}{N_\tau N_{xy} (n' - n)} (E^g(n') - E^g(n)). \quad (5.45)$$

Die mit E_b' berechnete Gesamtenergie sei mit $E_b^{g'}(n)$ bezeichnet. Auch wenn an sich E_b' eine geringere Güte als E_b aufweist, so sind doch, wie in Ref. [69] näher erläutert, die Konvergenzeigenschaften des zweiten Ansatzes in Bezug auf n wesentlich besser, da in diesem Fall alle Daten innerhalb des gleichen numerischen Konzeptes gewonnen werden, während im ersten Fall zwei unterschiedliche Verfahren herangezogen werden. Die zu Gleichung 5.44 analoge Formel lautet

$$\begin{aligned} E_s'(n) &= \frac{1}{2} \frac{1}{N_{xy}} (E^g(n) - E_b^{g'}(n)) \\ &= n(E_n - E_b'). \end{aligned} \quad (5.46)$$

Liegen genau zwei unabhängige Oberflächenrechnungen vor, so ist natürlich $E_s'(n) = E_s'(n')$, da nach der Bestimmung von E_b' nur noch eine weitere unabhängige Größe bestimmt werden kann.

Beide Berechnungsvorschriften 5.44 und 5.46 sollen hier exemplarisch für QMC-Rechnungen zum Duke-Modell mit 8 und 12 Schichten durchgeführt werden.

Für das kleinere System werden die Variationsparameter auf die optimalen Werte aus den Kapiteln 5.5.3 und 5.5.4 gesetzt. Dieses Vorgehen entspricht einer sukzessiven Optimierung im Rahmen eines Gradientenverfahrens. Da die optimalen Werte der Orbitalparameter nur wenig von ihren bei der Optimierung der Confinementparameter verwendeten Werten abweichen, wird hier auf eine simultane Optimierung verzichtet.

Die zugehörige Energie im Minimum ist schon als gewichteter Mittelwert \bar{E}_{orb}^{1d} berechnet worden (s. Gleichung 5.42). Um die statistische Genauigkeit zu erhöhen, werden noch einmal so viele QMC-Läufe durchgeführt und zusätzlich zur Mittelwertbildung herangezogen. Dies entspricht einer Verdopplung der Lauflänge M (vgl. Formel 2.4).

Für das größere System sind aus Kapitel 5.5.3 immerhin schon die optimalen Confinementparameter bekannt. Um den Rechenaufwand so gering wie möglich zu halten, wird für das (2,2,12)-System auf eine eigene Optimierung der Orbitalparameter verzichtet. Für diese werden die optimalen Werte des kleineren Systems verwendet. Die vorhandene Rechenkapazität soll somit voll zur Erhöhung der statistischen Genauigkeit der Gesamtenergie eingesetzt werden.

Die jeweils verwendeten Werte für die Variationsparameter und die berechneten Gesamtenergien \bar{E} samt statistischem Fehler sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Vor der weiteren quantitativen Auswertung hinsichtlich der Oberflächenenergie E_s sollten die erzielten Werte kurz mit den Ausgangswerten verglichen werden: Für das kleinere System ist dies $\bar{E}_{orb}^{1d} = -116,013$ eV/Atom aus Gleichung 5.42, für das größere System $\bar{E}_{cf} = -116.258$ eV/Atom aus Tabelle 1. Der Wert für das kleinere System ist fast identisch zu vorher. Der statistische Fehler kann um einen Faktor $1/\sqrt{2}$ von 0,028 auf 0,020 verringert werden, gerade so, wie es das Gesetz der Großen Zahl vorschreibt. Die leichte Erhöhung der Gesamtenergie für das größere System hingegen ist nur schwer nachzuvollziehen, bewegt sich aber noch am Rande der statistischen Signifikanz. Dies zeigt, wie wichtig weitere Verbesserungen zur Erhöhung der statistischen Auflösung sind.

System	V_{cf}	S_{cf}	L_{cf}	ζ_s	ζ_p	γ_p	ϑ	\bar{E}_n [eV/Atom]
(2,2,8)	16.077	0.1408	3.0	0.97	1.07	1.0	29.45	-116.012 ± 0.020
(2,2,12)	33.969	0.1041	3.0	0.97	1.07	1.0	29.45	$-116,232 \pm 0.015$

Tabelle 3: Werte der Variationsparameter und minimale Gesamtenergie in eV/Atom von GaAs(110) im Duke-Modell für Systeme mit $n=8$ und 12 Schichten (nichtlokales Pseudopotential).

Trotzdem soll eine Auswertung dieser Daten zur Bestimmung der Oberflächenenergie vorgenommen werden. In der obigen Notation lauten die Ausgangsdaten $E_8 = -116,012$ eV/Atom, $E_{12} = -116.232$ eV/Atom und $E_b = -116,505$ eV/Atom.

Unter Verwendung von E_b ergibt sich mit Formel 5.44

$$E_s(8) = 3,94 \text{ eV/u.c.} \quad E_s(12) = 3,28 \text{ eV/u.c.} \quad (5.47)$$

Ohne Verwendung von E_b ergibt sich mit den alternativen Formeln 5.45 und 5.46

$$\begin{aligned} E'_b &= -116,672 \text{ eV/Atom} \\ E'_s(8) &= E'_s(12) = 5,28 \text{ eV/u.c.} \end{aligned} \quad (5.48)$$

Vergleicht man diese Ergebnisse mit dem Referenzwert von $E_s = 1,21 \text{ eV/u.c.}$ [63] (s. Kapitel 5.2), so ergeben sich deutliche Unterschiede.

Insbesondere die zweite Methode liefert einen deutlich zu hohen Wert. Ein Grund hierfür mag der im Vergleich zu E_b sehr tiefe Wert E'_b für die Gesamtenergie des Volumens sein. Allerdings ist der experimentelle Wert von -116.715 eV/Atom (vgl. Tabelle 1) noch nicht unterschritten, sondern wird sogar noch besser reproduziert als in der Volumenrechnung. Um zu entscheiden, ob dies eher Zufall ist oder ob ein echter Effekt vorliegt, z. B. aufgrund der höheren Elektronenzahl als bei den Volumenrechnungen, wären weitere Rechnungen zu verschiedenen Schichtanzahlen n notwendig, um den Vorteil der Methode besser auszuschöpfen.

Für diese relativ wenigen Werte scheint die erste Methode besser geeignet zu sein. Die hier erzielten Ergebnisse liegen zwar immer noch um etwa einen Faktor 3 über dem Referenzwert. Ruft man sich aber den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen vor Einführung des Confinementterms in Erinnerung, das scheinbar hoffnungslose Finite size - Verhalten bei Erhöhen der Schichtenanzahl (s. Abbildung 5), so ist das Erreichen der richtigen Größenordnung schon als Erfolg anzusehen, von dem aus weitere Untersuchungen fortgesetzt werden können.

6 QMC-Rechnungen zu Phononen

Auch wenn die zu Grunde liegende Theorie der Phononen schon lange [70] bekannt ist, so war es für die praktische Berechnung für konkrete Substanzen doch lange Zeit notwendig, auf experimentelle Daten zurückzugreifen, um eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erzielen [71,72]. Erst in jüngerer Zeit sind Vorhersagen aus ersten Prinzipien für konkrete Substanzen ohne Rückgriff auf experimentelle Daten routinemäßig durchführbar, die einen beachtlichen Grad an Genauigkeit mit dem Experiment erreicht haben [73].

Zur Messung von Phononen gibt es eine Reihe von experimentellen Methoden. Im Vordergrund steht hier sicherlich die inelastische Neutronenstreuung, die die Messung der Zustandsdichte der Phononen und deren Dispersion über die gesamte Brillouinzone gestattet, während die Infrarot- und die Raman-Spektroskopie vor allem zur Messung optischer Phononen am Zentrum der Brillouinzone geeignet sind. Ein detaillierter Vergleich dieser und einer Reihe weiterer experimenteller Methoden ist in Ref. [74] zu finden.

6.1 Die Dynamische Matrix

In diesem Kapitel sollen die Grundgleichungen zur Berechnung von Phononenspektren kristalliner Festkörper im Rahmen der adiabatischen Näherung hergeleitet werden. Kristalline Festkörper zeichnen sich gegenüber der sonstigen kondensierten Materie dadurch aus, dass die Kerne mit kleinen Abweichungen an eine feste und im Raum periodische Gleichgewichtskonfiguration $\vec{R}_{\nu\alpha}^0$ gebunden sind

$$\vec{R}_{\nu\alpha}(t) = \vec{R}_{\nu\alpha}^0 + \vec{u}_{\nu\alpha}(t) \quad (6.1)$$

$$\vec{R}_{\nu\alpha}^0 = \vec{R}_\nu + \vec{R}_\alpha. \quad (6.2)$$

Die p Basisvektoren \vec{R}_α geben die Gleichgewichtslage der Kerne in der Einheitszelle am Ursprung \mathbf{a}_j aus deren periodischer Wiederholung gemäß dem dreidimensionalen Gitter \vec{R}_ν , $\nu = 1 \dots N$, der gesamte Kristall aufgebaut wird.

Zur Aufstellung der Bewegungsgleichung der $\vec{R}_{\nu\alpha}(t)$ reicht es aus, die Abhängigkeit der Gesamtenergie von den Koordinaten der Kerne klassisch zu berücksichtigen, wenn die Masse der Kerne viel größer ist als die Elektronenmasse, was hier vorausgesetzt werden soll.

Entwickelt man die Gesamtenergie E eines Kristalls nach den Auslenkungen $\vec{u}_{\nu\alpha}$ des Kerngitters um die Gleichgewichtslage $\vec{R}_{\nu\alpha}^0$, so verschwindet wegen der Gleichgewichtsbedingung der lineare Term, und es ergibt sich bis zu zweiter Ordnung in den Auslenkungen

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij,\nu\alpha,\mu\beta} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_{i,\nu\alpha} \partial u_{j,\mu\beta}} \right|_0 u_{i,\nu\alpha} u_{j,\mu\beta}. \quad (6.3)$$

$u_{i,\nu\alpha}$ bezeichnet dabei die i -te kartesische Komponente des Vektors $\vec{u}_{\nu\alpha}$. Als Hamilton-Operator für das System der Kerne ergibt sich somit in harmonischer Näherung

$$H = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,\nu\alpha} M_\alpha \dot{u}_{i,\nu\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij,\nu\alpha,\mu\beta} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_{i,\nu\alpha} \partial u_{j,\mu\beta}} \right|_0 u_{i,\nu\alpha} u_{j,\mu\beta}. \quad (6.4)$$

Dies führt zu folgender Bewegungsgleichung

$$M_\alpha \ddot{u}_{i,\nu\alpha} = - \sum_{j,\mu\beta} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_{i,\nu\alpha} \partial u_{j,\mu\beta}} \right|_0 u_{j,\mu\beta}. \quad (6.5)$$

Die Lösung dieser $3pN$ gekoppelten Bewegungsgleichungen lässt sich unter Ausnutzung der Gitterperiodizität auf die Lösung von N Systemen von nur $3p$ gekoppelten Bewegungsgleichungen zurückführen. Geht man mit dem Ansatz

$$u_{i,\nu\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{i,\alpha}(\vec{q}) \exp \left[-i\omega t + i\vec{q} \cdot \vec{R}_\nu \right] \quad (6.6)$$

in 6.5, so erhält man schließlich unter Ausnutzung der Gitterperiodizität

$$\omega^2 u_{i,\alpha}(\vec{q}) = \sum_{j,\beta} D_{ij,\alpha\beta}(\vec{q}) u_{j,\beta}(\vec{q}). \quad (6.7)$$

Dabei wird die hermitesche $3p \times 3p$ -Matrix

$$D_{ij,\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_{\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_{i,\nu\alpha} \partial u_{j,\mu\beta}} \right|_0 \exp \left[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu) \right] \quad (6.8)$$

als Dynamische Matrix bezeichnet.

Zur Berechnung des Phononenspektrums ist somit das Aufstellen und Diagonalisieren der Dynamischen Matrix für alle N Wellenvektoren \vec{q} aus der Brillouinzone notwendig. Deren $3p$ Eigenvektoren und reelle Eigenfrequenzen sind gerade die Polarisationsvektoren $\vec{u}_{\xi,\alpha}(\vec{q})$ und Frequenzen $\omega_\xi(\vec{q})$ der Phononenmoden, wobei $\xi = 1 \dots 3p$ die Phononenzweige durchläuft.

Unter Ausnutzung der Kristallsymmetrie lässt sich mit Hilfe der Gruppentheorie sogar eine vollständige Klassifizierung der Phononenzweige in die Charakterklassen der jeweiligen Raumgruppe vornehmen, ohne dass weitere Details der Dynamischen Matrix bekannt sein müssen.

Eine erste grobe Klassifizierung der Phononenzweige, die im Rahmen dieser Arbeit ausreicht, kann aber schon rein phänomenologisch vollzogen werden. Man kann häufig die Phononenzweige zum Einen danach unterscheiden, ob sie transversalen oder longitudinalen Charakter haben. Bei transversalen Wellen steht der Polarisationsvektor der Schwingung senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung

der Welle, bei longitudinalen verläuft er parallel dazu. Zum anderen unterscheidet man nach akustischen und optischen Zweigen. Die akustischen Zweige haben im Limes langer Wellenlängen, also für $\vec{q} \rightarrow 0$, wie Schallwellen eine verschwindende Schwingungsfrequenz, die optischen dagegen haben eine nichtverschwindende Schwingungsfrequenz. Deren Name rührt daher, dass die Bewegung der mindestens zwei unterschiedlichen Ionen in der Einheitszelle gegenläufig erfolgt und somit ein nichtverschwindendes Dipolmoment entsteht, an das elektrische Felder ankoppeln können. Aus der Kombination dieser Einteilungen kommt es zu den Bezeichnungen LA, TA, LO, und TO für longitudinal-akustische, transversal-akustische, longitudinal-optische und transversal-optische Phononzweige. Auf die konkrete Situation im Falle von Galliumarsenid wird im folgenden Kapitel eingegangen.

Zur tatsächlichen Berechnung der Phononzweige sind, wie Gleichung 6.8 zeigt, mikroskopische Informationen in Form der Hesse-Matrix der Gesamtenergie in Abhängigkeit von den Kernorten notwendig. Eine Möglichkeit der Berechnung besteht darin, die Ableitungen unter Ausnutzung des Hellmann-Feynman-Theorems analytisch auszuführen und auf die Berechnung der Elektronendichte und deren linearer Antwort auf die Veränderung des Kerngitters zurückzuführen, die dann z.B. mit Hilfe der Dichtefunktional-Störungstheorie berechnet werden. Für weitere Details wird auf den aktuellen Übersichtsartikel von Baroni et al. [73] und Referenzen darin verwiesen, da in dieser Arbeit ein anderer Zugang gewählt worden ist, auf den im folgenden Kapitel eingegangen wird.

6.2 Superzellenrechnungen zu Phononen in GaAs

Der im Rahmen dieser Arbeit verfolgte *frozen phonon* Zugang besteht darin, jeweils die Gesamtenergie für Systeme mit fester statischer Gitterauslenkung zu bestimmen, was einer numerischen Berechnung der Hesse-Matrix in Gleichung 6.8 gleichkommt. Dieser Zugang wurde schon vor geraumer Zeit im Rahmen von *ab initio* Rechnungen erfolgreich auf Halbleiter [75] und Metalle [76] u. a. zur Berechnung der Gitterdynamik angewandt.

Eine, wenn nicht die wesentliche Einschränkung der *frozen phonon* Methode ist, dass den Kernen innerhalb der Superzelle nur statische Auslenkungsmuster zu solchen \vec{q} -Vektoren aufgeprägt werden können, die mit der Forderung der Periodizität bzgl. der Superzelle kompatibel sind. Die Berechnung kann also nur für einige diskrete Werte innerhalb der Brillouinzone erfolgen, wobei die Feinheit des Rasters durch die Größe der Superzelle und somit durch Speicher- und Rechenzeitbedarf begrenzt ist. Für diese \vec{q} -Werte ist dann die Dynamische Matrix aufzustellen und zu diagonalisieren.

Auch wenn dies prinzipiell im Rahmen von QMC-Rechnungen möglich ist, so werden doch enorme Anforderungen an die Rechenzeit gestellt. Da das eigentli-

che Ziel darin besteht, einen Zugang zur Elektron-Phonon - Kopplung im Rahmen der QMC-Methode zu entwickeln, ist es ausreichend, sich eine einzelne Phononenmode exemplarisch herauszugreifen. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein erster Zugang zu den optischen Deformationspotentialen für $\vec{k} = 0$ entwickelt werden, so dass eine Anlehnung an die dortigen Konventionen [29, 30] sinnvoll erscheint.

In der Zinkblendestruktur kommt es im Gegensatz zur Diamantstruktur am Zentrum der Brillouinzone zu einer Aufspaltung zwischen TO- und LO-Phonon aufgrund der langreichweitigen Wechselwirkung des durch das LO-Phonon induzierten elektrischen Feldes mit der dynamischen (Bornschen) effektiven Ladung e^* des Dipolmomentes der Einheitszelle [77, 78]

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{4\pi e^{*2}}{\mu\Omega\epsilon_\infty}. \quad (6.9)$$

Dabei ist μ die reduzierte Masse, Ω das Volumen der Einheitszelle und ϵ_∞ die optische Dielektrizitätskonstante. Die Aufspaltung kann auch in Form der Lyddane-Sachs-Teller - Relation angegeben werden

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}, \quad (6.10)$$

wobei ϵ_s die statische Dielektrizitätskonstante ist.

Die experimentellen Zahlenwerte der optischen Phononenfrequenzen für GaAs bei einer Temperatur von 12 K lauten [79]

$$\omega_{TO} = 33,6 \text{ meV} \quad (6.11)$$

$$\omega_{LO} = 36,4 \text{ meV}. \quad (6.12)$$

Die optischen Deformationspotentiale für $\vec{k} = 0$ von tetraedischen Halbleitern werden in der Literatur [30] definiert als Energieänderung aufgrund eines optischen Phonons in [111]-Richtung, das in Form einer Verschiebung der Untergitter entlang der Raumdiagonalen dargestellt wird. Diese Darstellung eines optischen Phonons soll hier übernommen werden. Auf eine Unterscheidung zwischen TO- und LO-Phonon wird verzichtet, da der langreichweitige Anteil des LO-Phonons zur Streuung in Form der Fröhlich-Kopplung berücksichtigt wird [29, 20, 80].

Da bei QMC-Simulationen periodische Randbedingungen verwendet werden, bei denen die Beiträge aufgrund des entstehenden makroskopischen elektrischen Feldes nicht berücksichtigt werden [81, 73], ist die Frequenz ω_{TO} als Referenzwert für die hier erzielten Ergebnisse anzusehen. Die Berechnung der Schwingungsfrequenz soll dann als Kriterium dienen, ob eine optische Phononenmode im Rahmen von QMC-Rechnungen dargestellt werden kann und für die weitere Analyse der Elektron-Phonon - Kopplung zur Verfügung steht.

Die konkrete Implementation des Auslenkungsmusters eines optischen Phonons in der Simulationszelle der QMC-Rechnung soll kurz dargestellt werden. Im

Unterschied zu Gleichung 6.1 läuft im Folgenden der Index α hier über alle Kerne innerhalb der Simulationszelle, während der Index ν wegfällt, da die Auslenkung der um \vec{R}_ν bzgl. des Superezellengitters verschobenen Kerne wegen der geforderten Superezellenperiodizität von vornherein festgelegt ist

$$\vec{R}_\alpha = \vec{R}_\alpha^0 + \vec{u}_{O,\alpha} \equiv \vec{R}_\alpha^0 + \vec{u}_\alpha . \quad (6.13)$$

Im Falle von $\vec{q} = 0$ ist die Auslenkung aller Kerne einer Ionensorte identisch.

Für die Volumen-Auslenkung in [111]-Richtung wird folgender Ansatz für die Eigenvektoren der Gitterauslenkung gemacht

$$\vec{u}_{As} = 0 \quad (6.14)$$

$$\vec{u}_{Ga} = u \frac{1}{\sqrt{3}} (\vec{e}_x + \vec{e}_y + \vec{e}_z) . \quad (6.15)$$

Auch wenn eigentlich unter Erhaltung des Schwerpunktes eine Verschiebung beider Untergitter erfolgt, so ist dies doch wegen der Translationsinvarianz einer Verschiebung des Gallium-Untergitters allein äquivalent.

Für Vergleichszwecke wird noch ein weiteres Auslenkungsmuster in $[1\bar{1}0]$ -Richtung implementiert, auch wenn dies nicht einer echten Phononenmode entspricht

$$\vec{u}_{As} = 0 \quad (6.16)$$

$$\vec{u}_{Ga} = u \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x - \vec{e}_y) . \quad (6.17)$$

Für eine hochgenaue Berechnung der Phononenfrequenzen und eine detaillierte Unterscheidung in harmonische und anharmonische Anteile sollte der Wertebereich der Auslenkungen höchstens im Prozentbereich der Gitterkonstanten liegen. Um aber die statistische Signifikanz der Gitterauslenkung zu erhöhen und die Rechenleistung für diese ersten Untersuchungen auf ein vertretbares Maß zu reduzieren, wird als Wertebereich für die Amplitude

$$u \in [-0,1, +0,1] \cdot g =: [u_-, u_+] \quad (6.18)$$

gewählt. Als Zahlenwert für die Gitterkonstante wird die theoretische Gleichgewichtsgitterkonstante [3] verwendet, im Falle des nichtlokalen Pseudopotentials ist dies $g = 10,69 a.u.$, für das lokale $g = 10,13 a.u.$

Im Falle der (110)-Oberfläche von GaAs wird folgendes Auslenkungsmuster bzgl. des der Oberfläche angepassten Koordinatensystems verwandt: Alle Arsenkerne in der äußersten Schicht werden innerhalb der Schicht senkrecht zu den Arsen-Gallium - Ketten ausgelenkt

$$\vec{u}_{As} = u \vec{e}_y \quad (6.19)$$

$$\vec{u}_{Ga} = 0 , \quad (6.20)$$

was einer [001]-Auslenkung im kubischen Koordinatensystem entspricht. Da in diesem Fall die Anzahl der ausgelenkten Kerne noch einmal wesentlich kleiner ist, wird hier sogar

$$u \in [-0,2, +0,2] \cdot g \quad (6.21)$$

gewählt.

6.3 Anpassung der Wellenfunktion

Wegen ihrer im Vergleich zu den Kernen viel kleineren Masse können die Elektronen in guter Näherung instantan der viel langsameren Bewegung der Kerne folgen. Das bedeutet, dass sich das Elektronensystem für jede Auslenkung der Kerne im Grundzustand befindet. Im Grunde ist somit für jede statische Gitterauslenkung eine volle Minimierung der Gesamtenergie bzgl. der Variationsparameter in der Vielteilchenwellenfunktion notwendig.

Auf diesen erheblichen numerischen Aufwand kann aus den folgenden Gründen verzichtet werden: Als Einteilchenzustände in der Slaterdeterminante haben sich Hybridorbitale als am besten geeignet herausgestellt [3, 2, 35]. Der im Vergleich mit dem Experiment sehr gute Wert für den Bulk Modulus lässt den Schluss zu, dass die optimale Wellenfunktion auch in der näheren Umgebung der idealen Gitterkonstanten eine gute Näherung an die wahre Grundzustandswellenfunktion ist. Darüberhinaus ist die Konstruktion der Hybridorbitale im Zuge der Anwendung der QMC-Methode auf Festkörperoberflächen so verallgemeinert worden, dass sie sich flexibel an Abweichungen von der idealen Kerngeometrie anpassen, indem der Schwerpunkt des Hybridorbitals immer auf der Verbindungslinie der Bindungspartner gehalten wird.

6.4 Berechnung von Phononenenergien mit QMC

Um eventuell auftretende anharmonische Effekte zu berücksichtigen, wird die Gesamtenergie als Polynom nicht nur zweiten Grades, sondern auch bis vierten Grades in der Auslenkung u geschrieben:

$$E(u) = a_0 + a_1 u + a_2 u^2 + a_3 u^3 + a_4 u^4. \quad (6.22)$$

Die Koeffizienten a_i werden im Rahmen einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Als Ergebnis erhält man dann neben der Gleichgewichtslage und dem Energieminimum die sogenannte Kraftkonstante $D = 2 a_2$. Die im anharmonischen Falle alternative Definition als Krümmung im Minimum führt im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen auf die gleichen Resultate. Aus der Kraftkonstanten wird die Frequenz gemäß der elementaren Formel des harmonischen Oszillators

$$\omega^2 = D/M \quad (6.23)$$

bestimmt. Die Masse M wird als geometrisches Mittel der Kernmassen gewählt, was sich aus der üblichen Normierung der Dynamischen Matrix (siehe 6.8, Kapitel 6.1) ableitet. Die Zahlenwerte für GaAs lauten $m_{Ga} = 69,723 \text{ amu}$, $m_{As} = 74,9216 \text{ amu}$ und somit $M = \sqrt{m_{As} \cdot m_{Ga}} = 72,276 \text{ amu}$. Zur Umrechnung der Einheiten dienen die folgenden Formeln:

$$[D] = \frac{eV}{a_B^2} \quad (6.24)$$

$$\hbar\omega [meV] = 122,179 \sqrt{\frac{D \left[\frac{eV}{a_B^2} \right]}{M [amu]}} \quad (6.25)$$

$$\hbar\omega [meV] = 14,371 \sqrt{D \left[\frac{eV}{a_B^2} \right]} \quad (6.26)$$

Die Umrechnung von Energie pro Atom, die standardmäßig vom Programm ausgegeben wird, auf Energie pro Phonon muss den Anteil der jeweils ausgelenkten Kerne in der Simulationszelle berücksichtigen.

$$D \left[\frac{eV}{a_B^2} \right] = f_{V,O} \cdot D \left[\frac{eV/Atom}{a_B^2} \right] \text{ mit} \quad (6.27)$$

$$f_V = 2 \quad (6.28)$$

$$f_O = 16. \quad (6.29)$$

Im Fall des Volumens wird in jeder der 32 Einheitszellen innerhalb der (2,2,8)-Simulationszelle das Galliumatom ausgelenkt. Bei 64 Atomen in der (2,2,8)-Simulationszelle führt das zu einem Umrechnungsfaktor $f_V = 64/32 = 2$. Im Fall der Oberfläche werden alle Arsenatome in der jeweils äußersten Schicht ausgelenkt, also ergibt sich mit 8 Schichten in der (2,2,8)-Simulationszelle ein Umrechnungsfaktor $f_O = 64 * 2/8 = 16$.

6.5 Resultate

6.5.1 Volumen

Die QMC-Rechnungen zur Bestimmung der Schwingungsfrequenz der Gitterauslenkungen werden folgendermaßen durchgeführt: Für jeden von 51 äquidistanten Punkten aus dem betreffenden Intervall der Amplitude (s. Gleichung 6.18) wird ein QMC-Lauf mit einer Länge von 2000 Schritten pro Elektron durchgeführt. Als System wird ein (2,2,8)-System mit 256 Elektronen verwendet, das das Volumen von GaAs mit ausreichender Genauigkeit repräsentiert.

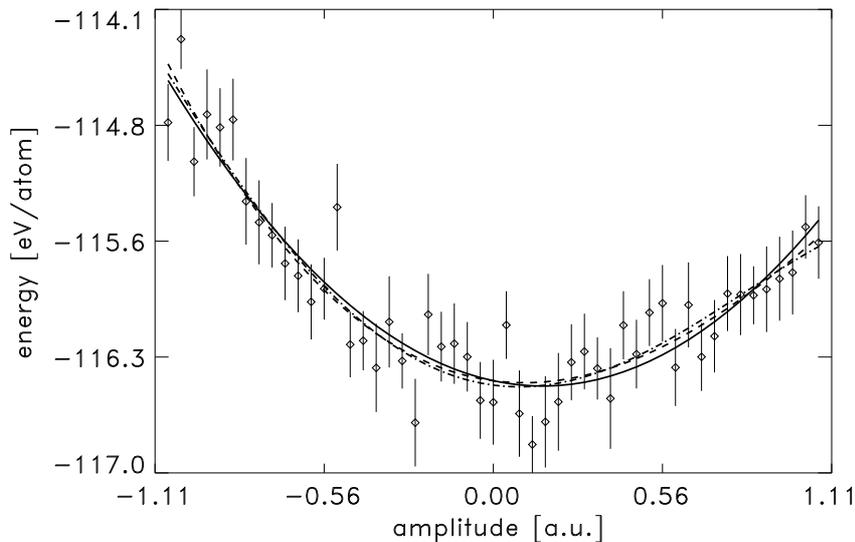


Abbildung 16: Gesamtenergie von GaAs in Abhängigkeit der Auslenkung des Gallium-Untergitters in [111]-Richtung (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential). Die durchgezogene (gestrichelte, gepunktet-gestrichelte) Linie stellt eine quadratische (kubische, quartische) Ausgleichskurve dar.

In Abbildung 16 sind die Einzelenergien gegen die Amplitude der Gitterauslenkung in [111]-Richtung aufgetragen, wobei das nichtlokale Pseudopotential verwendet worden ist. Der Fehler in den Einzelwerten der Energie beträgt etwa 200 meV, so dass die Bestimmung von Schwingungsfrequenzen, die im Bereich von 30 meV liegen, zunächst fraglich erscheint. Die Datenpunkte lassen auf den ersten Blick einen quadratischen Zusammenhang vermuten, was durch die durchgezogene Linie eines quadratischen Fits bestätigt wird. Allerdings sind die Energien auf der linken Seite signifikant höher als rechten Seite, so dass auch anharmonische Anteile enthalten sein müssen. Zusätzlich ist in der Abbildung das Ergebnis einer Ausgleichsrechnung mit Polynomen dritten und vierten Grades eingetragen. Die Kurven höheren Grades tragen, wie zu erwarten, etwas mehr der Asymmetrie der Datenpunkte Rechnung, die sich damit erklären lässt, dass negative Amplituden einer Bewegung des Galliumatoms direkt auf seinen

Bindungspartner entsprechen, was für positive Amplituden nicht der Fall ist.

Die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung sind im oberen Teil der Tabelle 4 zusammengefasst. Zum Vergleich der drei Ansätze werden die Energie im Minimum E_{min} , die Lage des Minimums u_{min} , die Kraftkonstante D samt Fehler und die zugehörige Schwingungsfrequenz ω samt Fehler herangezogen. Der harmonische Ansatz liefert bereits einen sehr guten Wert für die minimale Energie, allerdings ist die Lage des Minimums recht weit von der erwarteten Gleichgewichtslage entfernt. Der Wert der Schwingungsfrequenz ist von der Größenordnung her korrekt und liegt immerhin weniger als 5% vom Literaturwert (s. Gleichung 6.11) entfernt. Lässt man anharmonische Anteile zu, so verbessert sich bereits in 3. Ordnung der Wert für die Gleichgewichtslage, während sich die anderen Werte nicht merklich ändern. Allerdings kommt es in diesem Fall das einzige Mal vor, dass ein merklicher Unterschied darin besteht, auf welche Weise man die Kraftkonstante bestimmt. Dies wurde in Form einer höheren Fehlergrenze berücksichtigt. In 4. Ordnung schließlich ergibt sich eine Schwingungsfrequenz von $\omega_O = 35,0 \pm 2,1 \text{ meV}$, die im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem Literaturwert übereinstimmt mit einem relativen Fehler von 3,1%. Die resultierende Gleichgewichtslage von $0,09 \text{ a.u.}$ kann als Anhaltspunkt dienen, bis zu welcher Genauigkeit zum gegenwärtigen Zeitpunkt Geometrien in Rahmen von QMC-Rechnungen bestimmt werden können.

[hkl]	Fit	PP	$E_{min}[eV/Atom]$	$u_{min}[a.u.]$	$D[eV/a_B^2]$	$\omega[meV]$
[111]	harm.	nlok.	-116,45	0,17	5,00(06)	32,2(02)
[111]	anharm.(3.)	nlok.	-116,43	0,09	5,00(36)	32,2(12)
[111]	anharm.(4.)	nlok.	-116,46	0,09	5,93(71)	35,0(21)
[111]	harm.	lok.	-117,43	0,12	6,78(09)	37,4(02)
[111]	anharm.(3.)	lok.	-117,40	0,00	6,78(06)	37,4(02)
[111]	anharm.(4.)	lok.	-117,43	0,00	7,64(80)	39,7(21)
[1 $\bar{1}$ 0]	harm.	nlok.	-116,46	0,00	4,56(05)	30,7(02)
[1 $\bar{1}$ 0]	anharm.(3.)	nlok.	-116,46	-0,04	4,56(05)	30,7(02)
[1 $\bar{1}$ 0]	anharm.(4.)	nlok.	-116,42	-0,04	3,11(57)	25,4(23)

Tabelle 4: Gleichgewichtslage, Energieminimum, Kraftkonstante und Schwingungsfrequenz verschiedener Auslenkungsmuster des Kerngitters von GaAs in harmonischer bzw. anharmonischer Näherung in 3. bzw. 4. Ordnung (System(2,2,8), lokales bzw. nichtlokales Pseudopotential).

Um sich bei den QMC-Rechnungen zur Elektron-Phonon - Kopplung die Möglichkeit offen zu halten, für erste Untersuchungen das wesentlich schnellere lokale Pseudopotential verwenden zu können, werden die QMC-Rechnungen zum optischen Phonon in GaAs in gleicher Weise mit dem lokalen Pseudopotential durchgeführt. Außerdem wird auch die eigens optimierte Wellenfunktion [3] mit der

entsprechenden Gleichgewichtsgitterkonstanten eingesetzt. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abbildung 17 dargestellt. Der grobe Verlauf ähnelt sehr den Ergebnissen mit dem nichtlokalen Pseudopotential, allerdings um die Differenz der unterschiedlichen Grundzustandsenergien verschoben. Die Details der Ausgleichsrechnung, die in der Mitte der Tabelle 4 zusammengefasst sind, ergeben sogar eine dem idealen Gitter entsprechende Gleichgewichtslage mit einer Schwingungsfrequenz von $\omega_O = 39,7 \pm 2,1 \text{ meV}$. Vermutlich liegt der Grund für die leicht höhere Frequenz in der doch deutlich kleineren Gleichgewichtsgitterkonstanten von $g = 10,13 \text{ a.u.}$ im Vergleich zu $g = 10,69 \text{ a.u.}$ beim nichtlokalen Pseudopotential. Auf eine weitere Auswertung dieses anharmonischen Effektes und eine Berechnung des Grüneisen-Parameters soll aber verzichtet werden.

Als Abschluss der QMC-Rechnungen zu Volumenphononen wird die Gesamtenergie im Falle einer symmetrischen Gitterauslenkung, hier senkrecht zur Raumdiagonalen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, berechnet, auch wenn dies keinem Eigenvektor einer Phononenmode entspricht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 und im unteren Teil der Tabelle 4 zu sehen. Aufgrund der Symmetrie sollten nur die geraden Terme in der Ausgleichsrechnung beitragen. Wegen der statistischen Fehler ergibt sich beim Einschalten des kubischen Terms tatsächlich aber eine leicht andere Gleichgewichtslage. Lässt man auch Terme vierter Ordnung zu, so ist die Änderung der Schwingungsfrequenz unter deutlicher Erhöhung der Fehlergrenzen doch ganz erheblich. Die Terme vierter Ordnung spielen somit bei den gewählten Amplituden eine deutliche Rolle. An diesem letzten Beispiel zeigt sich, dass eine vollständige Bestimmung der Dynamischen Matrix für ausgewählte Punkte in der Brillouinzone im Rahmen von QMC zwar möglich ist, aber doch gehörige Sorgfalt bei der Auswertung der fehlerbehafteten Größen geboten ist.

Das Fazit dieser Rechnungen zu Volumenphononen ist, dass die Bestimmung von Phononenfrequenzen im Rahmen der Quanten-Monte-Carlo - Methode mit einer Genauigkeit im meV - Bereich möglich ist. Schon die Verwendung des lokalen Pseudopotentials ergibt eine für diese ersten Untersuchungen befriedigende Darstellung eines optischen Phonons innerhalb von QMC-Rechnungen.

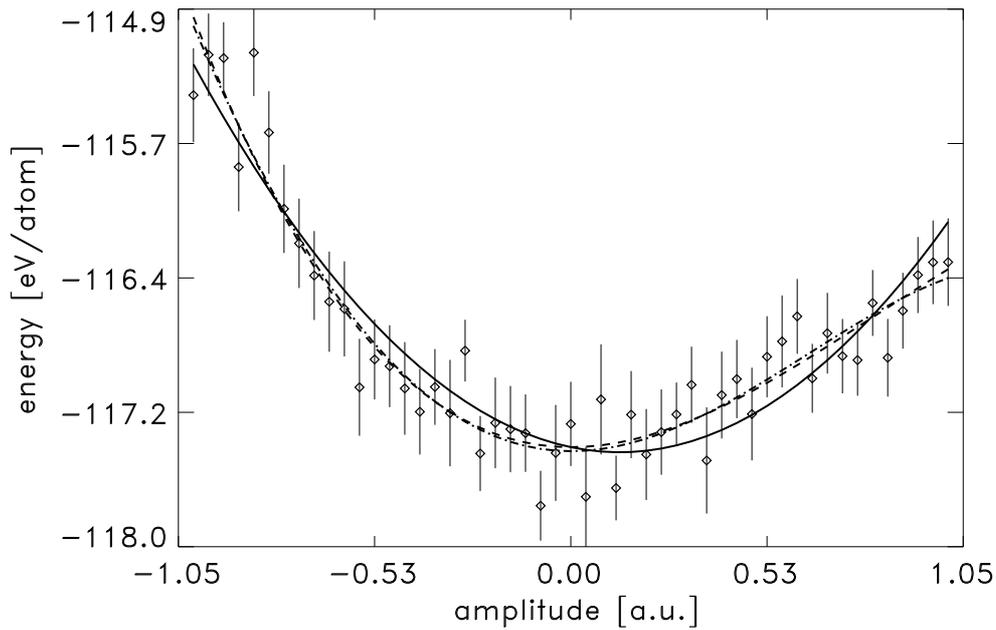


Abbildung 17: Gesamtenergie von GaAs in Abhängigkeit der Auslenkung des Gallium-Untergitters in $[111]$ -Richtung (System (2,2,8), lokales Pseudopotential). Die durchgezogene (gestrichelte, gepunktet-gestrichelte) Linie stellt eine quadratische (kubische, quartische) Ausgleichskurve dar.

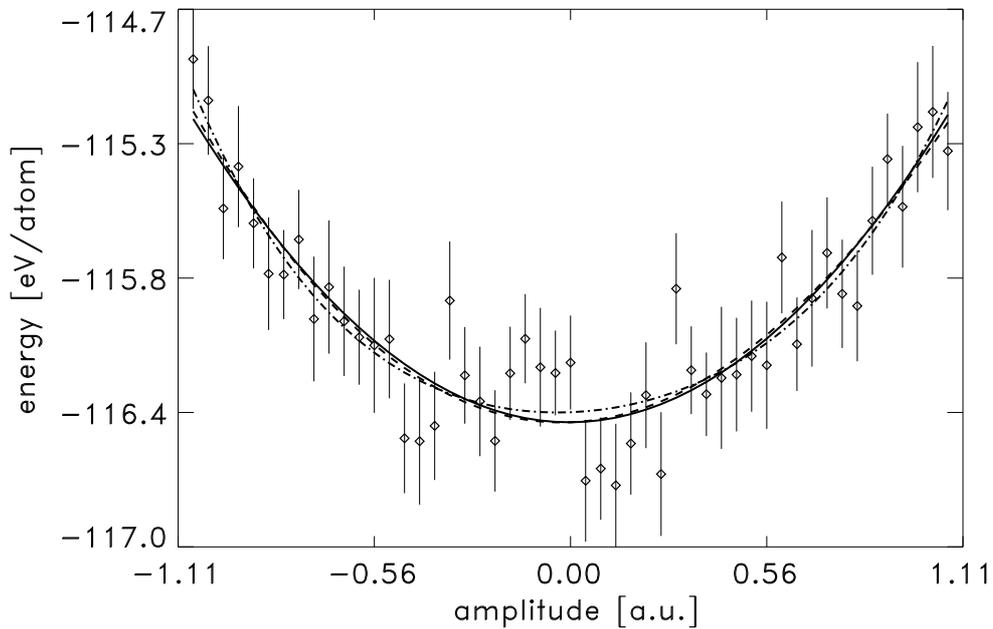


Abbildung 18: Gesamtenergie von GaAs in Abhängigkeit der Auslenkung des Gallium-Untergitters in $[1\bar{1}0]$ -Richtung (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential). Die durchgezogene (gestrichelte, gepunktet-gestrichelte) Linie stellt eine quadratische (kubische, quartische) Ausgleichskurve dar.

6.5.2 Oberfläche

Analog zum Vorgehen im Volumen wird auch im Falle der (110)-Oberfläche von GaAs für zwei Oberflächenmodelle (s. Kap. 5) für jede der 51 äquidistanten Stützstellen aus dem Intervall der Amplitude der Gitterauslenkung (s. Gleichung 6.21) eine QMC-Simulation für ein (2,2,8)-System mit 256 Elektronen und nichtlokalem Pseudopotential durchgeführt. Wegen des geringeren Anteils an ausgelenkten Kernen wird zur Erhöhung der Statistik eine Lauflänge von 3600 Schritten pro Elektron gewählt. Es wird jeweils die eigens für das Oberflächenmodell optimierte Oberflächenwellenfunktion (s. Kap. 5) verwendet.

Die Ergebnisse zur (110)-Oberfläche in idealer und Duke-Geometrie sind in den Abbildungen 19 und 20 aufgetragen.⁵

Für die ideale Oberfläche ist auf den ersten Blick eine etwa quadratische Abhängigkeit der Gesamtenergie von der Auslenkung zu vermuten. Dies bestätigt sich im Rahmen der Ausgleichsrechnung, die wiederum mit Polynomen zweiten bis vierten Grades durchgeführt wurde. Deren Graphen sind mit dem bloßen Auge kaum voneinander zu trennen. Auch in den Details der Ausgleichsrechnung, die im oberen Teil der Tabelle 5 zusammengefasst sind, treten nur in der Kraftkonstanten und damit der Schwingungsfrequenz leichte Unterschiede auf. Da das verwendete Auslenkungsmuster keiner echten Phononenmode entspricht, macht ein Vergleich mit Literaturwerten [82, 83] nur hinsichtlich der Größenordnung Sinn, die in der Tat übereinstimmt.

Diese erste, eher qualitative Auswertung bzgl. der Phononenfrequenzen soll mit einem Ausblick abgeschlossen werden: Als Ausgangspunkt für einen quantitativen Vergleich mit anderen Methoden könnte man Auslenkungsmuster der Phononenmoden aus der Literatur [82, 83] vorgeben und die entsprechenden Phononenenergien mit QMC berechnen.

Stattdessen soll hier das Hauptaugenmerk auf dem Vergleich beider Oberflächenmodelle liegen, wofür in Tabelle 5 die relevanten Ergebnisse gegenübergestellt werden.

Der Unterschied in der minimalen Energie von ca. 10 meV ist für das (2,2,8)-System kompatibel mit den Ergebnissen des vorherigen Kapitels, dass die Duke-Oberfläche energetisch tiefer liegt als die ideale. Vergleicht man die Kraftkonstanten beider Geometrien, so ist das Bild nicht sehr stimmig. Man könnte vermuten, dass die Duke-Oberfläche aufgrund der Relaxation der Kernorte nicht so unter Spannung steht und somit eine kleinere Kraftkonstante besitzt. Die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung lassen aber keine gesicherte Entscheidung über diese Hypothese zu. Während in zweiter und dritter Ordnung eine kleinere Kraftkonstante für das Duke-Modell resultiert, dreht sich dies in 4. Ordnung

⁵Bei diesen Rechnungen ist ein Beitrag zur kinetischen Energie (s. Kap. 5.5.1) vernachlässigt worden, der im Wesentlichen nur zu einer festen starren Verschiebung der Kurven führt, aber kaum Einfluss auf den Verlauf der Kurven hat.

Modell	Fit	$E_{min}[eV/Atom]$	$u_{min}[a.u.]$	$D[eV/a_B^2]$	$\omega[meV]$
Ideal	harm.	-111,46	-0,09	6,64(22)	37,0(06)
Ideal	anharm.(3.)	-111,46	-0,09	6,64(22)	37,0(07)
Ideal	anharm.(4.)	-111,46	-0,09	7,2(28)	38,7(74)
Duke	harm.	-111,55	-0,17	5,80(21)	34,6(06)
Duke	anharm.(3.)	-111,54	0,00	5,80(22)	34,6(06)
Duke	anharm.(4.)	-111,59	0,00	9,3(25)	43,8(61)

Tabelle 5: Gleichgewichtslage, Energieminimum, Kraftkonstante und Schwingungsfrequenz der Auslenkung des Arsen-Untergitters in der äußersten Schicht von GaAs(110) für die ideale Oberfläche und das Duke-Modell in harmonischer bzw. anharmonischer Näherung (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential).

gerade um. Auch wenn an sich ein Ansatz bis 4. Ordnung die besten und verlässlichsten Ergebnisse liefern sollte, so lässt ein Blick auf den etwas welligen Verlauf des zugehörigen gepunktet-gestrichelten Graphen in Abb. 20 eine endgültige Aussage über eine höhere oder niedrigere Kraftkonstante des Duke-Modells im Vergleich zur idealen Oberfläche als zu gewagt im Rahmen der vorliegenden Datenbasis erscheinen. Da die vorgestellte Hypothese allerdings auch nicht streng gültig sein muss, soll auf eine weitere Analyse dieses Punktes verzichtet werden.

Was die Gleichgewichtslage u_{min} betrifft, so erwartet man im Falle der (realistischen) Duke-Geometrie in etwa die Nulllage als Gleichgewichtslage, während für die (rein hypothetische) ideale Oberfläche von vornherein keine Position der Kerne ausgezeichnet ist, da es sich in diesem Fall nicht um eine im Labor vorkommende Oberfläche handelt, und damit nicht unbedingt eine Gleichgewichtslage vorliegen muss. Die Gleichgewichtslage der idealen Oberfläche weicht in allen drei Ansätzen von der Nulllage ab, allerdings genau in dem Ausmaß, das im letzten Kapitel als Fehlergrenze für die Bestimmung von Geometrien angegeben wurde. Die identischen Zahlenwerte von genau $u_{min} = -0,09 a.u.$ in allen drei Ansätzen unterstützen aber die Hypothese, dass sich die ideale Oberfläche nicht in der Gleichgewichtslage befindet. Für das Duke-Modell hingegen ergibt sich in beiden anharmonischen Ansätzen, die angesichts der relativ hohen maximalen Auslenkung notwendig sind, genau die Nulllage als Gleichgewichtslage. Die Erwartungen bzgl. der Gleichgewichtslage werden durch die im Rahmen der Ausgleichsrechnung gewonnenen Zahlenwerte somit vollauf bestätigt.

Die vorliegenden QMC-Rechnungen zu Auslenkungen von Oberflächenkernen zweier Oberflächenmodelle von GaAs(110) sind also konsistent damit, dass das Duke-Modell ein realistisches Modell dieser Oberfläche darstellt, das sich bzgl. der Kerngeometrie im Gleichgewicht befindet.

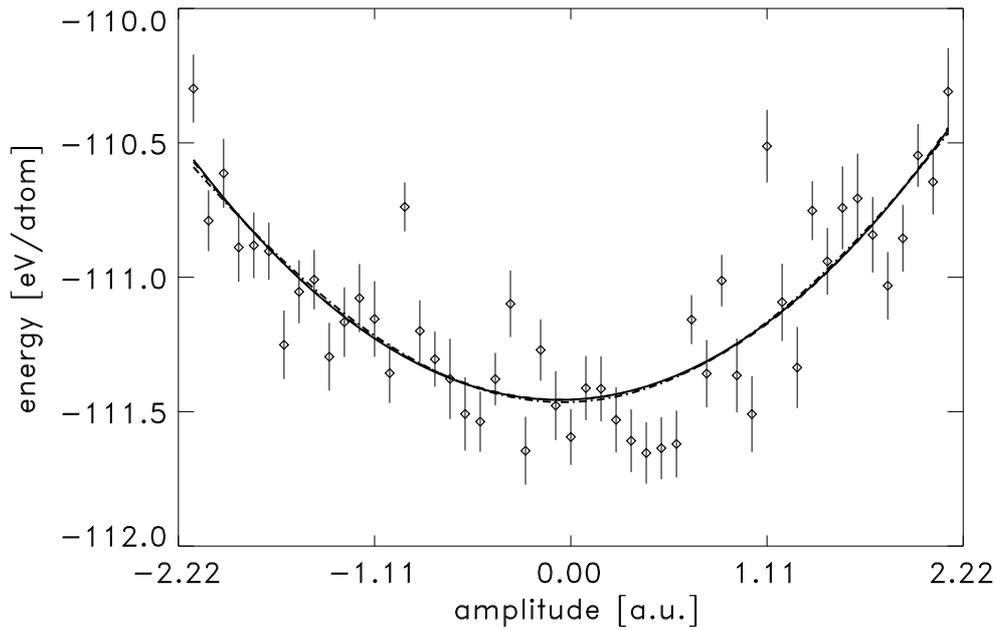


Abbildung 19: Gesamtenergie von GaAs(110) (ideal) in Abhängigkeit der Auslenkung des Arsen-Untergitters in der äußersten Schicht in [001]-Richtung (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential). Die durchgezogene (gestrichelte, gepunktet-gestrichelte) Linie stellt eine quadratische (kubische, quartische) Ausgleichskurve dar.

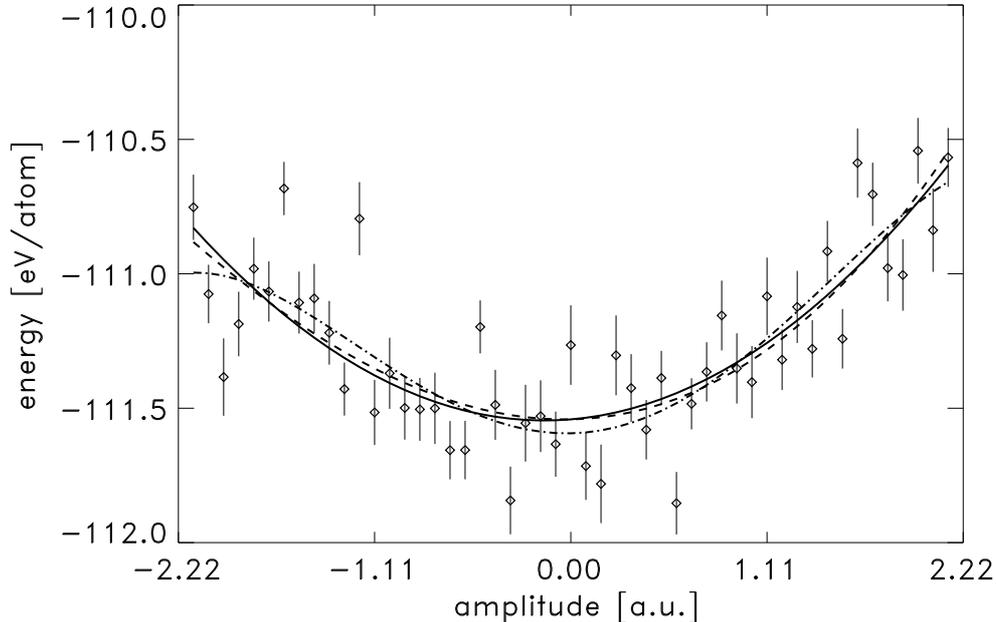


Abbildung 20: Gesamtenergie von GaAs(110) (Duke) in Abhängigkeit der Auslenkung des Arsen-Untergitters in der äußersten Schicht in [001]-Richtung (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential). Die durchgezogene (gestrichelte, gepunktet-gestrichelte) Linie stellt eine quadratische (kubische, quartische) Ausgleichskurve dar.

7 QMC-Rechnungen zur Elektron-Phonon - Kopplung

7.1 Ein erster Zugang zur Elektron-Phonon - Kopplung

In der BORN-OPPENHEIMER - Näherung gehen die Kernorte als Parameter in den Hamilton - Operator und damit in die Gesamtenergie ein

$$\hat{H} = \hat{H}(\{\vec{R}_\alpha\}) \equiv \hat{H}(\vec{R}_\alpha) \equiv \hat{H}(\vec{R}). \quad (7.1)$$

Mit Gleichung 6.13 ergibt sich

$$\hat{H}(\vec{R}) = \hat{H}(\vec{R}_0 + \vec{u}) \equiv \hat{H}(\vec{u}). \quad (7.2)$$

Der elektronische N -Teilchenzustand $|\Psi_\lambda^N\rangle$ sei durch einen Satz von Parametern $\vec{\lambda}$ gekennzeichnet, dies können z.B. Variationsparameter oder Quantenzahlen sein.

Die Gesamtenergie hängt vom Parametersatz $\vec{\lambda}$ und von der Gitterauslenkung \vec{u} ab

$$E(\vec{\lambda}; \vec{R}) := \frac{\langle \Psi_\lambda^N | \hat{H}(\vec{R}) | \Psi_\lambda^N \rangle}{\langle \Psi_\lambda^N | \Psi_\lambda^N \rangle} \equiv E(\vec{\lambda}; \vec{u}). \quad (7.3)$$

Das Minimum der Energie definiert bei Nichtentartung den Grundzustand $\Psi_0^N := \Psi_{\vec{\lambda}=0}^N$ und die Gleichgewichtslage des Kerngitters \vec{R}_0

$$E_0 := \min_{\vec{\lambda}, \vec{R}} E(\vec{\lambda}; \vec{R}) =: E(\vec{\lambda}_0; \vec{R}_0). \quad (7.4)$$

Als Ursprung im Parameterraum wird o.B.d.A. der Grundzustand gewählt: $\vec{\lambda}_0 = 0$.

Die Anregungsenergie $\delta E_{\vec{\lambda}}$ eines Zustandes Ψ_λ^N wird definiert als Energiedifferenz zum Grundzustand mit dem Kerngitter in der Gleichgewichtslage

$$\delta E_{\vec{\lambda}} := E(\vec{\lambda}; \vec{R}_0) - E_0 = E(\vec{\lambda}; \vec{R}_0) - E(\vec{\lambda} = 0; \vec{R}_0). \quad (7.5)$$

Als Verallgemeinerung für beliebige Gitterauslenkung wird definiert

$$\delta E_{\vec{\lambda}}(\vec{R}) := E(\vec{\lambda}; \vec{R}) - \min_{\vec{\lambda}} E(\vec{\lambda}; \vec{R}) \quad (7.6)$$

mit dem Spezialfall

$$\delta E_{\vec{\lambda}} = \delta E_{\vec{\lambda}}(\vec{R}_0). \quad (7.7)$$

Wie in Kapitel 6.3 diskutiert, gestattet der Ansatz der Vielteilchenwellenfunktion mit Hybridorbitalen eine gewisse automatische Anpassung an die Gitterauslenkung, so dass auf eine erneute Minimierung für jede Gitterauslenkung verzichtet wird. Mit dieser Näherung folgt

$$\delta E_{\vec{\lambda}}(\vec{R}) \approx E(\vec{\lambda}; \vec{R}) - E(\vec{\lambda} = 0; \vec{R}). \quad (7.8)$$

Als Deformationspotential $d_{\vec{\lambda}, \vec{\xi}}$ wird die lineare Änderung der Anregungsenergie $\delta E_{\vec{\lambda}}$ unter Einfluss der Störung in Richtung $\vec{e}_{\vec{\xi}}$ definiert:

$$d_{\vec{\lambda}, \vec{\xi}} := \left. \frac{d}{du} \delta E_{\vec{\lambda}}(\vec{R}_0 + u\vec{e}_{\vec{\xi}}) \right|_{u=0}. \quad (7.9)$$

Zur praktischen Berechnung wird der Differenzenquotient ausgewertet:

$$d_{\vec{\lambda}, \vec{\xi}} = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\delta E_{\vec{\lambda}}(\vec{R}_0 + u\vec{e}_{\vec{\xi}}) - \delta E_{\vec{\lambda}}(\vec{R}_0)}{u}. \quad (7.10)$$

Einsetzen von 7.8 in 7.10 ergibt

$$d_{\vec{\lambda}, \vec{\xi}} = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\left[E(\vec{\lambda}; \vec{R}_0 + u\vec{e}_{\vec{\xi}}) - E(\vec{\lambda} = 0; \vec{R}_0 + u\vec{e}_{\vec{\xi}}) \right] - \left[E(\vec{\lambda}; \vec{R}_0) - E(\vec{\lambda} = 0; \vec{R}_0) \right]}{u}. \quad (7.11)$$

Die Größen auf der rechten Seite lassen sich in unabhängigen QMC-Läufen berechnen.

Da hier Differenzen zwischen Werten, die mit einem statistischen Fehler behaftet sind, zu bilden sind, stellen sich erhebliche Anforderungen an die Genauigkeit der Einzelwerte, was möglichst lange QMC-Läufe erforderlich macht. Um die Rechenzeit in vertretbaren Grenzen zu halten, wird zur Berechnung aller in diesem Kapitel dargestellten QMC-Werte $E(\vec{\lambda}; \vec{R})$ der Hamilton-Operator mit dem lokalen Pseudopotential verwendet. Dies ist für diese ersten, eher prinzipiellen und qualitativen Untersuchungen ausreichend. Sollte sich der hier vorgestellte Zugang als attraktiv erweisen, so ist es nur eine Frage der Rechenkapazität, die Rechnungen mit dem nichtlokalen Pseudopotential zu wiederholen.

In der Literatur werden die optischen Deformationspotentiale als Änderung $\Delta E_n(\vec{k})$ der Bandenergie des Zustandes $|n\vec{k}\rangle$ pro relativer Auslenkung des Untergitters definiert [29]. Das Matrixelement der Elektron-Phonon - Streuung lässt sich dann einfach als

$$\begin{aligned} M_{k,q \rightarrow 0} &= \langle n\vec{k} | \vec{V}_{opt}(\vec{r}) | n\vec{k} \rangle \cdot \vec{u}_{rel} \\ &= \vec{D}_{opt}(\vec{k}) \cdot \vec{u}_{rel} \end{aligned} \quad (7.12)$$

berechnen, wobei im optischen Fall im Gegensatz zum akustischen Fall keine weiteren Terme zur vollständigen Berechnung des Matrixelements hinzukommen [92]. Liest man die obige Gleichung rückwärts, so kann das optische Deformationspotential als Erwartungswert von $\vec{V}_{opt}(\vec{r})$ im Zustand $|n\vec{k}\rangle$ berechnet werden. Dabei ist $\vec{V}_{opt}(\vec{r})$ gerade der lineare Term in der Elektron-Phonon - Kopplung \hat{H}_{ep} [28]. Genau dieser Anteil wird numerisch in Gleichung 7.9 berechnet.

7.2 Angeregte Zustände mit QMC

7.2.1 Stand der Forschung

Die Berechnung angeregter Zustände mit Hilfe von QMC-Methoden ist Gegenstand aktueller Forschung [84–90]. Dabei haben sich zwei Zugänge als besonders fruchtbar herausgestellt.

Die indirekten Methoden [84,88] berechnen innerhalb einer VMC-Simulation des N -Teilchensystems simultan mehrere Anregungsenergien als Energiedifferenzen von Systemen mit $N + 1$ und $N - 1$ Teilchen, bei denen jeweils ein Einteilchenzustand hinzugefügt bzw. weggenommen wird. Trotz der Näherung, Relaxationseffekte im Jastrowfaktor und in den verbliebenen Einteilchenzuständen zu vernachlässigen, konnte für Silizium eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden [88].

Die direkten Methoden [85–87,89] berechnen die Anregungsenergien als Energiedifferenz zwischen angeregten N -Teilchenzuständen und dem N -Teilchengrundzustand. Die jeweiligen Energien werden in separaten DMC-Simulationen berechnet, was enorme Anforderungen an die statistische Genauigkeit und an die Rechenzeit stellt. Als Anregung wird in der Slater-Determinante des Grundzustandes ein Einteilchenzustand gegen jeweils einen Zustand aus dem Leitungsband ersetzt. Die Relaxation des Jastrowfaktors wird im Laufe des DMC-Algorithmus automatisch vorgenommen. Auch wenn so exzitonische Effekte der Teilchen-Loch - Wechselwirkung vernachlässigt werden, konnten für Silizium [87] und Diamant [33] auf diese Weise für die Gapenergie Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit dem Experiment und mit GW -Rechnungen erzielt werden.

Diese ersten Erfolge zeigen, dass QMC-Methoden eine weitere Alternative zur Berechnung von Anregungsenergien darstellen, insbesondere wenn es darauf ankommt, das Gap-Problem von LDA-DFT für angeregte Zustände zu überwinden. Jüngste Rechnungen zum Anregungsspektrum für Moleküle [90] zeigen, dass sich mit QMC eine Genauigkeit erzielen lässt, die mit der von GW -Rechnungen zur Selbstenergie plus der Berücksichtigung von exzitonischen Effekten im Rahmen der Bethe-Salpeter - Gleichung vergleichbar ist.

7.2.2 Angeregte Einteilchenzustände in der Slater-Determinante

Die Berechnung des elektronischen Anregungsspektrums eines Festkörpers im Rahmen von QMC zu entwickeln und zu implementieren, ist ein eigenes Projekt und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Ein direkter und einfach zu implementierender Zugang, einen angeregten Zustand innerhalb einer QMC-Rechnung darzustellen, besteht darin, einen Einteilchenzustand in der Slater-Determinante des Grundzustandes durch einen anderen Zustand zu ersetzen und mit diesem Zustand VMC-Simulationen durchzuführen.

Eine denkbare Möglichkeit, dieses Konzept auf einen am Transport beteiligten

Zustand aus dem Leitungsband zu übertragen, ist die Verwendung von atomaren Wellenfunktionen mit Quantenzahl $4d$ und höher, von antibindenden Hybridorbitalen oder von unbesetzten natürlichen Orbitalen, die durch Diagonalisierung der Einteilchendichtematrix im Rahmen von QMC [88] berechnet werden könnten.

Darüberhinaus kommen auch weitergehende Fragestellungen in Betracht, z. B. die Propagation eines Photoelektrons im Zusammenhang mit der Photoemission [91].

Im Folgenden soll an Hand eines Gaußorbitals $\phi_{\vec{\mu},\sigma}$ exemplarisch gezeigt werden, wie so ein angeregter Zustand implementiert werden kann. Benötigt werden neben dem Zustand auch noch die erste und zweite Ableitung.

$$\phi_{\vec{\mu},\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{\left(\sqrt{2\pi\sigma^2}\right)^3} \exp\left[-\frac{(\vec{r}-\vec{\mu})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (7.13)$$

$$\vec{\nabla}\phi_{\vec{\mu},\sigma}(\vec{r}) = -\frac{\vec{r}-\vec{\mu}}{\sigma^2} \phi_{\vec{\mu},\sigma}(\vec{r}) \quad (7.14)$$

$$\Delta\phi_{\vec{\mu},\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{\sigma^2} \left(\frac{(\vec{r}-\vec{\mu})^2}{\sigma^2} - 3\right) \phi_{\vec{\mu},\sigma}(\vec{r}). \quad (7.15)$$

Definiere den Erzeugungsoperator $\hat{c}_{\vec{\mu},\sigma}^\dagger$ in der Ortsdarstellung als

$$\langle \vec{r} | \hat{c}_{\vec{\mu},\sigma}^\dagger | 0 \rangle = \phi_{\vec{\mu},\sigma}(\vec{r}). \quad (7.16)$$

Als angeregter N -Teilchenzustand ergibt sich

$$|\Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N\rangle = \hat{c}_{\vec{\mu},\sigma}^\dagger \hat{c}_{0,[111]} |\Psi_0^N\rangle. \quad (7.17)$$

In der Notation von Kapitel 7.1 erhält man für die Gesamtenergie

$$E(\vec{\mu}, \sigma; \vec{u}) = \frac{\langle \Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N | \hat{H}(\vec{u}) | \Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N \rangle}{\langle \Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N | \Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N \rangle}. \quad (7.18)$$

Dabei vernichtet der Operator $\hat{c}_{0,[111]}$ das Hybridorbital des Arsenions am Ursprung in Richtung der $[111]$ -Raumdiagonalen. Diese Anregung wird für beliebigen Spin zugelassen, so dass im Falle einer $(2,2,8)$ -Zelle insgesamt zwei der 256 Zustände angeregt werden. Auf die zusätzliche Komplikation einer spinabhängigen Anregung soll im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden, die Berücksichtigung des Spins ist aber ohne Weiteres zu implementieren.

Der Ansatz 7.17 mit dem Gaußorbital (7.13) enthält zwei Variationsparameter. Die Breite σ regelt die Lokalisierung des Zustandes, während $\vec{\mu}$ den Schwerpunkt festlegt. Im Prinzip kann man jetzt über diese Variationsfreiheit verfügen, um zum Beispiel per Minimierung der Varianz einen Eigenzustand zu finden. Da das Hauptaugenmerk aber nicht darauf, sondern auf der Untersuchung der

Elektron-Phonon - Kopplung liegt, soll hier die Variationsfreiheit dazu genutzt werden, verschiedene Aspekte der Elektron-Phonon - Kopplung zu untersuchen. Ein Aspekt besteht u.a. darin, die Beeinflussung eines lokalisierten Zustandes durch Auslenkungen des Gitters zu studieren. Dazu sollte σ relativ klein gewählt werden, um eine hohe Lokalisierung des Zustandes zu erreichen, während der Schwerpunkt zum Beispiel entlang einer hochsymmetrischen Richtung variiert wird. Um eine sinnvolle Wahl für σ zu treffen, wird für verschiedene Werte von σ $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{R}_0)$ als Funktion von $\vec{\mu}$ entlang der Raumdiagonalen betrachtet mit σ als Kurvenparameter. Die einzelnen Datenpunkte werden in unabhängigen QMC-Läufen berechnet.

Aus den Abbildungen 21 bis 23 ergibt sich folgendes Bild: Mit fallendem σ nimmt die Lokalisierung des Gaußpaketes zu, so dass die Variation der Energie $E_\sigma(\vec{\mu})$ zunimmt. Gleichzeitig steigen aber auch die statistischen Schwankungen, da mit zunehmender Lokalisierung die ausreichende Abtastung des Integrationsgebietes im Random walk schwieriger wird. Als Kompromiss zwischen räumlicher und statistischer Signifikanz wird $\sigma = \sigma_0 = 1,0$ a.u. gewählt.

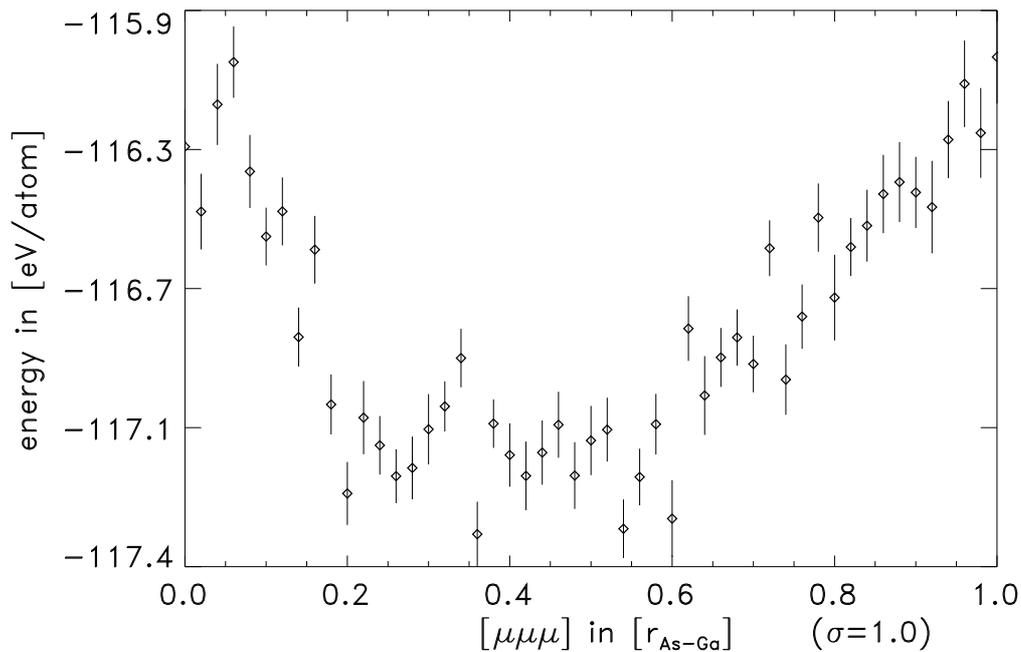


Abbildung 21: Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu})$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

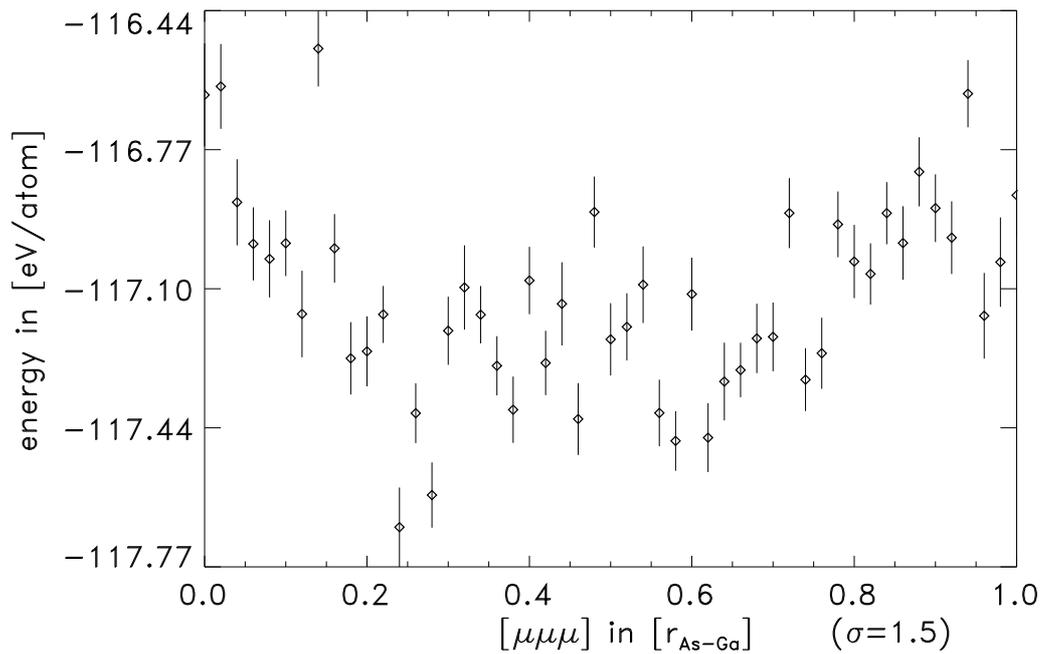


Abbildung 22: Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu})$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,5$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

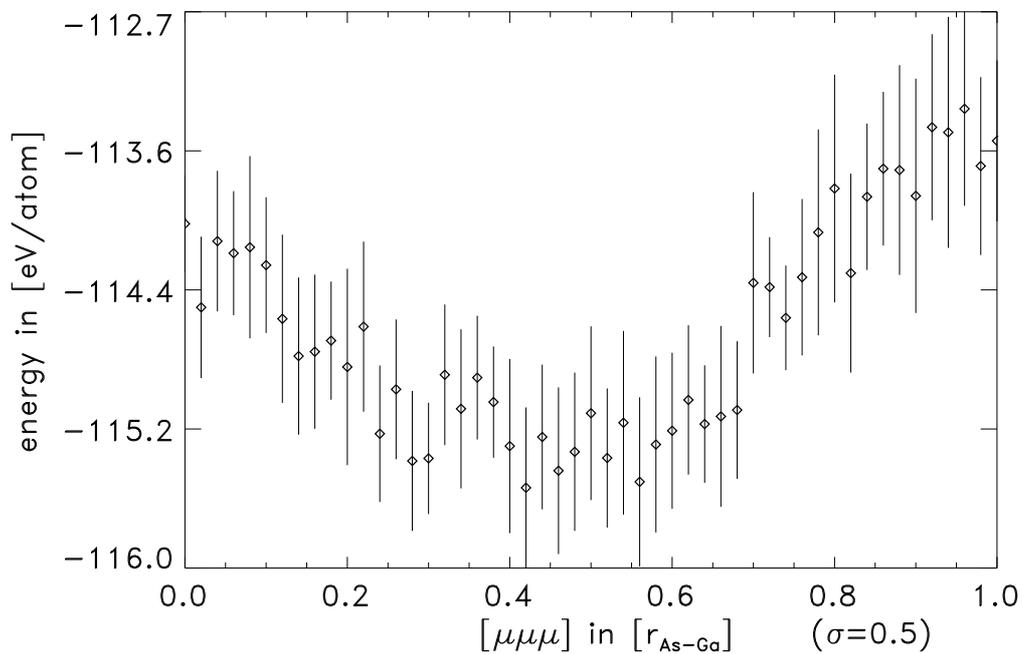


Abbildung 23: Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu})$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma = 0,5$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

7.3 Statistische Signifikanz der Ortsabhängigkeit

Ist der Random walk in der Lage, sowohl den lokalisierten angeregten Zustand als auch die Störung durch die Gitterauslenkung genügend abzutasten, um zu statistisch gesicherten Ergebnissen zu kommen, oder geht alles im Rauschen unter?

Um den Einfluss des Gitters zu modellieren, wird $E(\vec{\mu}, \sigma_0; \vec{u})$ gemäß Gleichung 7.18 für verschiedene Auslenkungsmuster $\vec{u}_+, \vec{u}_-, \vec{u}_0$, s. Gleichung (6.18), als Funktion $E_{\sigma_0}(\vec{\mu}, ; \vec{u})$ von $\vec{\mu}$ entlang der Raumdiagonalen berechnet. $\vec{u}_+, \vec{u}_-, \vec{u}_0$ stehen für Auslenkungen des Gallium-Untergitters in [111]-Richtung mit positiver, negativer und gar keiner Amplitude.

In den Abbildungen 24 bis 26 ist die Gesamtenergie (oben) bzw. ihr statistischer Fehler (unten) gegen die Position des Schwerpunktes $\vec{\mu}$ entlang der Raumdiagonalen in Einheiten des Bindungsabstandes zwischen Arsen und Gallium aufgetragen. Die erheblichen statistischen Schwankungen in den Einzelenergien lassen sich per Interpolation deutlich glätten. Es lassen sich folgende Beobachtungen aus einem Vergleich der Abbildungen 24 bis 26 treffen: Die absoluten Werte für die Gesamtenergie sind gegeneinander aufgrund der Energie der Gitterauslenkung verschoben. Zwei der Maxima in der Gesamtenergie folgen genau der Position der Gallium-Atome, die im Fall \vec{u}_0 bei 1 und 5 liegen. Die Maxima in den Gesamtenergien korrespondieren mit Maxima im Fehler. Das Minimum in der Gesamtenergie liegt wie zu erwarten zwischen dem Arsen- und Galliumatom in der Nähe des Ursprunges, wo sich gerade das Loch des nicht besetzten Hybridorbitals befindet. In diesem Bereich ist der statistische Fehler der Einzelwerte zwar relativ klein, aber ein ausgeprägtes Minimum lässt sich nur schwer erkennen. Der Bereich der Arsen- und Gallium-Lücke unterliegt dagegen kaum einem Einfluss durch die Gitterauslenkung.

Vergleicht man die Standardabweichung der Gesamtenergie $\sigma(E_{tot})$ mit der des Grundzustandes, so ergibt sich beispielsweise für den Zustand $\vec{\mu} = 0,41 \vec{r}_{As-Ga}$ und $\sigma = \sigma_0 = 1$ mit 19,1 eV ein etwas größerer Wert als die 18,7 eV des Grundzustandes.

Der Bereich der Arsen-Gallium-Bindung ist in den Abbildungen 27 bis 29 noch einmal vergrößert dargestellt. Die durchgezogene und gestrichelte Linie zeigen zwei verschiedene Interpolationslinien, bei denen die Anzahl an Iterationen und Interpolationsnachbarn unterschiedlich gewählt worden ist. Deren Abweichungen voneinander ist ein weiteres Maß für die verbliebene statistische Unsicherheit. Wiederum ist das Schieben des (rechten) Maximums mit der Position des Gallium-Atoms als deutlichster Unterschied zu erkennen. Dadurch wird auch der Bereich um das Minimum einmal steiler bzw. flacher. Die Lage des absoluten Minimums bleibt aber ungefähr konstant.

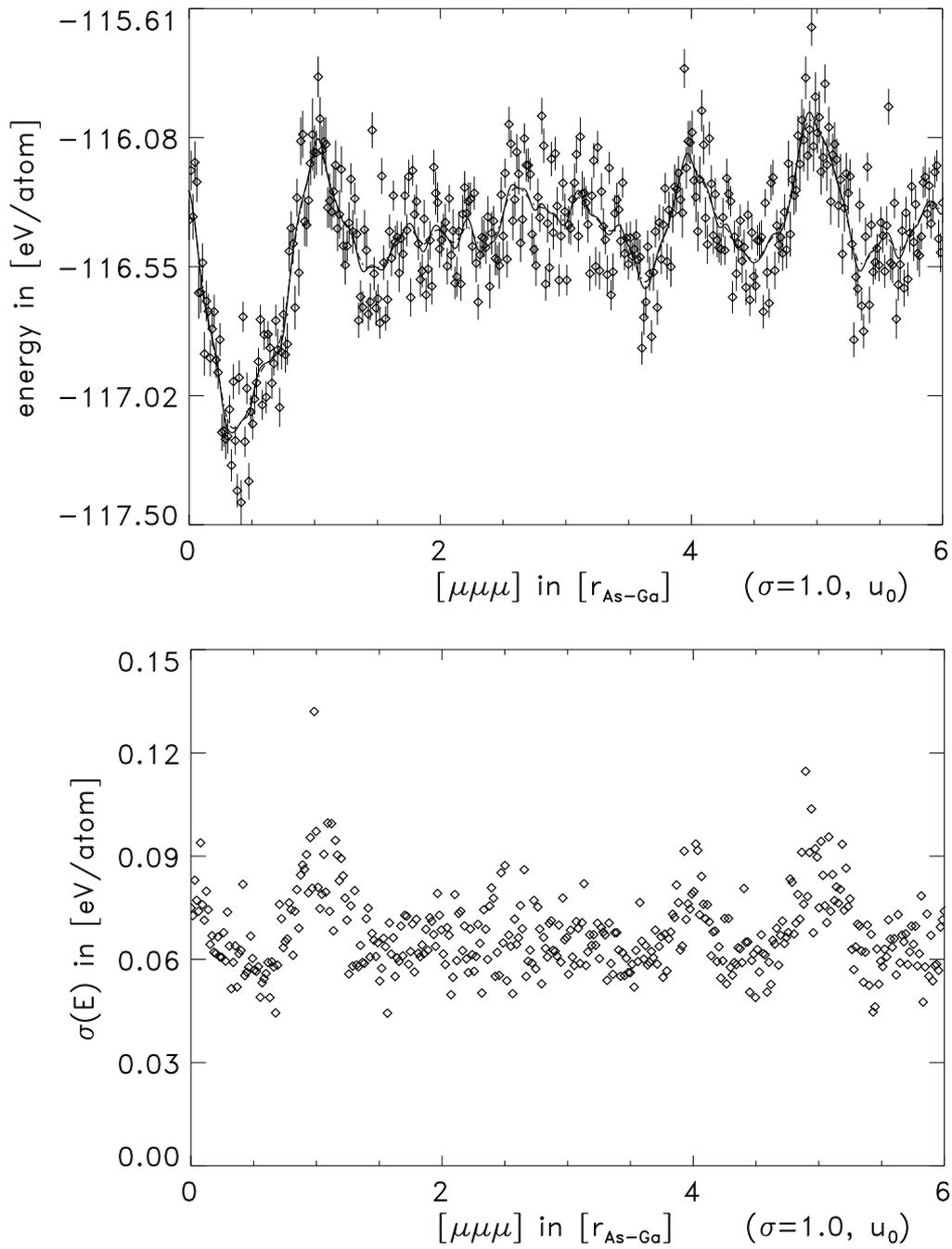


Abbildung 24: Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_0)$ [oben] und ihr statistischer Fehler $\sigma(E)$ [unten] in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ ohne Gitterauslenkung (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

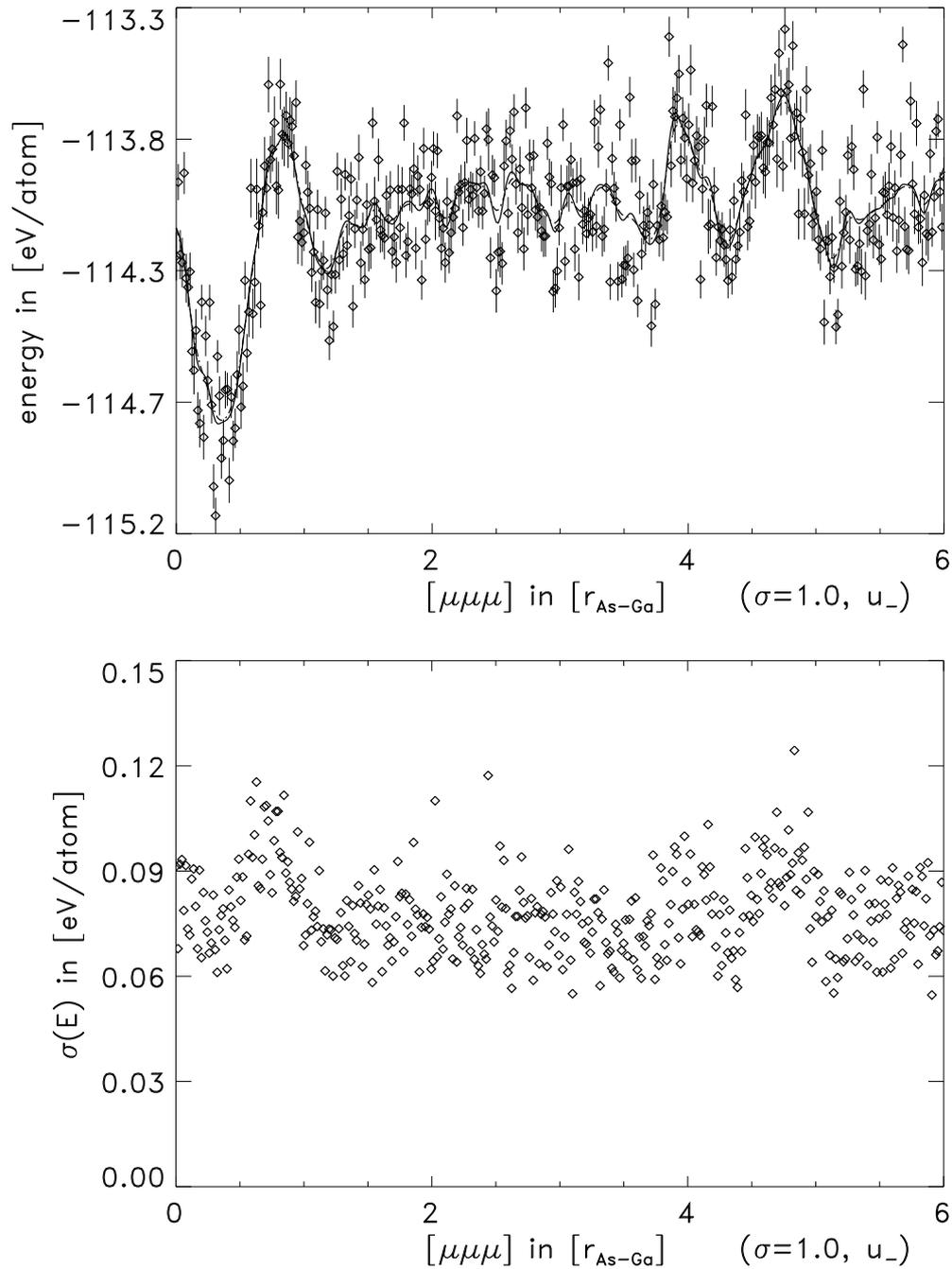


Abbildung 25: Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_-)$ [oben] und ihr statistischer Fehler $\sigma(E)$ [unten] in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ mit Gitterauslenkung \vec{u}_- (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

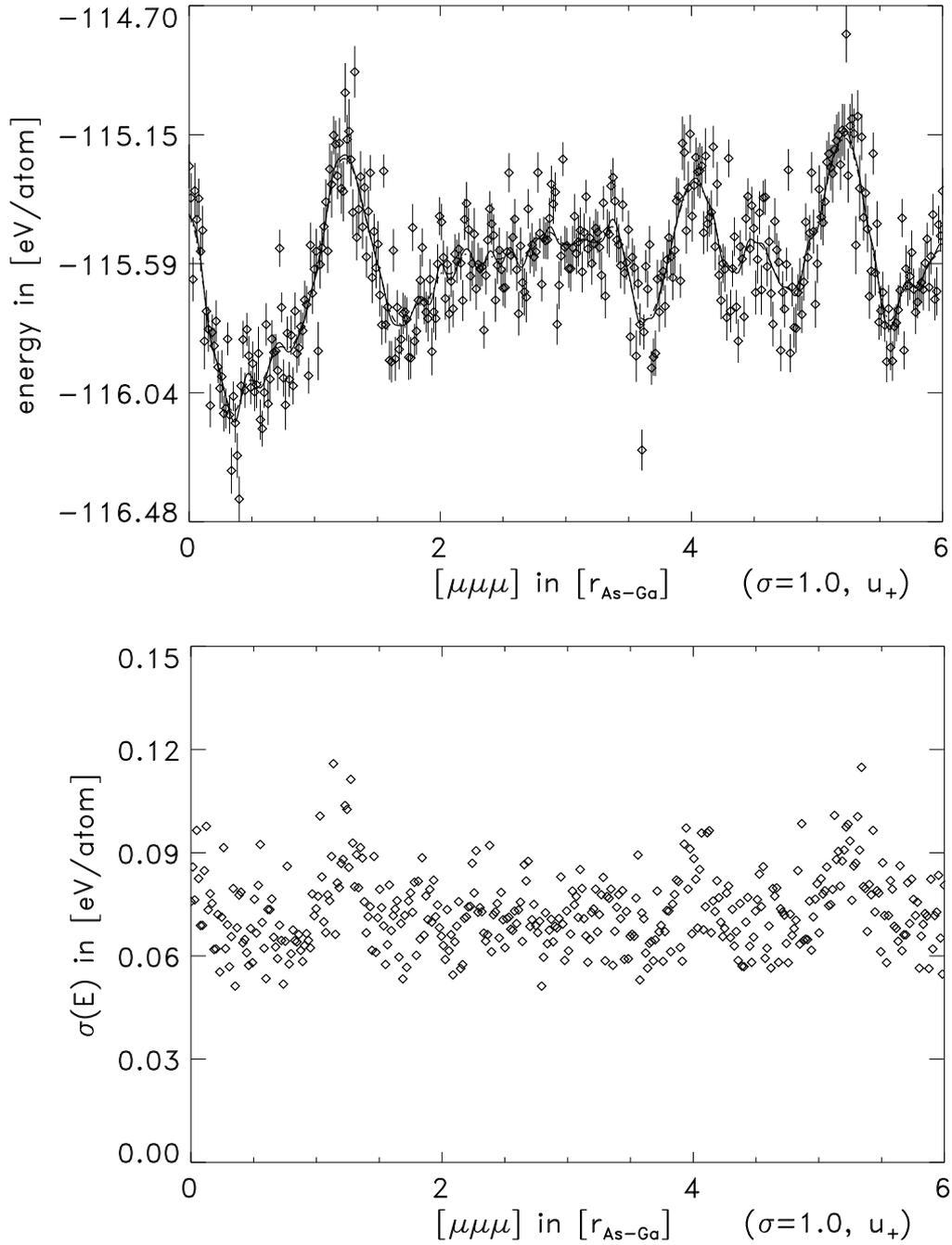


Abbildung 26: Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_+)$ [oben] und ihr statistischer Fehler $\sigma(E)$ [unten] in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ mit Gitterauslenkung \vec{u}_+ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

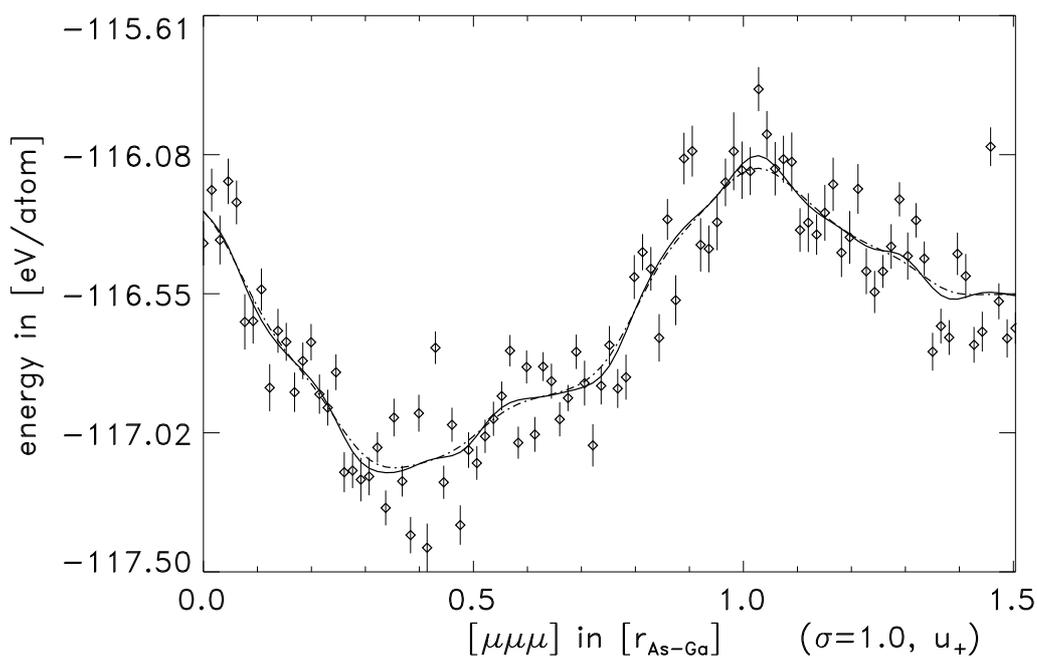


Abbildung 27: Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{v}_0)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ ohne Gitterauslenkung [Ausschnitt] (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

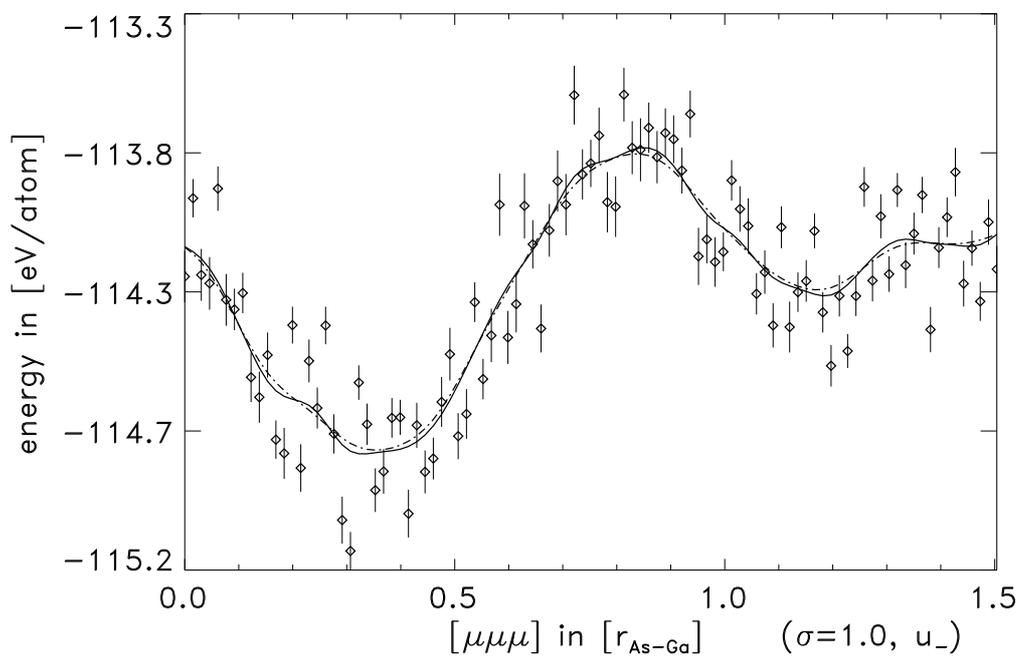


Abbildung 28: Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{v}_-)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ mit Gitterauslenkung \vec{v}_- [Ausschnitt] (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

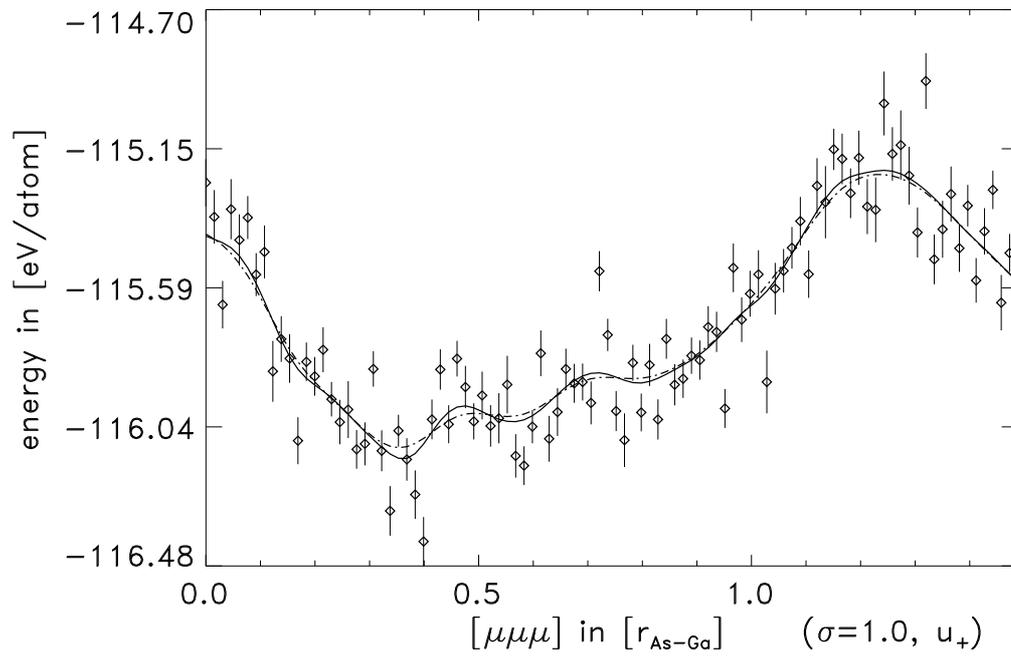


Abbildung 29: Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_+)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ mit Gitterauslenkung \vec{u}_+ [Ausschnitt] (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

7.4 Interpretation der Ortsabhängigkeit als lokales Potential?

Die Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u})$ hängt für festes σ , wie in Kap. 7.3 dargestellt worden ist, vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals ab. Eine mögliche Interpretation besteht darin, dies als lokales Potential des angeregten Zustandes aufzufassen

$$V(\vec{r} = \vec{\mu}; \vec{u}) = E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}). \quad (7.19)$$

Durch die Auslenkung des Gitters kann sich dieses Potential ändern. Die Differenz $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_0) - E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_\pm)$ entspricht gerade der Änderung des Potentials durch die Gitterauslenkung \vec{u}_+ bzw. \vec{u}_- und ist in Abbildung 30 bzw. 31 aufgetragen. Wie schon bei den absoluten Größen treten auch bei den Differenzen die deutlichsten Effekte in den Bereichen der Arsen-Gallium-Bindung auf, während ansonsten die Effekte im statistischen Rauschen verschwinden. Deswegen wird auf eine weitergehende Analyse oder gar Auswertung zum Beispiel mit einer Fourier-Transformation verzichtet.

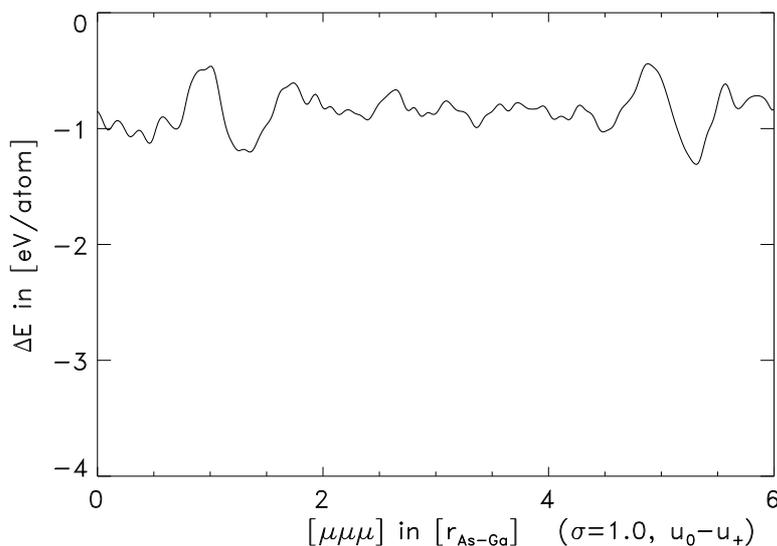


Abbildung 30: Differenz der Gesamtenergien $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_0) - E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_+)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 32 die Differenz $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_+) - E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_-)$ aufgetragen. Da man sich mit den Amplituden der Gitterauslenkung bereits im asymmetrischen Bereich befindet, wie schon im Zusammenhang mit Abb. 17 in Kapitel 6.5.1 diskutiert worden ist, schwankt die Differenz nicht um den Wert Null, sondern ist um den Energieunterschied beider Gitterauslenkungen verschoben. Der Effekt auf Grund der Störung durch den angeregten Zustand ist also um eine Größenordnung kleiner als die Störung durch das Gitter. Dies ist

angesichts der Auslenkung aller Kerne in der Simulationszelle und der Anregung nur eines Hybridorbitales in der Slater-Determinante auch nicht anders zu erwarten.

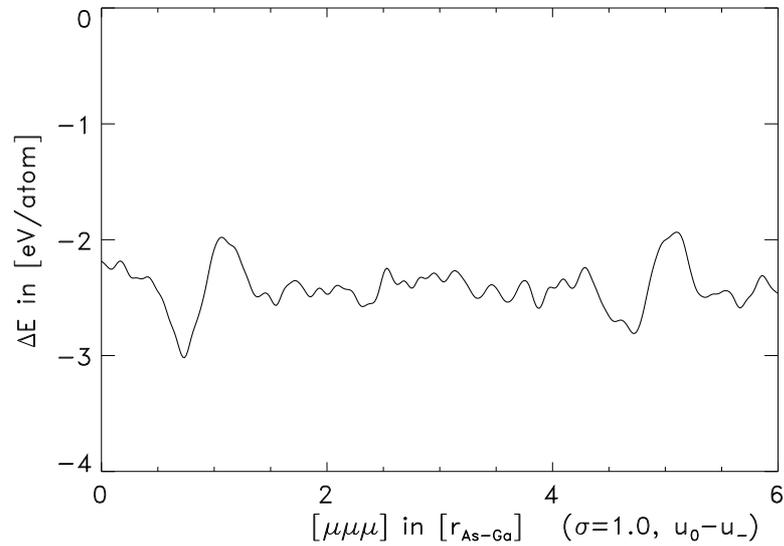


Abbildung 31: Differenz der Gesamtenergien $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_0) - E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_-)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

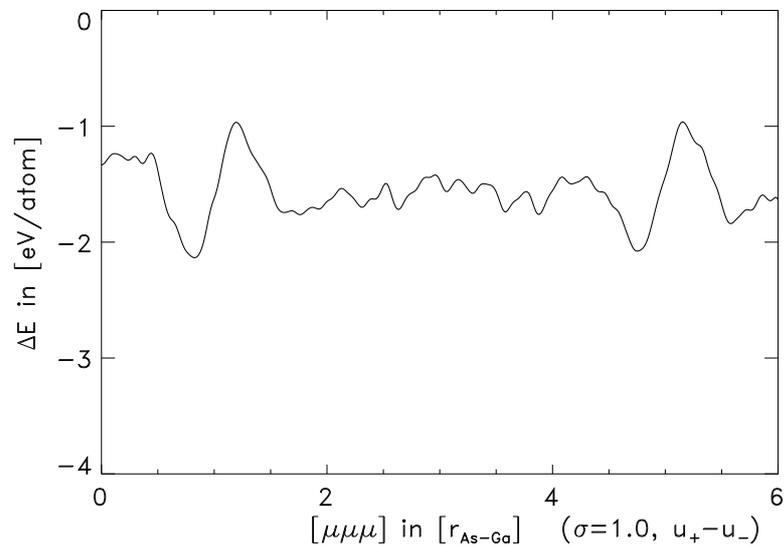


Abbildung 32: Differenz der Gesamtenergien $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_+) - E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_-)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

7.5 Deformationspotentiale

Während in den Kapiteln 7.3 und 7.4 die Abhängigkeit der Gesamtenergie vom Schwerpunkt des angeregten Zustandes im Vordergrund stand, soll hier für feste Werte von $\vec{\mu} = 0,41 \vec{r}_{As-Ga}$ und $\sigma = \sigma_0 = 1$ das optische Deformationspotential d_O des Zustandes $\Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N$ gemäß Formel 7.11 aufgrund einer Gitterauslenkung durch ein optisches Phonon innerhalb der QMC-Methode berechnet werden.

Um die statistische Signifikanz dieses Zugangs weiter zu testen und einen engeren Bezug zu Zuständen in Leitungsbändern herzustellen, bietet es sich an, statt eines lokalisierten Gaußorbitals alternativ auch delokalisierte Zustände als angeregten Zustand zu wählen und die Deformationspotentiale dieser verschiedenen Zustände miteinander zu vergleichen. Eine besonders einfache Wahl ist eine ebene Welle ϕ_G oder als Extremfall ein räumlich konstanter Zustand ϕ_c . In Analogie zur Wahl des Schwerpunktes des Gaußorbitals entlang der Raumdiagonalen ist hier $\vec{G} = \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1)2\pi/g$ gewählt worden, auch wenn dies nicht völlig kompatibel zu einer (2,2,8)-Zelle ist. Die Erwartungswerte T und F^2 der kinetischen Energie stimmen allerdings bis auf 0,01 eV/Atom überein im Vergleich zu 0,02 eV/Atom für Ψ_0^N . Nimmt man dies als Maß für den Integrationsfehler, so liegt er unter dem statistischen Fehler (vgl. Tabelle 6).

Die mit QMC berechneten Gesamtenergien $E(\vec{\lambda}; \vec{R})$ (s. Formel 7.3) sind für die verschiedenen angeregten Zustände und Amplituden der Gitterauslenkung eines optischen Phonons in Tabelle 6 zusammen gestellt.

$\Psi_{\vec{\lambda}}^N$	Ψ_0^N	$\Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N$	Ψ_c^N	Ψ_G^N
\vec{u}_-	-115,013(28)	-114,773(20)	-114,548(23)	-114,575(24)
$\vec{u}_-/2$	-116,895(20)	-116,653(21)	-116,495(20)	-116,451(20)
\vec{u}_0	-117,311(19)	-117,133(20)	-116,998(19)	-116,976(21)
$\vec{u}_+/2$	-117,037(18)	-116,749(17)	-116,707(22)	-116,774(19)
\vec{u}_+	-116,419(18)	-116,086(17)	-116,121(20)	-116,166(18)

Tabelle 6: Gesamtenergie in eV/Atom für verschiedene angeregte Zustände und Gitterauslenkungen (System (2,2,8), lokales Pseudopotential). Für $\Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N$ wird die Energie $E(\vec{\mu} = 0,41 \vec{r}_{As-Ga}, \sigma_0 = 1; \vec{u})$ verwendet. Die Zahlen in Klammern sind die Unsicherheit in den letzten beiden Stellen.

Die Anregungsenergien δE werden daraus nach Formel 7.6 berechnet und sind in Tabelle 7 dargestellt. Als Normierung für die Anregungsenergie wird Energie pro angeregtem Elektron gewählt, so dass sich die Zahlen direkt mit den üblichen Zahlen in Bandstrukturen $E(\vec{k})$ vergleichen lassen.

Die Änderung der Anregungsenergien der Zustände auf Grund der Wechselwirkung mit dem Gitter sind in der Abbildung 33 gegen die Amplitude der Gitterauslenkung eines optischen Phonons aufgetragen und in der Tabelle 8 zusammengefasst.

$\Psi_{\vec{\lambda}}^N$	Ψ_0^N	$\Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N$	Ψ_c^N	Ψ_G^N
\vec{u}_-	0,0	7,7	14,9	14,0
$\vec{u}_-/2$	0,0	7,8	12,8	14,2
\vec{u}_0	0,0	5,7	10,0	10,7
$\vec{u}_+/2$	0,0	9,2	10,5	8,4
\vec{u}_+	0,0	10,7	9,6	8,1

Tabelle 7: Anregungsenergie δE in eV/Elektron verschiedener angeregter Zustände für verschiedene Gitterauslenkungen bezogen auf die Energie $E_0(\vec{u})$ im Grundzustand (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

$\Psi_{\vec{\lambda}}^N$	$\Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N$	Ψ_c^N	Ψ_G^N
\vec{u}_-	2,0	4,8	3,3
$\vec{u}_-/2$	2,1	2,8	3,5
\vec{u}_0	0,0	0,0	0,0
$\vec{u}_+/2$	3,5	0,5	-2,3
\vec{u}_+	5,0	-0,5	-2,6

Tabelle 8: Einfluss der Gitterauslenkungen auf die Anregungsenergie δE verschiedener angeregter Zustände in eV/Elektron (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

Der lineare Koeffizient des Ausgleichspolynoms durch die Datenpunkte ist gerade das gesuchte Deformationspotential $d_{\vec{\lambda},O}$ (s. Gleichung 7.10). Dessen Wert samt Fehler wird aus einem Vergleich eines quadratischen und kubischen Fits bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Da dies die ersten Zahlenwerte zur Elektron-Phonon - Kopplung überhaupt sind, die mit Hilfe von VMC-Rechnungen zur Vielteilchen-Schrödingergleichung ermittelt worden sind, stellt sich erst einmal die Frage nach der Größenordnung und dem Vorzeichen.

$\Psi_{\vec{\lambda}}^N$	$\Psi_{\vec{\mu},\sigma}^N$	Ψ_c^N	Ψ_G^N
$d_{\vec{\lambda},O}$	1,45(02)	-2,33(21)	-5,1(16)

Tabelle 9: Einfluss des optischen Phonons auf die Anregungsenergie δE verschiedener angeregter Zustände: Optisches Deformationspotential $d_{\vec{\lambda},O}$ in eV/ a_B (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).

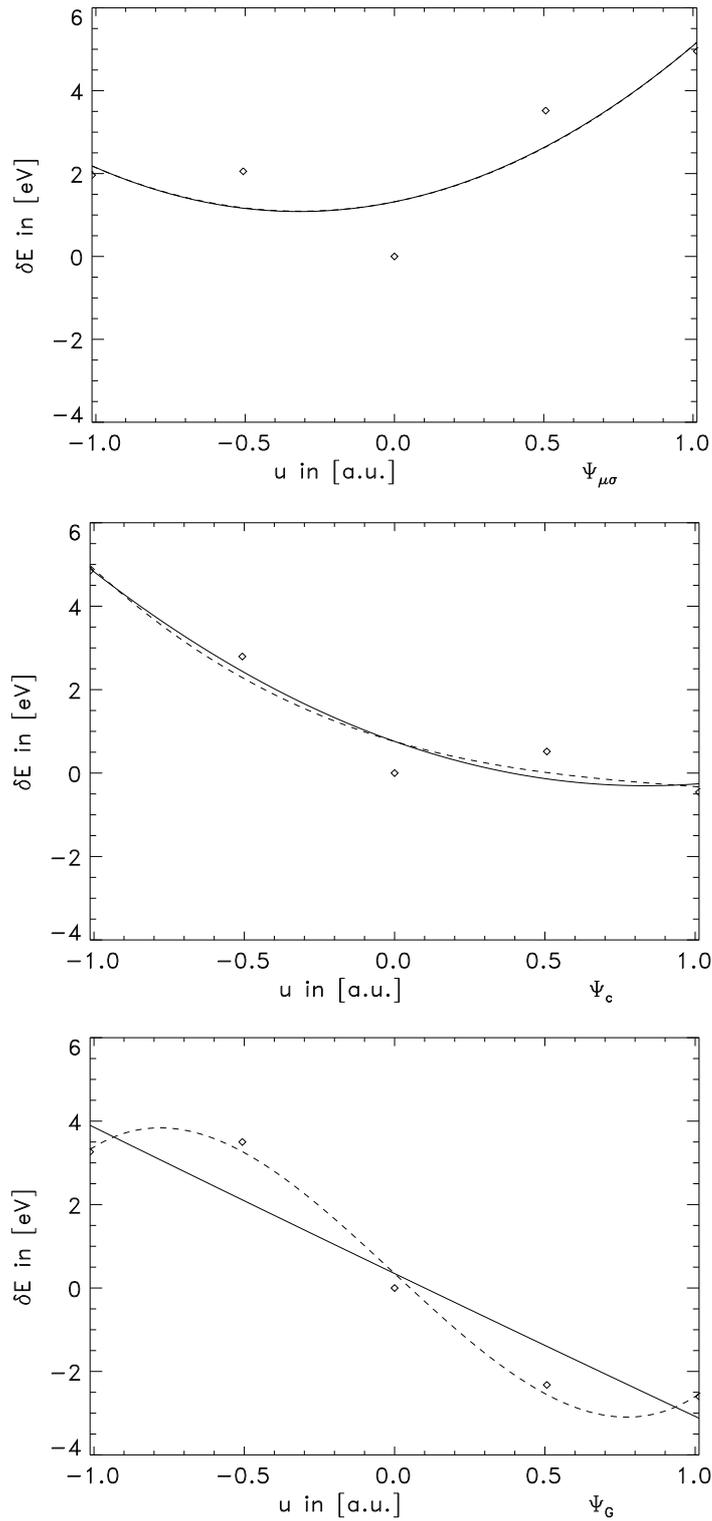


Abbildung 33: Änderung der Anregungsenergie δE der Zustände $\Psi_{\mu,\sigma}^N$, Ψ_c^N und Ψ_G^N in Abhängigkeit der Amplitude der Gitterauslenkung eines optischen Phonons (System (2,2,8), lokales Pseudopotential). Die durchgezogene (gestrichelte) Linie stellt eine quadratische (kubische) Ausgleichskurve dar.

Leider kommen in der Literatur verschiedene Normierungen für die Deformationspotentiale vor, je nachdem, ob die Auslenkung der Phononen in Einheiten der Gitterkonstante, des Bindungsabstandes oder der Auslenkung aufgrund eines einzelnen Phonons angegeben wird. Oft wird als Einheit einfach nur eV angegeben, wie z.B. in Ref. [29], wobei die Gitterauslenkung in Einheiten der Gitterkonstanten gemessen wird und je nach Art des Deformationspotentials und Konvention noch Zahlenwerte der Größenordnung 1 als Vorfaktoren hinzukommen. Die dort für GaAs angegebenen Zahlenwerte von d_o , dem optischen Deformationspotential für die obere Valenzbandkante am Γ -Punkt, bewegen sich zwischen 29,1 und 41,0 eV (Theorie) bzw. 41,0 und 48,0 eV (Experiment), entsprechend 2,9 bis 4,0 eV/ a_B bzw. 4,0 bis 4,7 eV/ a_B . Für die optischen Deformationspotentiale am L -Punkt ergeben sich Werte ähnlicher Größenordnung, allerdings mit negativem Vorzeichen.

Es bleibt als erstes Ergebnis festzuhalten, dass die Größenordnung der vorliegenden QMC-Daten realistisch ist. Ob die unterschiedlichen Vorzeichen für lokalisierte und delokalisierte Zustände signifikant sind, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht entschieden werden.

8 Zusammenfassung

Quanten-Monte-Carlo - Simulationen sind ein stochastisches Integrationsverfahren, mit dem die Gesamtenergie von Festkörpern berechnet werden kann. Im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren haben sie den fundamentalen Vorteil, die Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen im Festkörper in direkter Weise zu erfassen. Auf der sicheren Basis des Variationsprinzips der minimalen Energie erlauben sie die Berücksichtigung quantenmechanischer Vielteilcheneffekte im Hamilton-Operator und in der Wellenfunktion. Die Grundzustandseigenschaften von Atomen und Festkörpern lassen sich auf diese Weise schon mit sehr hoher Genauigkeit vorhersagen.

Es war das Ziel dieser Arbeit, den Anwendungsbereich dieser Methode auf strukturelle und dynamische Eigenschaften von Festkörpern und deren Oberflächen zu erweitern. Dazu waren umfangreiche Modifikationen in Theorie und Programm erforderlich.

All die vorgestellten Ergebnisse hätten nicht erzielt werden können ohne die Nutzung von Parallelrechnern mit bis zu 400 CPUs. Durch Gebietszerlegung im Raum der Variationsparameter und im Raum der Gitterauslenkungen konnte eine nahezu lineare Skalierung erzielt werden.

Als geeignete Randbedingung zur Modellierung von Festkörperoberflächen konnte die Geometrie einer dünnen Schicht herangezogen werden.

Der daraus resultierende, schichtenaufgelöste Hamilton-Operator lässt sich durch die Einführung eines ortsfesten Jelliums so in konvergente Anteile zerlegen, dass eine genaue numerische Auswertung mit Hilfe einer 2D-Ewaldmethode möglich ist, ohne Näherungen in der Gesamtenergie in Kauf nehmen zu müssen.

Um Systeme wie die Oberfläche oder Eigenschwingungen des Kerngitters zu betrachten, bei denen die Symmetrie geringer als im Grundzustand des Volumens ist, wird für die Kerne in der Simulationszelle nur noch die Periodizität bzgl. des Übergitters der Simulationszelle vorausgesetzt. Auf dieser flexiblen Darstellung des exakten Hamilton-Operators (Kap. 5.4) basieren alle weiteren, hier vorgenommenen Untersuchungen.

Im Slater-Jastrow - Ansatz für die Wellenfunktion (Kap. 5.5) erwies sich die geradlinige Übertragung des volumenabgeleiteten Ansatzes als bei weitem nicht ausreichend, wie eine erste Finite size - Analyse bei Erhöhen der Systemgröße zeigte. Als Mechanismus dafür konnte der glättende Effekt des Jastrowfaktors auf die Elektronendichte bestätigt werden. Erst nach der Einführung eines neuen Confinementterms, der die Lokalisierung der Elektronen auf das gesamte Oberflächensystem optimiert, gelang es, eine positive Bindungsenergie für die Oberfläche zu erzielen sowie ein konsistentes Finite size - Verhalten in der Gesamtenergie zu erreichen. Ein in diesem Stadium der Optimierung durchgeführter Vergleich des Duke-Modells von GaAs(110) mit der volumenterminierten idealen Geometrie konnte jenes als realistisches Rekonstruktionsmodell bestätigen, allerdings nur innerhalb der derzeitigen statistischen Auflösung.

Wie sich im Ansatz für die Wellenfunktion zusätzlicher, oberflächenspezifischer

Variationsspielraum schaffen lässt, wurde an Hand von Orbitalparametern im Dangling bond - Orbital exemplarisch gezeigt. Zum Abschluss wurde ein erster Versuch vorgestellt, wie eine quantitative Auswertung der Ergebnisse fortgesetzt werden kann. Das Erreichen der richtigen Größenordnung für die Oberflächenenergie (Kap. 5.6) ist als erster Schritt in diese Richtung zu werten.

Zur Untersuchung der Gitterschwingungen (Kap. 6) wurde ein *frozen phonon* Zugang implementiert, bei dem dem Kerngitter statische Auslenkungsmuster aufgeprägt werden. Für eine typische Gitterauslenkung eines optischen Phonons in GaAs konnte eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment mit einer Genauigkeit im meV-Bereich erzielt werden.

Mit der Untersuchung der Elektron-Phonon - Kopplung mit Hilfe von QMC-Rechnungen zur Vielteilchen-Schrödingergleichung wurde absolutes Neuland betreten. Hier stand eine Analyse zur prinzipiellen Durchführbarkeit im Vordergrund.

Die Implementation eines lokalisierten angeregten Zustandes als Probezustand zur Erzeugung eines lokalen Potentials konnte zwar durchgeführt werden. Die Änderung dieses Potentials aufgrund der Gitterauslenkung quantitativ auszuwerten, wurde allerdings durch das statistische Rauschen erschwert, so dass eine weitergehende Interpretation der Ortsabhängigkeit zurückgestellt wurde.

Ein erster Bezug zum Einteilchenbild konnte für die optischen Deformationspotentiale über die Änderung der Anregungsenergie aufgrund der Auslenkung des Gitters hergestellt werden. Erste Ergebnisse hierzu für verschiedene, lokalisierte und delokalisierte, angeregte Zustände liegen in der richtigen Größenordnung, so dass weitere Untersuchungen zu dieser Fragestellung aussichtsreich erscheinen.

Insgesamt zeigen die vorgestellten Ergebnisse, dass Quanten-Monte-Carlo - Simulationen auch für diese komplexeren Systeme eine aussichtsreiche und vor allem komplementäre Alternative zu herkömmlichen Verfahren sind.

Ausblick

Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit viele Schwierigkeiten aus dem Weg geräumt werden konnten, so ist der Spielraum für zukünftige Aktivitäten groß:

Für die weitere Analyse der Elektron-Phonon - Kopplung ist die strenge Einbeziehung angeregter Zustände notwendig, wofür erste Ansätze zur Verfügung stehen. Vielversprechend ist vor allem die Analyse von Systemen, wo herkömmliche Verfahren an ihre Grenzen stoßen.

Insbesondere für die Oberflächenrechnungen ist ein robusteres Minimierungsverfahren hilfreich. Bei der Optimierung von oberflächenspezifischen Variationsparametern könnte die Verwendung von *correlated sampling* Methoden hilfreich sein, um die notwendige Rechenzeit zu begrenzen. Denkbar ist auch eine Kombination mit anderen QMC-Methoden wie Diffusions-Quanten-Monte-Carlo mit der bisher optimierten Wellenfunktion als geeignetem Ausgangspunkt.

Zukünftige Fragestellungen könnten sich einerseits auf methodische Schwerpunkte zu fundamentalen Größen wie der Paarkorrelationsfunktion und dem Austausch-Korrelations-Funktional für die Oberfläche konzentrieren, oder andererseits unter Einbeziehung der Molekulardynamik neue Anwendungsgebiete wie Adsorption und Diffusion an Oberflächen erschließen.

Literatur

- [1] H. Eckstein und W. Schattke
Variational quantum Monte Carlo ground state of lithium on a Slater orbital basis
Physica A **216**, 151 (1995).
- [2] H. Eckstein, W. Schattke, M. Reigrotzki und R. Redmer
Variational quantum Monte Carlo ground state of GaAs
Phys. Rev. B **54**, 5512 (1996).
- [3] H. Eckstein
Quantenmechanische Monte-Carlo-Simulationen zum Hochfeldtransport in Galliumarsenid
Dissertation, Universität Kiel (1996).
- [4] P. Hohenberg und W. Kohn
Inhomogenous Electron Gas
Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [5] W. Kohn und L. J. Sham
Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects
Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [6] D. M. Ceperley und B. J. Alder
Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method
Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [7] L. Hedin
New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem
Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [8] L. Hedin und S. Lundquist
Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids
Solid State Physics **23**, 1 (1969).
- [9] M. S. Hybertsen and S. G. Louie
Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies
Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [10] A. Bödicker
Vielteilcheneffekte und Photoemissionstheorie am Beispiel des Schichtkristalls $TiTe_2$
Dissertation, Universität Kiel (1996).

- [11] J.-T. Hoefft, M. Kittel, M. Polcik, S. Bao, R. L. Toomes, J.-H. Kang, D. P. Woodruff, M. Pascal und C. L. A. Lamont
Molecular Adsorption Bond Lengths at Metal Oxide Surfaces: Failure of Current Theoretical Methods
Phys. Rev. Lett. **87**, 086101 (2001).
- [12] S. Fahy, X. W. Wang und S. G. Louie
Variational Quantum Monte Carlo Nonlocal Pseudopotential Approach to Solids: Cohesive and Structural Properties of Diamond
Phys. Rev. Lett. **61**, 1631 (1988).
- [13] S. Fahy, X. W. Wang und S. G. Louie
Variational Quantum Monte Carlo Nonlocal Pseudopotential Approach to Solids: Formulation and application to diamond, graphite, and silicon
Phys. Rev. B **42**, 3503 (1990).
- [14] X.-P. Li, R. J. Needs, R. M. Martin und D. M. Ceperley
Green's-function quantum Monte Carlo study of a jellium surface
Phys. Rev. B **45** (11), 6124 (1992).
- [15] P. H. Acioli und D. M. Ceperley
Diffusion Monte Carlo study of jellium surfaces: Electronic densities and pair correlation functions
Phys. Rev. B **54** (23), 17199 (1996).
- [16] R. Bahnsen, D. Schulz, W. Schattke und R. Redmer
Many-body calculations for the relaxed (110) surface of GaAs
Czech. J. Phys. **49** (11), 1519 (1999).
- [17] M. Nekovee und J. M. Pitarke
Recent Progress in the Computational Many-Body Theory of Metal Surfaces
Comput. Phys. Commun. **137**, 123 (2001).
- [18] R. Bahnsen, H. Eckstein, W. Schattke, N. Fitzner und R. Redmer
Variational quantum Monte Carlo calculations for solid surfaces
Phys. Rev. B **63**, 235415 (2001).
- [19] S. B. Healy, C. Filippi, P. Kratzer, E. Penev und M. Scheffler
Role of Electronic Correlation in the Si(100) Reconstruction: A Quantum Monte Carlo Study
Phys. Rev. Lett. **87**, 016105 (2001).
- [20] M. Stobbe
Theoretische Untersuchung der Stoßionisation und des elektronischen Transports in Halbleitern
Dissertation, Universität Rostock (1993).

- [21] M. Stobbe, R. Redmer und W. Schattke
Impact Ionization Rate in GaAs
Phys. Rev. B **49** (7), 4494 (1994).
- [22] M. Reigrotzki, M. Stobbe und R. Redmer
Impact Ionization Rate in ZnS
Phys. Rev. B **52**, 1456 (1995).
- [23] M. Reigrotzki, R. Redmer, I. Lee, S. S. Pennathur, J. F. Wager,
S. M. Goodnick, P. Vogl, H. Eckstein und W. Schattke
Impact ionization rate and high-field transport in ZnS with nonlocal band structure
J. Appl. Phys. **80**, 5054 (1996).
- [24] M. Reigrotzki, M. Dür, W. Schattke, N. Fitzer, R. Redmer und
S. M. Goodnick
High-Field Transport and Impact Ionization in Wide Bandgap Semiconductors
Phys. stat. sol. (b) **204**, 528 (1997).
- [25] M. Reigrotzki
Theoretische Untersuchungen zur Stoßionisation und zum Hochfeldtransport in Halbleitern
Dissertation, Universität Rostock (1998).
- [26] M. Reigrotzki, R. Redmer, N. Fitzer, S. M. Goodnick, M. Dür und
W. Schattke
Hole initiated impact ionization in wide band gap semiconductors
J. Appl. Phys. **86**, 4458 (1999).
- [27] R. Redmer, J. R. Madureira, N. Fitzer, S. M. Goodnick, W. Schattke
und E. Schöll
Field effect on the impact ionization rate in semiconductors
J. Appl. Phys. **87**, 781 (2000).
- [28] S. Zollner, S. Gopalan und M. Cardona
Microscopic theory of intervalley scattering in GaAs: k dependence of deformation potentials and scattering rates
J. Appl. Phys. **68**, 1682 (1990).
- [29] W. Pötz und P. Vogl
Theory of optical-phonon deformation potentials in tetrahedral semiconductors
Phys. Rev. B **24**, 2025 (1981).
- [30] A. Blacha, H. Presting und M. Cardona
Deformation Potentials of $k=0$ States of Tetrahedral Semiconductors
Phys. stat. sol. (b) **126**, 11 (1984).

- [31] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller
Equation of State Calculations by Fast Computing Machines
J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [32] Das Programmpaket QIRM — Quantum Monte Carlo for Inhomogeneous Real Materials — ist frei verfügbar unter <http://www.tp.cau.de/schattke/qirm/> oder per Email an qirm@tp.cau.de
- [33] W. M. C. Foulkes, L. Mitáš, R. J. Needs und G. Rajagopal
Quantum Monte Carlo simulations of solids
Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).
- [34] P. P. Ewald
Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale
Annalen der Physik **64**, 253 (1921).
- [35] H. Eckstein
Vergleich verschiedener Ansätze für die Wellenfunktion bei der quantenmechanischen Monte-Carlo-Simulation von Festkörpern
Diplomarbeit, Universität Kiel (1991).
- [36] T. Kato
Commun. Pure Appl. Math. **10**, 151 (1957).
- [37] C. J. Umrigar, K. G. Wilson und J. W. Wilkins
Optimized Trial Wave Functions for Quantum Monte Carlo Calculations
Phys. Rev. Lett. **60**, 1719 (1988).
- [38] M. P. Nightingale und C. J. Umrigar
Monte Carlo Optimization of Trial Wave Functions in Quantum Mechanics and Statistical Mechanics in
Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods, W. A. Lester,
World Scientific; Singapur (1997).
- [39] A. J. Williamson, S. D. Kenny, G. Rajagopal, A. J. James, R. J. Needs, L. M. Fraser, W. M. C. Foulkes und P. Maccullum
Optimized wave functions for quantum Monte Carlo studies of atoms and solids
Phys. Rev. B **53**, 9640 (1996).
- [40] C.-J. Huang, C. J. Umrigar und M. P. Nightingale
Accuracy of Electronic Wave Functions in Quantum Monte Carlo: the Effect of High-Order Correlations
J. Chem. Phys. **107**, 3007 (1997).

- [41] P. R. C. Kent, R. J. Needs und G. Rajagopal
Monte Carlo energy and variance minimization techniques for optimizing many-body wave functions
Phys. Rev. B **59**, 12344 (1999).
- [42] S. Fahy
Variational Monte Carlo in Solids in
Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry,
M. P. Nightingale und C. J. Umrigar, NATO Science Series, Vol. C **525**,
Kluwer; Dordrecht (1999).
- [43] C. Filippi und S. Fahy
Optimal orbitals from energy fluctuations in correlated wave functions
J. Chem. Phys. **112**, 3523 (2000).
- [44] V. Blobel und E. Lohrmann
Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse
Teubner; Stuttgart, Leipzig (1998).
- [45] R. Car und M. Parrinello
Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory
Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [46] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias und
J. D. Joannopoulos
*Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations:
molecular dynamics and conjugate gradients*
Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [47] C. J. Umrigar
*Two Aspects of Quantum Monte Carlo: Determination of Accurate
Wavefunctions and Determination of Potential Surfaces of Molecules*
Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp. **23**, 217 (1989).
- [48] C. Filippi und C. J. Umrigar
Correlated sampling in quantum Monte Carlo: A route to forces
Phys. Rev. B **61**, R16291 (2000).
- [49] A. Harju, B. Barbiellini, S. Siljamäki, R. M. Nieminen und G. Ortiz
*Stochastic Gradient Approximation: An Efficient Method to Optimize
Many-body Wave Functions*
Phys. Rev. Lett. **79**, 1173 (1997).
- [50] D. M. Ceperley und B. J. Alder
Ground state of solid hydrogen at high pressures
Phys. Rev. B **36**, 2092 (1987).

- [51] V. Natoli, R. M. Martin und D. M. Ceperley
Crystal Structure of Atomic Hydrogen
Phys. Rev. Lett. **70**, 1952 (1993).
- [52] V. Natoli, R. M. Martin und D. M. Ceperley
Crystal structure of molecular hydrogen at high pressure
Phys. Rev. Lett. **74**, 1601 (1995).
- [53] R. M. Martin
persönliche Mitteilung (2000).
- [54] C. B. Duke, S. L. Richardson, A. Paton und A. Kahn
The atomic Geometry of GaAs(110) Revisited
Surf. Sci. **127**, L135 (1983).
- [55] G. Qian, R. M. Martin und D. J. Chadi
First-principles calculations of atomic and electronic structure of the GaAs(110) surface
Phys. Rev. B **37**, 1303 (1988).
- [56] X. Zhu, S. B. Zhang, S. G. Louie und M. L. Cohen
Quasiparticle Interpretation of Photoemission Spectra and Optical Properties of GaAs(110)
Phys. Rev. Lett. **63**, 2112 (1989).
- [57] H. Carstensen, R. Claessen, R. Manzke und M. Skibowski
Direct determination of III-V semiconductor surface band gaps
Phys. Rev. B **41**, 9880 (1990).
- [58] J. Hebenstreit, M. Heinemann und M. Scheffler
Atomic and Electronic Structures of GaAs(110) and Their Alkali-Adsorption-Induced Changes
Phys. Rev. Lett. **67**, 1031 (1991).
- [59] J. L. A. Alves, J. Hebenstreit und M. Scheffler
Calculated atomic structures and electronic properties of GaP, InP, GaAs, and InAs (110) surfaces
Phys. Rev. B **44**, 6188 (1991).
- [60] J. Henk, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke und M. Skibowski
Surface Barrier and Polarization Effects in the Photoemission from GaAs(110)
Phys. Rev. B **47**, 2251 (1993).
- [61] M. Sabisch, P. Krüger und J. Pollmann
Ab initio calculations of SiC(110) and GaAs(110) surfaces: A comparative study and the role of ionicity
Phys. Rev. B **51**, 13367 (1995).

- [62] C. Solterbeck, W. Schattke, J.-W. Zahlmann-Nowitzki, K.-U. Gawlik, L. Kipp, M. Skibowski, C. S. Fadley und M. A. Van Hove
Energetic and spatial bonding properties from angular distributions of ultraviolet photoelectrons: application to the GaAs(110) surface
Phys. Rev. Lett. **79**, 4681 (1997).
- [63] C. Messmer und J. C. Bilello
The surface energy of Si, GaAs, and GaP
J. Appl. Phys. **52**, 4623 (1981).
- [64] D. Schulz
Quanten-Monte-Carlo-Simulationen zur elektronischen Struktur der (110)-Oberfläche von GaAs
Diplomarbeit, Universität Kiel (1999).
- [65] R. Bahnsen
Quantenmechanische Monte-Carlo-Simulationen zur (110)-Oberfläche von GaAs
Diplomarbeit, Universität Kiel (1997).
- [66] D. Lukas
Ein quantenmechanischer und ortsräumlicher Ansatz für die dielektrische Matrix eines halbbunendlichen Kristalls mit realistischer Oberfläche
Dissertation, Universität Kiel (1996).
- [67] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery
Numerical Recipes in Fortran 77
2. Auflage, Cambridge University Press (1992).
- [68] *Verbesserung des Confinementterm-Ansatzes zur Variations-Quanten-Monte-Carlo - Simulation der (110)-Oberfläche von GaAs*
Praktikumsprotokoll zum FP Iik am ITAP, Universität Kiel (2001).
- [69] J. C. Boettger
Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculations
Phys. Rev. B **49**, 16798 (1994).
- [70] M. Born und K. Huang
Dynamical Theory of Crystal Lattices
University Press, Oxford (1954).
- [71] P. Brüesch
Phonons: Theory and Experiment I: Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces
Springer Series in Solid-State Sciences 34, Springer (1982).

- [72] A. Mazur und J. Pollmann
Lattice dynamics of Si calculated with a semiempirical approach
Phys. Rev. B **39**, 5261 (1989).
- [73] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Del Corso und P. Giannozzi
Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory
Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [74] P. Brüesch
Phonons: Theory and Experiment II: Experiments and Interpretation of Experimental Results
Springer Series in Solid-State Sciences 65, Springer (1986).
- [75] M. T. Yin und M. L. Cohen
Microscopic Theory of the Phase Transformation and Lattice Dynamics of Si
Phys. Rev. Lett. **45**, 1004 (1980).
- [76] P. K. Lam und M. L. Cohen
Ab initio calculation of phonon frequencies of Al
Phys. Rev. B **25**, 6139 (1982).
- [77] H. Böttger
Principles of the Theory of Lattice Dynamics
Physik-Verlag; Weinheim (1983).
- [78] P. Y. Yu und M. Cardona
Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties
Springer; Berlin, Heidelberg (1996).
- [79] D. Strauch und B. Dorner
Phonon dispersion in GaAs
J. Phys. Condens. Matter **2**, 1457 (1990).
- [80] R. Scholz
Hole-phonon scattering rates in gallium arsenide
J. Appl. Phys. **77**, 3219 (1995).
- [81] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone und S. Baroni
Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors
Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991).
- [82] J. Fritsch, P. Pavone und U. Schröder
Ab initio calculation of surface phonons in GaAs(110)
Phys. Rev. Lett. **71**, 4194 (1993).

- [83] W. G. Schmidt, F. Bechstedt und G. P. Srivastava
III-V(110) surface dynamics from an ab initio frozen-phonon approach
Phys. Rev. B **52**, 2001 (1995).
- [84] S. Fahy, X. W. Wang und S. G. Louie
Pair-Correlation Function and Single-Particle Occupation Numbers in Diamond and Silicon
Phys. Rev. Lett. **65**, 1478 (1990).
- [85] L. Mitáš und R. M. Martin
Quantum Monte Carlo of Nitrogen: Atom, Dimer, Atomic, and Molecular Solids
Phys. Rev. Lett. **72**, 2438 (1994).
- [86] L. Mitáš
Electronic Structure by Quantum Monte Carlo: atoms, molecules and solids
Comp. Phys. Commun. **96**, 107 (1996).
- [87] A. J. Williamson, R. Q. Hood, R. J. Needs und G. Rajagopal
Diffusion Quantum Monte Carlo Calculations of Excited States of Silicon
Phys. Rev. B **57**, 12140 (1998).
- [88] P. R. C. Kent, R. Q. Hood, M. D. Towler, R. J. Needs und G. Rajagopal
Quantum Monte Carlo calculations of the one-body density matrix and excitation energies of silicon
Phys. Rev. B **57**, 15293 (1998).
- [89] W. M. C. Foulkes, R. Q. Hood und R. J. Needs
Symmetry Constraints and Variational Principles in Diffusion Quantum Monte Carlo Calculations of Excited-State Energies
Phys. Rev. B **60**, 4558 (1999).
- [90] J. C. Grossman, M. Rohlfing, L. Mitáš, S. G. Louie und M. L. Cohen
High accuracy many-body calculational approaches for excitations in molecules
Phys. Rev. Lett. **86**, 472 (2001).
- [91] W. Schattke
Quantum Monte-Carlo calculations and possible impact on angle resolved photoemission spectroscopy
AIP conference proceedings **514**, 57 (2000).
- [92] F. S. Khan und P. B. Allen
Deformation potentials and electron-phonon scattering: Two new theorems
Phys. Rev. B **29**, 3341 (1984).

Tabellenverzeichnis

1	Vergleich der Gesamtenergien in eV/Atom von GaAs(110) in idealer und Duke-Geometrie für Systeme (2,2,8) und (2,2,12) unter Optimierung der Confinementparameter V_{cf} und S_{cf} (nicht-lokales Pseudopotential).	46
2	Optimale Werte für die Confinementparameter von GaAs(110) in idealer und Duke-Geometrie für Systeme (2,2,8) und (2,2,12) (nichtlokales Pseudopotential).	46
3	Werte der Variationsparameter und minimale Gesamtenergie in eV/Atom von GaAs(110) im Duke-Modell für Systeme mit $n=8$ und 12 Schichten (nichtlokales Pseudopotential).	56
4	Gleichgewichtslage, Energieminimum, Kraftkonstante und Schwingungsfrequenz verschiedener Auslenkungsmuster des Kerngitters von GaAs (System(2,2,8), lokales bzw. nichtlokales Pseudopotential).	66
5	Gleichgewichtslage, Energieminimum, Kraftkonstante und Schwingungsfrequenz der Auslenkung des Arsen-Untergitters in der äußersten Schicht von GaAs(110) (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential).	70
6	Gesamtenergie in eV/Atom für verschiedene angeregte Zustände und Gitterauslenkungen (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	86
7	Anregungsenergie δE in eV/Elektron verschiedener angeregter Zustände für verschiedene Gitterauslenkungen (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	87
8	Einfluss der Gitterauslenkungen auf die Anregungsenergie δE verschiedener angeregter Zustände in eV/Elektron (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	87
9	Optisches Deformationspotential $d_{\bar{\lambda},O}$ in eV/ a_B (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	87

Abbildungsverzeichnis

1	Seitenansicht der idealen (110)-Oberfläche von GaAs.	24
2	Seitenansicht der relaxierten (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell.	24
3	Schematische Seitenansicht der Geometrie einer dünnen Schicht.	25
4	Koordinatensystem in der xy -Ebene mit der Einheitszelle des Kerngitters von GaAs(110).	26
5	Gesamtenergie in eV/Atom von GaAs(110) im Duke-Modell in Abhängigkeit der Schichtenanzahl N_Z der dünnen Schicht (Systeme (2,2, N_Z), nichtlokales Pseudopotential).	37
6	z -aufgelöste Elektronendichte von GaAs(110) im Duke-Modell mit einem ersten einfachen Ansatz für die Wellenfunktion (nichtlokales Pseudopotential).	38
7	Gesamtenergie in eV/Atom der idealen (110)-Oberfläche von GaAs in Abhängigkeit der Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} für das System (2,2,8) (nichtlokales Pseudopotential).	41
8	Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit der Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} für das System (2,2,8) (nichtlokales Pseudopotential).	42
9	Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit der Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} für das System (2,2,8) (nichtlokales Pseudopotential).	43
10	Gesamtenergie in eV/Atom der idealen (110)-Oberfläche von GaAs in Abhängigkeit der Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} für das System (2,2,12) (nichtlokales Pseudopotential).	44
11	Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit der Variationsparameter V_{cf} und S_{cf} für das System (2,2,12) (nichtlokales Pseudopotential).	45
12	z -aufgelöste Elektronendichte von GaAs(110) im Duke-Modell ohne (oben) und mit (unten) optimalem Confinementfaktor an der Wellenfunktion (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential).	47
13	Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit der Stauchparameter ζ_s und ζ_p mit dem sp -Hybridparameter γ_p als Kurvenparameter (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential).	49
14	Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit der Stauchparameter ζ_s und ζ_p ($\gamma_p = 1.0$, System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential).	51

15	Gesamtenergie in eV/Atom der (110)-Oberfläche von GaAs im Duke-Modell in Abhängigkeit des Dangling bond - Winkels ϑ (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential).	53
16	Gesamtenergie von GaAs in Abhängigkeit der Auslenkung des Gallium-Untergitters in [111]-Richtung (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential).	65
17	Gesamtenergie von GaAs in Abhängigkeit der Auslenkung des Gallium-Untergitters in [111]-Richtung (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	68
18	Gesamtenergie von GaAs in Abhängigkeit der Auslenkung des Gallium-Untergitters in $[1\bar{1}0]$ -Richtung (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential).	68
19	Gesamtenergie von GaAs(110) (ideal) in Abhängigkeit der Auslenkung des Arsen-Untergitters in der äußersten Schicht in [001]-Richtung (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential).	71
20	Gesamtenergie von GaAs(110) (Duke) in Abhängigkeit der Auslenkung des Arsen-Untergitters in der äußersten Schicht in [001]-Richtung (System (2,2,8), nichtlokales Pseudopotential).	71
21	Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu})$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	76
22	Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu})$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,5$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	77
23	Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu})$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=0,5$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	77
24	Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_0)$ [oben] und ihr statistischer Fehler $\sigma(E)$ [unten] in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ ohne Gitterauslenkung (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	79
25	Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_-)$ [oben] und ihr statistischer Fehler $\sigma(E)$ [unten] in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ mit Gitterauslenkung \vec{u}_- (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	80
26	Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_+)$ [oben] und ihr statistischer Fehler $\sigma(E)$ [unten] in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ mit Gitterauslenkung \vec{u}_+ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	81

27	Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_0)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ ohne Gitterauslenkung [Ausschnitt] (System (2,2,8), lokales Pseudopotential). .	82
28	Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_-)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ mit Gitterauslenkung \vec{u}_- [Ausschnitt] (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	82
29	Gesamtenergie $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_+)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ mit Gitterauslenkung \vec{u}_+ [Ausschnitt] (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	83
30	Differenz der Gesamtenergien $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_0) - E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_+)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	84
31	Differenz der Gesamtenergien $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_0) - E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_-)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	85
32	Differenz der Gesamtenergien $E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_+) - E_\sigma(\vec{\mu}; \vec{u}_-)$ in Abhängigkeit vom Schwerpunkt $\vec{\mu}$ des angeregten Gaußorbitals mit Breite $\sigma=1,0$ (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	85
33	Änderung der Anregungsenergie δE verschiedener angeregter Zustände in Abhängigkeit der Amplitude der Gitterauslenkung eines optischen Phonons (System (2,2,8), lokales Pseudopotential).	88

Danksagung

Wissenschaftliches Neuland zu betreten erfordert Mut und Ausdauer. Für seine stete und fördernde Unterstützung auf diesem Weg danke ich meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. W. Schattke.

Unseren Rostocker Kollegen, Herrn Prof. Dr. R. Redmer und Herrn Dipl.-Phys. N. Fitzer danke ich für die problemlose und fruchtbare Zusammenarbeit. Ohne ihr Engagement wäre es nicht zu dem spannenden Heraeus-Seminar über Hochfeld- und Quantentransport in Halbleitern gekommen, an das ich sehr gern zurückdenke.

Dem Rechenzentrum der Universität Kiel, dem ZIB Berlin und dem NIC Jülich bin ich für die Bereitstellung von Hoch- und Höchstleistungsrechnern zu Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich Dank für die finanzielle Unterstützung.

Die angenehme Arbeitsatmosphäre hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dafür möchte ich mich ganz herzlich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanken. Für das Korrekturlesen von Teilen gilt mein Dank Herrn Dipl.-Phys. Sven Brodersen.

Herrn Dr. Harald Eckstein danke ich für sein Interesse am Fortgang des Kieler QMC-Projektes.

Mir das Studium der Physik ermöglicht zu haben, dafür bin ich meinen Eltern außerordentlich dankbar.

Kaum in Worte fassen lässt sich, was ich meiner Frau Andrea Bahnsen schulde für ihre Liebe und ihre Geduld.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, neben den in der Dissertation angegebenen keine weiteren Hilfsmittel für die Anfertigung meiner Arbeit verwendet zu haben.

(Robert Bahnsen)

Lebenslauf

Robert Bahnsen,
wohnhaft in 24 107 Kiel, Eckernförder Straße 458,
geboren am 31. 12. 1971 in Flensburg.
Deutsche Staatsangehörigkeit
verheiratet seit dem 9. 7. 1999 mit der Studienreferendarin Andrea Bahnsen,
geb. Kopf.

1978 – 1982	Besuch der Grundschule Großenwiehe
1982 – 1991	Besuch der Goethe-Schule in Flensburg
Juni 1991	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife
Juli 1991 – Juni 1992	Grundwehrdienst
Oktober 1992 – Januar 1998	10 Semester Studium der Physik an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
November 1994	Diplom-Vorprüfung in Physik
Oktober 1995 – Februar 1998	Hiwi-Tätigkeit am Institut für Theoretische Physik als Übungsgruppenleiter und Systemadministrator
Januar 1998	Hauptdiplom in Physik Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Schattke mit dem Thema: <i>Quantenmechanische Monte-Carlo-Simulationen zur (110)-Oberfläche von GaAs</i>
1998 – 2001	Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. W. Schattke mit dem Thema: <i>Quanten-Monte-Carlo - Gesamtenergierechnungen zu strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Festkörpern</i>
September 1998 – August 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik und Astrophysik der Universität Kiel im Rahmen eines Forschungsprojektes der DFG