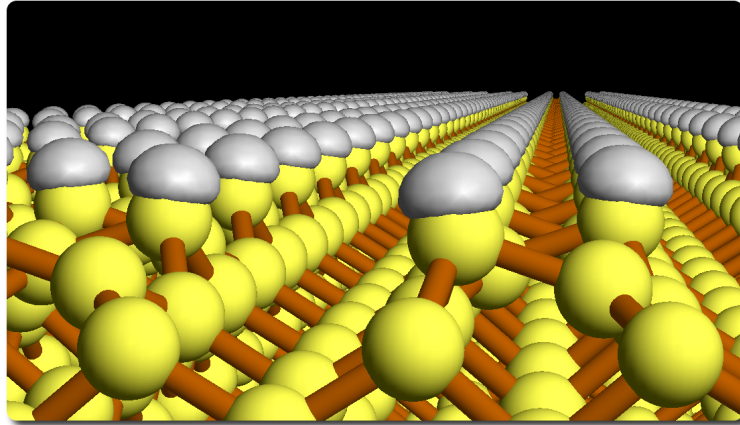


Ultraschnelle Dynamik der Si(001)-Oberfläche



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel
vorgelegt von
Jan van Heys

Kiel 2007

Referent: Prof. Dr. Eckhard Pehlke
Koreferent: Prof. Dr. Heinz Georg Schuster
Tag der Disputation: 4.12.2007
Zum Druck genehmigt: Kiel,

Der Dekan

Zusammenfassung

Die Si(001)-Oberfläche eignet sich aufgrund einer starken Jahn-Teller-artigen Kopplung zwischen elektronischer und geometrischer Struktur als Modellsystem zum Studium atomarer Oberflächenschwingungen, die als direkte Folge einer elektronischen Laser-Anregung entstehen. Die Oberflächenbandstruktur der Si(001)-Oberfläche zeichnet sich durch vollständig besetzte und unbesetzte Orbitale an den gebrochenen Bindungen der Si-Oberflächendimere aus, die mit einer Neigung der Dimere von 19° gegen die Oberfläche verbunden sind. Eine elektronische Anregung zwischen diesen Orbitalen, die durch Einstrahlung von ultrakurzen Laserpulsen mit einer Dauer weniger Femtosekunden erreicht werden kann, führt zu einer Dynamik der Besetzungszahlen und infolgedessen zu einer Dynamik der Dimeratome. In der vorliegenden Arbeit wird sowohl die elektronische Anregung, die durch den Laserpuls induziert wird, als auch die folgende Dynamik der Dimere mit unterschiedlichen auf die jeweilige Zeitskala angepassten Methoden detailliert untersucht. Die nicht-adiabatische Dynamik der Elektronen wird mit ab-initio Molekulardynamik im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) beschrieben, während die Ionen gleichzeitig einer Ehrenfest-Dynamik folgen. Es zeigt sich, dass eine weitgehend an der Oberfläche lokalisierte elektronische Anregung mit einem Femtosekunden-Laserpuls der Photonenenergie von 1,7 eV (in adiabatischer Näherung für Austausch und Korrelation) erreicht werden kann. Laserintensitäten von etwa 20 TW/cm^2 bei einer Dauer von 12 fs (Halbwertsbreite) führen zu Anregungen in den Oberflächenzuständen von etwa einem halben Elektron pro Dimer. Durch die elektronische Anregung wird die energetische Bevorzugung der Jahn-Teller-verzerrten Oberfläche verringert. Dies führt zu einer Dynamik, die am ausgeprägtesten im Verkippungswinkel zu beobachten ist. Die Zeitskala, auf der die Dimerwinkeldynamik abläuft, liegt im Bereich typischer Phononenperioden der Si(001)-Oberfläche. Aufgrund des großen experimentellen Interesses an der Dynamik der Si(001)-Oberfläche werden aus den Simulationen abgeleitete Beiträge zu Messgrößen präsentiert, wie beispielsweise Anfangszustandseffekte von Surface-Core-Level-Shifts. Zur Beschreibung des Abklingverhaltens der Dimerschwingung auf der Pikosekundenskala wird eine neue Methode präsentiert, die eine Born-Oppenheimer-Molekulardynamik im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit einer Molekulardynamik kombiniert, die auf einem parametrisierten Potential basiert (QM/MM-Verfahren). Das Potential wird mit ab-initio berechneten interatomaren Kraftkonstanten parametrisiert. Mit solch einem kombinierten Verfahren ist es möglich, die Si(001)-Oberfläche im Rahmen der Quantenmechanik zu beschreiben und gleichzeitig durch sehr viele Volumenatome, die parametrisiert beschrieben werden, nahezu eine Halbraumgeometrie für die atomare Struktur des Festkörpers mit Oberfläche zu erzeugen. Dies ist notwendig, um das Abklingverhalten der Dimerwinkelschwingung in das Volumen richtig zu beschreiben. Es zeigt sich, dass die zunächst durch die elektronische Oberflächenanregung an der Oberfläche lokalisierte Dimerwinkelschwingung mit einer Zeitkonstanten von 2,6 ps abklingt. Ursache hierfür ist eine Dephasierung der aus Oberflächenresonanzen zusammengesetzten anfänglichen Lokalisierung der Schwingung.

Abstract

Due to the strong Jahn-Teller coupling between the geometric and the electronic structure on the Si(001) surface, this surface represents a model system for studying surface atomic motion in response to electronic excitation. The surface band-structure of the Si(001) surface is characterised by fully occupied and fully unoccupied dangling-bond orbitals located at the Si-dimer, which is buckled by 19° with respect to the surface. The population and depopulation of these orbitals after a femtosecond laser excitation leads to pronounced dynamics of the surface dimer. This work presents results from ab-initio molecular dynamics simulations of the non-adiabatic motion of the electrons, which are treated within time-dependent density-functional theory (TDDFT), and ions, which follow classical Ehrenfest dynamics. A femtosecond laserpulse with a photon energy of 1.7 eV (within ALDA) leads to an electronic excitation which is mainly located at the surface. Laser intensities of 20 TW/cm^2 at a duration of 12 fs (FWHM) result in an excitation of approximately half an electron per dimer in the surface states. Due to the electronic excitation, the Jahn-Teller coupling is reduced. This initiates a strong motion of the dimer buckling angle on the time scale of typical silicon phonons. Initial-state contributions of surface core-level shifts have been deduced from the simulation in order to roughly approximate experimental data of surface core-level shifts. The decay of the dimer angle oscillation on a picosecond time scale can be described within a new method for combined density-functional molecular-dynamics on the Born-Oppenheimer surface and classical molecular dynamic using a parameterised potential (QM/MM). The potential used in the classical part of the simulation is parameterised by ab-initio inter-atomic force-constants. This allows a quantum mechanical description of the electronic structure of the silicon surface which is needed to describe the electronic effects at the dimer. Within the same simulation a huge number of bulk atoms can be inserted below the surface to model the solid. The bulk atoms simulated with the parameterised potential are essential to describe the decay of the oscillation into the solid. As a result of this method, a decay constant of 2.6 ps for the dimer angle oscillation can be deduced from the simulation. Initially the oscillation is localised at the surface. The decay results from the dephasing of the composition of surface resonances.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Reaktionen in der Femtosekunden-Chemie	1
1.2	Phononanregung in der Festkörperphysik	2
1.3	Si-Dimerschwingung in der Oberflächenphysik	4
2	Ab-initio Molekulardynamik	8
2.1	Elektronische Struktur des Grundzustands	9
2.1.1	Born-Oppenheimer Näherung	9
2.1.2	Molekulardynamik auf der Born-Oppenheimer-Fläche	11
2.1.3	Dichtefunktionaltheorie	11
2.1.4	Näherung für Austausch und Korrelation	14
2.2	Elektronisch nicht-adiabatische Molekulardynamik	15
2.2.1	Nicht-adiabatische Dynamik in Ehrenfest-Näherung	15
2.2.2	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	15
2.2.3	Adiabatische Näherung für Austausch und Korrelation	17
2.2.4	Unitäre Zeitentwicklung	18
2.3	Konzepte der DFT für die Oberflächenphysik	21
2.3.1	Superzellegeometrie	21
2.3.2	Pseudopotentiale	22
3	Die Si(001)-Oberfläche	25
3.1	Geometrische Struktur	25
3.2	Elektronische Struktur	28
3.3	Dynamik der Oberfläche	29
4	Laser-induzierte Dynamik der Si(001)-Oberfläche	35
4.1	Oberflächenlokalisierte Modellanregung	35
4.1.1	Kopplung der Dimerwinkelschwingung an die elektronische Anregung	36
4.1.2	Delokalisierung einer Anregung an einem Dimer	41
4.2	Elektronische Anregung infolge eines intensiven fs-Laserpulses	46
4.2.1	Wahl der Laserfrequenz: Absorptionsquerschnitt der Si(001)	47
4.2.2	Oberflächendynamik nach intensivem Laserpuls	49
4.2.3	Berechnung von experimentell zugänglichen Messgrößen	54

4.3	Reaktion auf unterschiedliche Laserparameter	60
5	Adiabatische Dynamik der Si(001)-Dimere auf ps-Zeitskala	65
5.1	Kombination quantenmechanischer und klassischer Molekulardynamik . . .	66
5.2	Berechnung der interatomaren Kraftkonstanten	71
5.2.1	Stillinger-Weber-Potential	71
5.2.2	Ab-initio Kraftkonstanten	73
5.3	Konvergenz und Qualität des Hybridverfahrens für die Si(001)-Oberfläche .	79
5.3.1	Energieerhalt als zentrales Qualitätskriterium	79
5.3.2	Konvergenz: Anzahl der quantenmechanischen Atomlagen	83
5.3.3	Qualität unterschiedlicher Sätze von Kraftkonstanten	85
5.4	Abklingen der Dimerwinkelschwingung	87
5.5	Elektronische Anregung der Si(001)-Oberfläche	93
5.5.1	Potentialflächen der angeregten Si(001)-Oberfläche	93
5.5.2	Dynamik der angeregten Si(001)-Oberfläche	98
6	Zusammenfassung und Ausblick	101
A	Testrechnung: Oszillatorstärkefunktion des Silan-Moleküls (SiH₄)	106
B	Konvergenzanalyse zur Brillouinonenintegration	112

Kapitel 1

Einleitung

Seit dem Beginn der Erforschung von Festkörpern und deren Oberflächen ist der geometrische und elektronische Aufbau von grundlegendem Interesse. Mit der Kenntnis der atomaren Struktur im Grundzustand ist der Ausgangspunkt für ein weiteres interessantes Forschungsgebiet gelegt: Der Dynamik von Festkörpern und deren Oberflächen. Das Studium dynamischer Effekte stellt hohe Anforderungen sowohl an die experimentelle als auch an die theoretische Physik. Die Beobachtungen der elektronischen und atomaren Bewegungen erfordern von experimenteller Seite eine Zeitauflösung auf der Piko- und Femtosekundenzeitskala. Die Anregung der Elektronen in den chemischen Bindungen kann zu einem Energietransfer in die ionischen Freiheitsgrade führen.

Von theoretischer Seite liegt die Herausforderung in der quantenmechanischen Beschreibung vieler elektronischer Freiheitsgrade, wie sie beispielsweise zur Beschreibung großer Oberflächenelementarzellen benötigt werden, und für die darüber hinaus zur Beschreibung nicht-adiabatischer Effekte die volle quantenmechanische Zeitentwicklung bis in den Piko-sekundenbereich simuliert werden muss.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Analyse eines grundlegenden Beispiels für gekoppelte elektronische und ionische Dynamik aus der Oberflächenphysik. Es wird die Schwingung der Si(001)-Oberflächendimere infolge einer elektronischen Dynamik nach Anregung an der Oberfläche analysiert und es wird sich zeigen, dass diese auf einer Zeit- und Längenskala stattfindet, die sowohl der Theorie als auch dem Experiment zugänglich ist.

Um die Bedeutung der Femtosekunden-Chemie und -Physik zu verdeutlichen, wird zunächst jeweils ein herausragendes Beispiel aus den beiden intensiver erforschten Bereichen präsentiert, der Molekülphysik und der Festkörperphysik.

1.1 Reaktionen in der Femtosekunden-Chemie

Eine zeitaufgelöste lasergesteuerte Messmethode brachte 1987 einen großen Durchbruch in der experimentellen Untersuchung chemischer Reaktionen. Der Titel einer aufsehenerregenden Veröffentlichung [1] im Jahr 1987 von Ahmed H. Zewail lautete „Real-time femtosecond probing of transition states in chemical reactions“, in der auf der Zeitskala von 200 fs das

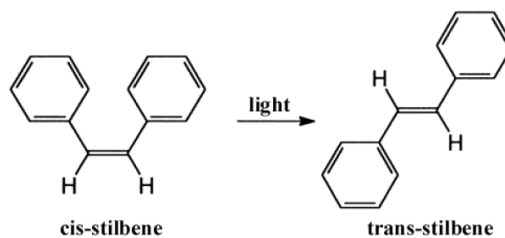
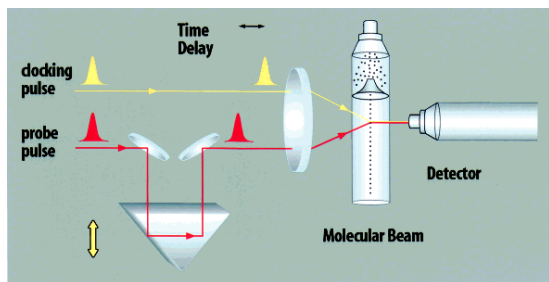


Abbildung 1.1: Links ist die Anrege-Abfrage-Technik (engl.: *pump-probe experiment*) mit zwei Laserpulsen in einem Aufbau der Femtochemie schematisch dargestellt. Für die so gewonnenen bahnbrechenden Ergebnisse über die Natur chemischer Reaktionen auf der fs-Skala erhielt Ahmed H. Zewail 1999 den Nobelpreis für Chemie. Die Abbildung rechts zeigt ein Beispiel aus der Photoisomerisation, dem lasergesteuerten Schalten eines Moleküls zwischen zwei Konfigurationen. Femtosekunden-Laserpulse ermöglichen die Beeinflussung und Beobachtung chemischer Vorgänge auf der Zeitskala, auf der sie ablaufen [2–4]. (Abbildung aus [3])

Brechen der chemischen Bindung des ICN-Moleküls in seine Bestandteile Iod und Cyanid beobachtet wurde. Mit zwei ultrakurzen Laserpulsen von etwa 10-100 fs Dauer, die etwa um die gleiche Dauer zeitlich versetzt werden können, wird die chemische Reaktion in Gang gesetzt und als Funktion der Zeit untersucht (Abbildung 1.1 links). Der erste Laserpuls dient als Auslöser der Reaktion bzw. zum Anregen des Moleküls und der zweite Laserpuls misst zeitversetzt Spektren, die auf den Zustand der Reaktion oder des Moleküls schließen lassen. Für diese Anwendung in der so von ihm gegründeten Femtosekunden-Chemie und den daraus resultierenden Einblick in die Chemie auf der Zeitskala ihrer elementaren Prozesse hat Ahmed H. Zewail 1999 den Nobelpreis für Chemie erhalten.

In einer weiteren Serie von Experimenten untersuchte Zewail das lasergesteuerte Schalten von Molekülen zwischen unterschiedlichen Konfigurationen. Das Molekül Stilben lässt sich wie in Abbildung 1.1 rechts dargestellt zwischen der cis- und trans-Konfiguration umschalten. Durch den Laserpuls wird die zentrale Doppelbindung geschwächt und eine Rotation des Moleküls angeregt, die das Molekül in die trans-Stellung transformiert [5]. Das Schalten von Molekülen hat heute eine große Bedeutung im Forschungsgebiet der molekularen Maschinen, das schon Motoren [6], Rotoren [7–9] und andere Elemente [10] hervorgebracht hat. Ein besonders komplexes Beispiel ist die Entwicklung eines molekularen Wagens auf einer Festkörperoberfläche, der mittels eines Lasers zur Bewegung auf der Oberfläche getrieben wird [11]. Gerade für solche Entwicklungen kann ein umfassendes Verständnis der Festkörper- und Oberflächenphysik auf atomarer Skala und deren elektronischer Dynamik von grundlegender Bedeutung sein.

1.2 Phononanregung in der Festkörperphysik

Die Pump-Probe-Technik hat in der Festkörperphysik gleichfalls zu richtungsweisenden Ergebnissen geführt. Als Beispiel sei hier die fs-aufgelöste Beobachtung eines einzelnen

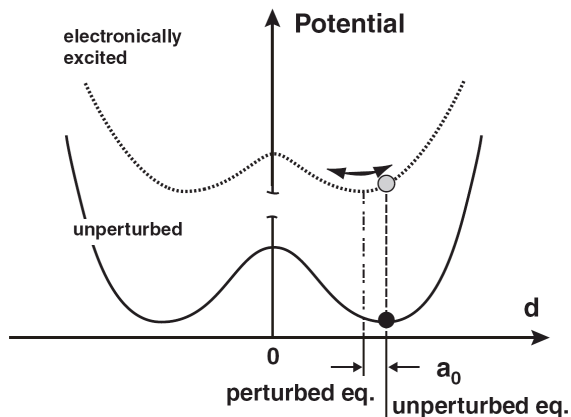


Abbildung 1.2: Skizze von Potentialkurven als Funktion des Abstands der beiden Wismutatome in der primitiven Elementarzelle. Die untere Kurve skizziert den Verlauf im Grundzustand und die obere den Verlauf im elektronisch angeregten Zustand. Bei elektronischer Anregung ergibt sich für den Abstand der beiden Wismutatome eine neue Gleichgewichtslage [12–14]. (Abbildung aus [14])

atomaren Schwingungsmodes im Festkörper von Wismut von Sokolowski-Tinten *et. al.* genannt [12–14].

Wismut kristallisiert in einer Struktur mit zwei Atomen in der primitiven Elementarzelle. Durch die elektronische Anregung ergibt sich für den Abstand der beiden Atome pro Elementarzelle eine neue Gleichgewichtslage, wodurch das System in Schwingung gerät. In Abbildung 1.2 sind die Potentialkurven skizziert. Eine elektronische Anregung befördert das System auf die obere Potentialkurve und die Atome befinden sich in einem ausgelenkten Zustand. Die neue Elektronenverteilung, die durch die elektronische Anregung entstanden ist, führt zu den treibenden Kräften zum Minimum der angeregten Potentialkurve hin und erzeugt so das Phonon im elektronisch angeregten System.

Die experimentelle Methode zur Aufnahme atomarer Festkörperstrukturen ist lange bekannt. Die Arbeiten von Max von Laue, der dafür 1914 den Nobelpreis für Physik erhielt [15], haben gezeigt, dass Röntgenstrahlen an Kristallen gebeugt werden. Diesen Effekt nutzten William Henry Bragg und sein Sohn William Lawrence Bragg, um Kristallstrukturen aufzuklären. Aus den auftretenden Beugungsmustern lassen sich geometrische Informationen der Elementarzelle ableiten. Hierfür erhielten Vater und Sohn zusammen nur ein Jahr später ebenfalls den Nobelpreis für Physik [16].

Wenn ein Röntgenpuls mit einem Laserpuls synchronisiert wird, können kohärente atomare Gitterschwingungen im Festkörper zeitaufgelöst aufgenommen. Mit einem Femtosekunden-Laserpuls, der die elektronische Anregung erzeugt und einem ebenso kurzen zeitversetzten Röntgenpuls, der eine zeitabhängige Aufnahme spezieller Röntgenreflexe erlaubt, ist so die atomare Schwingung in der Intensität der Röntgenreflexe zu beobachten. Die Intensität der Röntgenreflexe ist proportional zum Absolutquadrat des geometrischen Struktur factors, in den die geometrische Anordnung der Wismutatome eingeht. Das faszinierende Ergebnis dieses Experimentes, mit dem Atome beim Schwingen beobachtet werden können, ist in Abbildung 1.3 zu sehen. Auf der linken Seite ist der Verlauf zweier spezieller Röntgenreflexe als Funktion des Abstands der beiden Wismutatome aufgetragen. Der in grün eingezeichnete (222)-Reflex nimmt an Intensität zu, wenn das System von der ungestörten Gleichgewichtslage zur veränderten Gleichgewichtslage wechselt. Entsprechend schlägt die rechts dargestellte Messkurve dieses Reflexes nach oben aus und spiegelt dann in den Os-

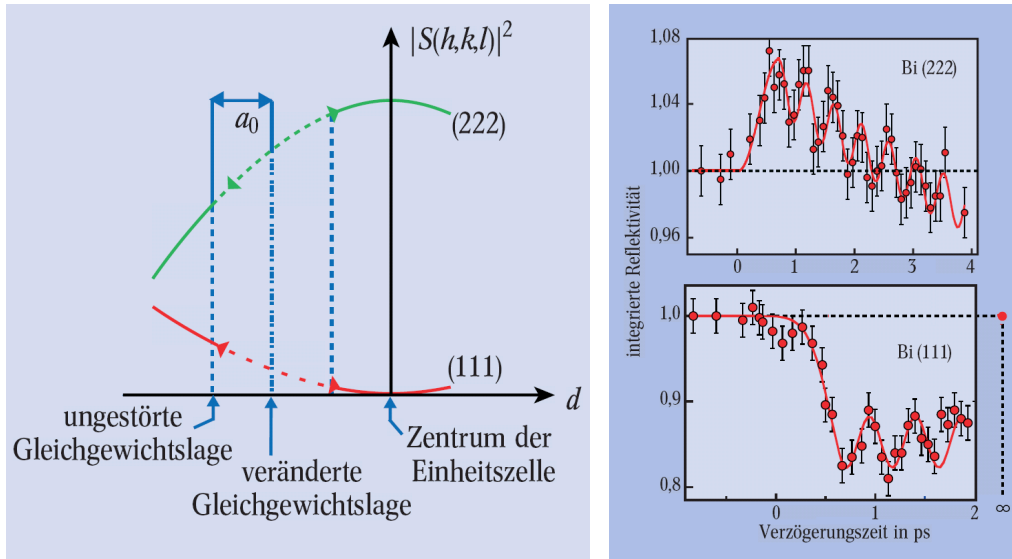


Abbildung 1.3: Durch Röntgenbeugung beobachteter Verlauf zweier Struktur Faktoren infolge einer elektronischen Anregung und der damit verbundenen Schwingung der Wismutatome um ihren neuen Gleichgewichtsabstand [12–14, 17]. (Abbildungen aus [17])

zillationen die Schwingung der Atome wieder. Die gleiche Schwingung ist im (111)-Reflex zu beobachten, nur dass hier die veränderte Gleichgewichtslage einer geringeren Intensität entspricht.

1.3 Si-Dimerschwingung in der Oberflächenphysik

Diese Arbeit wird von theoretischer Seite an einem Beispiel aufzeigen, dass es in der Oberflächenphysik ebenfalls möglich ist, mit einem Laserpuls eine kohärente atomare Schwingung anzuregen. Ein besonders geeignetes Testsystem stellt die wohl am intensivsten untersuchte Halbleiteroberfläche überhaupt dar, die Si(001)-Oberfläche. Sie eignet sich in besonderer Weise durch ihre außergewöhnliche Oberflächenrekonstruktion, die seit den ersten Vorschlägen in den Siebziger bis in die letzten Jahre kontrovers diskutiert wurde. So kann auch die folgende Literaturliste nur einen sehr kleinen Auszug aus allen Veröffentlichungen zu diesem Thema darstellen: [18–27]. Die heute von theoretischer und experimenteller Seite allgemein akzeptierte Grundzustandsrekonstruktion ist in Abbildung 1.4 zu sehen. Im Vordergrund sind zwei Oberflächenatome mit den Ziffern 1 und 2 markiert. Diese beiden Atome stellen den wesentlichen Teil der markanten Rekonstruktion der Oberfläche. In der Volumenstruktur wären diese Atome nicht nächste Nachbarn und hätten keine kovalente Bindung zueinander, an der Oberfläche jedoch sind sie aufeinander zu gerückt und bilden eine kovalente Bindung aus, die in dieser Abbildung durch einen braunen Zylinder dargestellt ist. Diese beiden Atome werden als Oberflächendimer der Si(001)-Oberfläche bezeichnet. Es fällt auf, dass dieses nicht eben liegt, sondern gegen die Oberfläche ver-

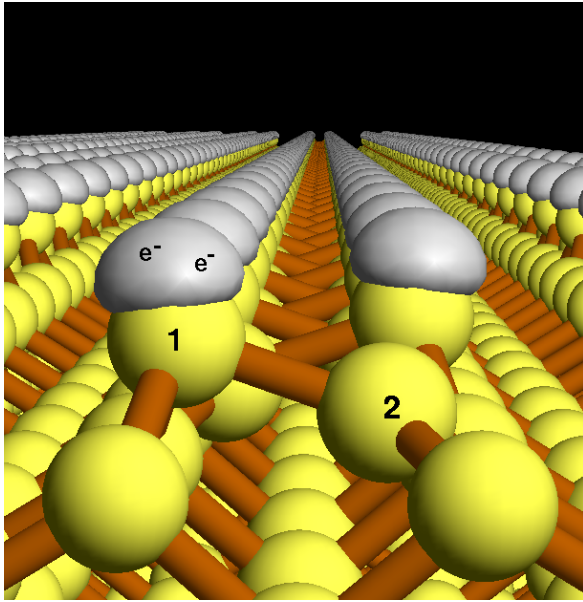


Abbildung 1.4: Atomare Ansicht der Si(001)-Oberfläche. Im Vordergrund sind zwei Oberflächenatome mit den Ziffern 1 und 2 markiert. Diese beiden Atome bilden ein Si(001)-Dimer, wobei das Atom 1 aus der Oberfläche heraus und das Atom 2 in die Oberfläche hinein relaxiert ist. Die Dimerreihen laufen in der Abbildung von vorne nach hinten. Die Dimere einer Reihe sind alternierend verkippt. Die hellgraue Konturfläche visualisiert den besetzten Zustand am jeweils oberen Atom und ist mit zwei Elektronen (e^-) besetzt.

kippt ist. Diese Besonderheit kommt aufgrund der elektronischen Konfiguration an der Oberfläche zustande. Ursache für die Verkipfung ist ein energetisch günstiger Elektronentransfer vom unteren mit der Ziffer 2 bezeichneten Dimeratom zum oberen mit der Ziffer 1 bezeichneten Dimeratom. Der Zustand¹, der deshalb zwei Elektronen enthält, ist durch die hellgraue Konturfläche visualisiert.

Diese enge Verknüpfung zwischen dem Elektronentransfer und der Dimerverkipfung lässt sich nun ausnutzen, um mit einer Laserpulsanregung das Dimer zum Schwingen zu bringen. Die Idee ist die Folgende: Ein Laserpuls geeigneter Frequenz und Intensität regt die Oberfläche an, indem er eine Dynamik der Elektronen vom oberen Dimeratom zum unteren Dimeratom anfacht und somit einen Teil des Elektronentransfers rückgängig macht und die Elektronendichte an den beiden Dimeratomen teilweise wieder ausgleicht. Dies führt dazu, dass sich der Gleichgewichtsverkipfungswinkel bei gegebener elektronischer Anregung verringert und das Dimer in Schwingung gerät, ähnlich dem zuvor beschriebenen Wismutatom in seiner Festkörperelementarzelle nach elektronischer Anregung.

Anhand der Potentialflächen ist dieser Effekt in Abbildung 1.5 skizziert. Im Grundzustand befindet sich die Si(001)-Oberfläche im Minimum der unteren Potentialkurve, entsprechend einem Dimerverkipfungswinkel von 19° . Die elektronische Anregung hebt das System auf die obere Potentialfläche bei gleichem Winkel, sofern der Anregungsprozess schneller als die Reaktionszeit der Kerne hier innerhalb weniger Femtosekunden abläuft. Eine solche ist beispielsweise durch einen Femtosekundenlaserpuls denkbar. Auf der oberen Potentialfläche strebt das System dann wieder gegen das Minimum unter Berücksichtigung der elektronischen Anregung und durchläuft eine ionische und elektronische Dynamik.

Von experimenteller Seite sind Anrege-Abfrage-Experimente für die Beobachtung eines solchen Effektes die erste Wahl. Als Beispiel sind zwei experimentelle Aufbauten angeführt,

¹Genau genommen sind es zwei Zustände, die jedoch bezüglich des Spins entartet sind.

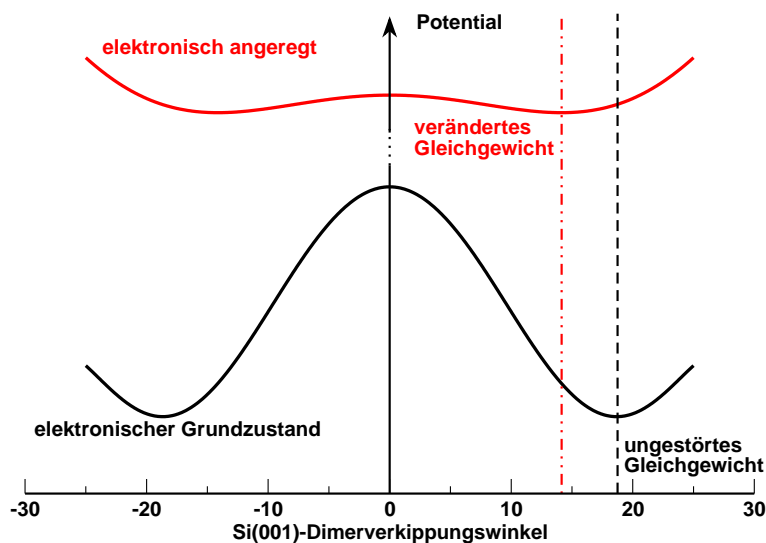


Abbildung 1.5: Skizze von Potentialkurven der Si(001)-Oberfläche als Funktion des Winkels der Oberflächendimere gegen die Oberflächeebene. In schwarz ist die Potentialkurve für den elektronischen Grundzustand und in rot für den an der Oberfläche elektronisch angeregten Zustand eingezeichnet. Nach elektronischer Anregung ergibt sich ein neuer Gleichgewichtswinkel, um den das Dimer, ausgehend von seiner alten Position vor der Anregung, schwingt.

mit denen Untersuchungen an der Si(001)-Oberfläche geplant sind und zum Teil auch schon durchgeführt wurden.

Zum einen gibt es in der Arbeitsgruppe von Horn-von Hoegen das Pikosekunden-RHEED (**R**eflection **H**igh-**E**nergy **E**lectron **D**iffraction) mit einer Zeitauflösung von sechs Pikosekunden [28]. Mit dieser Apparatur ist es möglich, zunächst mit einem Laserpuls die Oberfläche anzuregen und nach einem gewissen ps-Zeitabstand mit einem Elektronenpuls den Zustand der Oberfläche abzufragen. Der Elektronenpuls fällt in einer RHEED-Geometrie unter streifendem Einfall von etwa 5° gegen die Oberflächeebene auf die Oberfläche und wird dort reflektiert und gebeugt. Auf einem Detektor kann das Beugungsbild aufgenommen und analysiert werden [29,30]. Aus dem Beugungsbild lässt sich die Oberflächenrekonstruktion bestimmen. Zusätzlich ist auch eine Reflexprofilanalyse möglich, mit der sich der Debye-Waller-Faktor analysieren lässt. Dieser lässt Rückschlüsse auf die Auslenkungen der Atome an der Oberfläche zu und erlaubt damit Aussagen über die zeitabhängigen atomaren Bewegungen an der Oberfläche. Es ließe sich also auf der ps-Zeitskala ein Abklingen der durch den Laserpuls über das elektronische System indirekt angeregten Dimerschwingung beobachten.

Ein anderer Aufbau, der schon zu eindrucksvollen zeitaufgelösten Ergebnissen an der Si(001)-Oberfläche geführt hat [31], existiert in der Arbeitsgruppe von Weinelt. Mit einem Zweiphotonen-Photoemissionsexperiment (2PPE) wird zunächst die Oberfläche mit einem Femtosekundenlaserpuls angeregt und danach mit einem zweiten Laserpuls Elektronen aus der Oberfläche in das Vakuum angeregt. Die Elektronen im Vakuum werden detektiert und erlauben Rückschlüsse auf die elektronische Anregung zu dem Zeitpunkt, zu dem sie emittiert wurden.

Alternativ lassen sich mit einem hochenergetischen zweiten Laserpuls Kernzustandsverschiebungen von Oberflächenatomen und Atomen tieferer Lagen (SCLS aus dem englischen **S**urface-**C**ore-**L**evel-**S**hift) analysieren. Diese energetischen Verschiebungen in den kernnahen Zuständen sind sensitiv auf die chemische Umgebung, in der sich die Atome

befinden. Eine Verschiebung deutet auf eine Änderung der elektronischen Struktur oder eine Änderung der geometrischen Struktur an der Oberfläche hin. Eine Verbreiterung des Intensitätsprofils eines solchen Kernzustands kann als erhöhte Bewegungsamplitude des Atoms gedeutet werden. Damit ist ebenfalls eine zeitabhängige Untersuchung von Oberflächenschwingungen möglich [32]. Jedoch stehen geeignete Laserpulse zur Analyse der Kernzustände derzeit nur an Beschleunigerringen wie dem BESSY in Berlin zur Verfügung und die Zeitauflösung ist auf 30 ps begrenzt [33].

Die experimentelle Beobachtung einer kohärenten atomaren Schwingungsmode an der Oberfläche, analog zu derjenigen der Wismutatome im Festkörper, ist also in der Zukunft zu erwarten. In dieser Arbeit wird eine Molekulardynamik-Simulation von Elektronen und Atomen von theoretischer Seite durchgeführt, um die Si(001)-Oberfläche als Modellsystem für eine beobachtbare und anregbare Oberflächenschwingung zu validieren. Die elektronische Anregung wird durch die Simulation eines kurzen Laserpulses von wenigen Femtosekunden erzeugt. Eine systematische Analyse unterschiedlicher Laserparameter erlaubt Aussagen darüber, wie diese zu wählen sind, um eine effektive elektronische Anregung an der Oberfläche zu erreichen. Eine folgende kombinierte elektronische und ionische Molekulardynamik erlaubt Aussagen darüber, auf welcher Zeitskala und in welchem Maße die Oberflächendimere auf die elektronische Anregung reagieren und Simulationen bis in die Pikosekundenzeitskala erlauben Aussagen über das Abklingverhalten einer solchen Schwingung. Gleichzeitig lassen sich zu jedem Zeitpunkt aus den Simulationsdaten weitere Größen wie beispielsweise *Surface-Core-Level-Shifts* ableiten, um experimentelle Ergebnisse zu interpretieren.

Die Theorie, mit der diese Simulationen durchgeführt werden können, ist die Dichtefunktionaltheorie [34] und die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie [35]. Für Erstere erhielten der Physiker Walter Kohn und der Mathematiker John A. Pople 1998 den Nobelpreis für Chemie. Mit der Dichtefunktionaltheorie lassen sich Moleküle, Festkörper und Oberflächen auf der Born-Oppenheimer-Fläche beschreiben. Für eine echte Dynamik der Elektronen kann die von Runge und Gross entwickelte zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie verwendet werden. Beide Theorien zusammen erlauben die in dieser Arbeit durchgeführte Erforschung der „Ultraschnellen Dynamik der Si(001)-Oberfläche“, die zum grundlegenden Verständnis der elektronischen Anregung von Oberflächen und deren Folgen auf der Femtosekunden bis in die Pikosekundenzeitskala beitragen soll.

Kapitel 2

Ab-initio Molekulardynamik

Im folgenden Kapitel werden die auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruhenden theoretischen Grundlagen zur ab-initio Berechnung von Oberflächen und der Dynamik von Oberflächen zusammenfassend vorgestellt.

Der Zusatz ab-initio betont hier den Verzicht auf Parameter, die an experimentelle Messungen angepasst werden und beschreibt damit eine Methode, die alleine auf theoretischen Überlegungen beruht. Der Vorteil einer solchen Methode besteht in einem vorurteilsfreien Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.

Ausgangspunkt der Beschreibung von Festkörpern und deren Oberflächen auf einer atomaren Skala ist die Schrödingergleichung aller involvierten Teilchen. Sie erlaubt die Berechnung des Systems von Wellenfunktionen Ψ_ν für die positiv geladenen Ionen mit den Koordinaten \mathcal{R}_I und für die negativ geladenen Elektronen mit den Koordinaten r_i , die sich in den gemeinsamen Vielteilchenzuständen Ψ_ν befinden können.

Für N zu beschreibende Kerne und einer Summe von n Elektronen lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung zur Berechnung des Grundzustands für $\nu = 0$ und der angeregten Eigenzustände für $\nu > 0$:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_\nu(\{\mathcal{R}_I\}_{I=1..3N}, \{r_i\}_{i=1..3n}) = E_\nu\Psi_\nu(\{\mathcal{R}_I\}_{I=1..3N}, \{r_i\}_{i=1..3n}) . \quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator ist gegeben durch

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_{\text{Ion}} + \hat{T}_{\text{El}} + \hat{V}_{\text{Ion-Ion}} + \hat{V}_{\text{Ion-El}} + \hat{V}_{\text{El-El}} . \quad (2.2)$$

\hat{T} steht für den Operator der kinetischen Energie. $\hat{V}_{\text{El-El}}$, $\hat{V}_{\text{Ion-Ion}}$ und $\hat{V}_{\text{Ion-El}}$ sind die Wechselwirkungsoperatoren zwischen Elektronen, zwischen Ionen und zwischen Elektronen und Ionen.

Die vollständige Dynamik des Systems liefert die zeitabhängige Schrödingergleichung ¹

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\{\mathcal{R}_I\}_{I=1..3N}, \{r_i\}_{i=1..3n}, t) = \hat{\mathcal{H}}\Psi(\{\mathcal{R}_I\}_{I=1..3N}, \{r_i\}_{i=1..3n}, t) . \quad (2.3)$$

¹Formeln werden in der gesamten Arbeit, sofern nicht anders angegeben, in atomaren Einheiten notiert: $\hbar = m_e = |e| = 1$. Die Einheit für die Energie ist das Hartree: 1 H = 27,2116 eV und die Einheit für die Länge der Bohrsche Radius: 1 Bohr = 0,529177 Å.

Jede Vorhersage zum Verhalten des Festkörpers und seiner Oberfläche lässt sich damit im Prinzip durch Lösen der Vielteilchen-Schrödingergleichung beantworten. Praktisch ist dies nicht direkt möglich, da die Anzahl der Teilchen, die alle über die langreichweitige Coulombkraft miteinander wechselwirken, für realistische Systeme zu groß wird.

Es sind Näherungen nötig, um mit der Schrödingergleichung Festkörper- und Oberflächenphysik betreiben zu können. In dieser Arbeit werden Grundzustände und die elektronische und ionische Dynamik einer Festkörperoberfläche untersucht. Eine etablierte Methode zur Berechnung des Grundzustands der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ist die im folgenden vorgestellte Dichtefunktionaltheorie.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die ultraschnelle Dynamik der Si(001)-Oberfläche infolge elektronischer Anregung, die in der Dichtefunktionaltheorie nicht beschrieben werden kann. Die dafür benötigte Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung mithilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie wird weiter unten skizziert.

2.1 Elektronische Struktur des Grundzustands

Zunächst wird die Theorie des Grundzustands beschrieben, da die Kenntnis und das Verständnis des Grundzustands der Ausgangspunkt für jegliche dynamische Beschreibung und Analyse des zugehörigen Systems ist.

2.1.1 Born-Oppenheimer Näherung

Aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen Ionen und Elektronen läuft die grundlegende Dynamik der beiden Teilchensorten im Allgemeinen auf unterschiedlichen Zeitskalen ab. Für das später behandelte Silizium beispielsweise läuft die Elektronendynamik auf der Sub-Femtosekundenskala ab, während die Dynamik der Ionen deutlich langsamer im Sub-Pikosekundenbereich abläuft. Diese Tatsache wirkt sich sehr deutlich auf die Integrations-schrittweiten zur Simulation der beiden Systeme aus. Die später benutzte Schrittweite für die nicht-adiabatische Elektronendynamik liegt bei 3,6 Attosekunden (Kapitel 4), während die Simulation der Kerndynamik in adiabatischer Näherung mit einer Schrittweite von 5 Femtosekunden auskommt (Kapitel 5).

Die Elektronen können folglich aufgrund ihrer sehr viel schnelleren Dynamik der Bewegung der Ionen nahezu instantan folgen. Diese Tatsache motiviert die wohlbekannte Born-Oppenheimer (BO) oder adiabatische Näherung, die die eigentliche Dynamik des Systems auf die Ionen beschränkt, während das elektronische System seinen Zustand zu gegebenen Ionenpositionen beibehält.

Ausgehend von der oben beschriebenen Wellenfunktion aller Koordinaten $\Psi(\mathcal{R}, r, t)$ ² folgt die Born-Oppenheimer-Näherung, indem zunächst nach einem vollständigen System der Wellenfunktionen $\psi_{\nu, \mathcal{R}}(r)$ des elektronischen Teilproblems

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{El}}\psi_{\nu, \mathcal{R}}(r) = U_{\nu}(\mathcal{R})\psi_{\nu, \mathcal{R}}(r) \quad (2.4)$$

² \mathcal{R} sei die Abkürzung für $\{\mathcal{R}_I\}_{I=1..3N}$ und r für $\{r_i\}_{i=1..3n}$.

mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{El}} = \hat{T}_{\text{El}} + V_{\text{Ion-Ion}} + \hat{V}_{\text{Ion-El}} + \hat{V}_{\text{El-El}} \quad (2.5)$$

und den Eigenwerten $U_\nu(\mathcal{R})$ entwickelt wird:

$$\Psi(\mathcal{R}, r, t) = \sum_{\nu} \chi_{\nu}(\mathcal{R}, t) \psi_{\nu, \mathcal{R}}(r). \quad (2.6)$$

Einsetzt in die zeitabhängige Schrödingergleichung 2.3 ergibt sich die Dynamik der Ionen aus den Entwicklungskoeffizienten $\chi_{\nu}(\mathcal{R}, t)$

$$i \frac{\partial \chi_{\mu}(\mathcal{R}, t)}{\partial t} = (\hat{T}_{\text{Ion}} + U_{\mu}(\mathcal{R})) \chi_{\mu}(\mathcal{R}, t) - \sum_{\nu, I} \frac{1}{2M_I} \int \psi_{\mu, \mathcal{R}}^*(r) \{ 2 \nabla_{\mathcal{R}_I} \psi_{\nu, \mathcal{R}}(r) \cdot \nabla_{\mathcal{R}_I} \chi_{\nu}(\mathcal{R}, t) + (\nabla_{\mathcal{R}_I}^2 \psi_{\nu, \mathcal{R}}(r)) \chi_{\nu}(\mathcal{R}, t) \} d^{3n}r. \quad (2.7)$$

Für den zweiten Summand in dem Integral lässt sich zeigen, dass er im Allgemeinen von der Größenordnung $T_{\text{El}} m_{\text{El}} / M_I$ und damit vernachlässigbar klein ist. Der erste Summand liefert nur Beiträge für $\nu \neq \mu$. Diese können Übergänge zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen induzieren und werden in adiabatischer Näherung vernachlässigt.

Damit ergibt sich in der Born-Oppenheimer-Näherung die Dynamik der Ionen aus der Gleichung

$$i \frac{\partial \chi_0(\mathcal{R}, t)}{\partial t} = (\hat{T}_{\text{Ion}} + U_0(\mathcal{R})) \chi_0(\mathcal{R}, t), \quad (2.8)$$

während das elektronische System bei gegebenen Kernkoordinaten in seinem Zustand verbleibt

$$(\hat{T}_{\text{El}} + V_{\text{Ion-Ion}} + \hat{V}_{\text{Ion-El}} + \hat{V}_{\text{El-El}}) \psi_{0, \mathcal{R}}(r) = U_0(\mathcal{R}) \psi_{0, \mathcal{R}}(r). \quad (2.9)$$

Die beiden letzten Gleichungen sind hier für die Grundzustandsfläche $U_0(\mathcal{R})$ notiert.

Mit dieser Näherung lassen sich viele Effekte sehr gut beschreiben. In der Festkörperphysik ist die Berechnung von Phononen ein gutes Beispiel. Dies wird im Kapitel 5 zur Beschreibung des Abklingverhaltens der oberflächenlokalisierten Ionenschwingung auf der Si(001)-Oberfläche benutzt.

Außerhalb der Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung liegen beispielsweise die Chemisorption einfacher Adsorbate auf Metalloberflächen und die damit verbundene Elektron-Loch-Anregung, [36–39] die experimentell im sogenannten Chemostrom [40] beobachtet wird. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht ebenfalls ein nicht-adiabatisches System. In Kapitel 4 wird die Elektron-Loch-Angeregung der Si(001)-Oberfläche durch einen starken Laserpuls beschrieben. Auf diese nicht-adiabatische Anregung folgt eine starke ionische Dynamik, die durch eine enge Kopplung der elektronischen und ionischen Struktur auf der Si(001)-Oberfläche entsteht.

2.1.2 Molekulardynamik auf der Born-Oppenheimer-Fläche

In adiabatischer Näherung lässt sich mit relativ geringem numerischen Aufwand eine semi-klassische Molekulardynamik betreiben. Das elektronische System wird quantenmechanisch beschrieben und behält seinen zu Anfang eingenommenen Zustand bei, der im Allgemeinen der Grundzustand sein wird. Die Dynamik der Ionen soll mithilfe des Ehrenfest-Theorems

$$\begin{aligned} M_I \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathcal{R}_I \rangle &= \langle F_I(\mathcal{R}) \rangle \\ &= - \langle \chi_0 | \nabla_{\mathcal{R}_I} \left(\hat{T}_{\text{Ion}} + U_0(\mathcal{R}) \right) | \chi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.10)$$

klassisch beschrieben werden, indem nur der Beitrag des Erwartungswerts der Ionenkoordinaten zur Kraft beiträgt:

$$\langle F(\mathcal{R}) \rangle \approx F(\langle \mathcal{R} \rangle). \quad (2.11)$$

Das bedeutet, dass eine vollständige Berechnung der Potentialenergiefläche $U_0(\mathcal{R})$ für alle \mathcal{R} entfällt und lediglich die zeitunabhängige Schrödingergleichung des elektronischen Systems für den Erwartungswert von \mathcal{R} gelöst werden muss. Die Kraft auf die Ionen ist dann gegeben durch

$$F(\langle \mathcal{R} \rangle)_I = - \langle \psi_0 | \nabla_{\mathcal{R}_I} \hat{\mathcal{H}}_{\text{El}} | \psi_0 \rangle. \quad (2.12)$$

Diese Art der Molekulardynamik wird im Kapitel 5 zur näherungsweise Beschreibung der ionischen Dynamik auf der ps-Zeitskala als derzeit einzig mögliche Fortsetzung einer elektronischen fs-Dynamik verwendet. Die nicht-adiabatische Beschreibung des elektronischen Systems ist für Festkörper mit Oberflächen numerisch zu aufwendig, um sie auf die ps-Zeitskala auszudehnen.

2.1.3 Dichtefunktionaltheorie

Nachdem das elektronische und ionische Teilproblem weitgehend entkoppelt ist, besteht noch das Problem der vielen Freiheitsgrade der Vielteilchen-Schrödingergleichung. Die zunächst exakte Dichtefunktionaltheorie erlaubt den Übergang von der Vielteilchenwellenfunktion $\psi(r_1, r_2, \dots, r_{3n})$ zur Gesamtdichte $n(\mathbf{r})^3$ und damit eine enorme Reduktion der Freiheitsgrade.

Für zeitunabhängige Systeme ist dieser Durchbruch 1964 den Physikern Hohenberg und Kohn [34] zu verdanken. Später erhielt Walter Kohn dafür zusammen mit John A. Pople 1998 den Nobelpreis für Chemie. Hohenberg und Kohn haben gezeigt, dass die Grundzustandsenergie ein Funktional der Elektronendichte alleine ist und eine Minimierung eines Gesamtenergiefunktionals bezüglich der Energie den exakten Grundzustand liefert. Um zu beweisen, dass die Gesamtenergie ein Funktional der Elektronendichte ist, wird gezeigt, dass jeder Grundzustandselektronendichte $n(\mathbf{r})$ ein erzeugendes externes Potential $v(\mathbf{r})$ zugeordnet werden kann und diese Zuordnung bis auf eine additive Konstante eindeutig ist. Da der Hamiltonoperator durch das externe Potential eindeutig festgelegt ist, folgt für die

³ \mathbf{r} steht nur noch für den Ortsvektor der drei Raumdimensionen.

Grundzustandsenergie E_0 , dass sie ein Funktional der Elektronendichte $E_0[n]$ ist. Diese Feststellung ist das erste Theorem von Hohenberg und Kohn. Mit der Definition des Hohenberg-Kohn-Funktional

$$F_{\text{HK}}[n] := E_0[n] - \int n(\mathbf{r})v([\mathbf{r}], \mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.13)$$

lässt sich zeigen, dass auch der Erwartungswert der Summe der kinetischen und Coulomb-Wechselwirkungsenergie ein Funktional der Elektronendichte ist

$$\begin{aligned} F_{\text{HK}}[n] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{W} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{W} | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (2.14)$$

wobei $|\psi\rangle$ ein zu $n(\mathbf{r})$ gehörender Grundzustand ist.

Um diesen Formalismus sinnvoll einsetzen zu können, wird das Funktional

$$E_v[n] := F_{\text{HK}}[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.15)$$

definiert, in welchem das externe Potential kein Funktional der Elektronendichte mehr ist, sondern vorgegeben werden kann. Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn besagt, dass dieses Funktional bei vorgegebenem externen Potential bei der zugehörigen Grundzustandsdichte ein Minimum annimmt und die Grundzustandsenergie liefert:

$$E_0[n_0] = E_{v_0}[n_0] \leq E_{v_0}[n]. \quad (2.16)$$

Zur Bestimmung des Grundzustands eines Vielteilchensystems genügt es damit im Prinzip, das Energiefunktional bezüglich der Teilchendichte zu minimieren. Diese Aufgabe ist zunächst weniger komplex als den Erwartungswert der Energie bezüglich der Vielteilchenwellenfunktion zu minimieren.

Die Minimierung der Energie bezüglich der Dichte erfolgt nach dem Verfahren von Kohn und Sham [41]. Das wechselwirkende elektronische System lässt sich durch ein System nicht wechselwirkender Spin-1/2-Fermionen mit den Einteilchenwellenfunktionen ϕ in einem effektiven Potential ersetzen. Der Grundzustand des wechselwirkenden Systems entspricht dann der selbstkonsistenten Lösung von Einteilchen-Schrödingergleichungen der Form:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + v_{\text{eff}}([n], \mathbf{r})\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \varepsilon_i(\mathbf{k})\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ \text{mit } n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \sum_{i=0}^{\infty} f_i(\mathbf{k}) |\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{k}; \end{aligned} \quad (2.17)$$

hier für translationsinvariante Systeme mit dem Wellenvektor \mathbf{k} aus der ersten Brillouinzone und dem Bandindex i notiert. Die $f_i(\mathbf{k})$ geben die Besetzung der Kohn-Sham-Orbitale wieder und sind zunächst entweder leer oder vollständig besetzt. Aus technischen Gründen

werden die Besetzungszahlen häufig an der Fermienergie „aufgeweicht“, also beispielsweise gemäß einer Elektronentemperatur nach der Fermifunktion verteilt⁴. Das effektive Potential setzt sich aus drei Beiträgen zusammen:

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

Neben dem externen Potential $v(\mathbf{r})$, das üblicherweise durch die Ionenpositionen gegeben ist, wird die Wechselwirkung mit der Gesamtelektronendichte in das Hartree-Potential $v_{\text{H}}(\mathbf{r})$ und das Austausch-Korrelationspotential $v_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ aufgespalten. Das Hartree-Potential ist gegeben durch

$$v_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' . \quad (2.19)$$

Für das Austausch-Korrelationspotential lässt sich kein exakt berechenbarer Term angeben. Zunächst einmal folgt aus dem Variationsprinzip

$$v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} , \quad (2.20)$$

wobei die Austausch-Korrelationsenergie durch

$$\begin{aligned} E_{\text{XC}}[n] &= F_{\text{HK}}[n] - T_{\text{S}}[n] - E_{\text{Hartree}}[n] \\ &= (\langle \psi | T | \psi \rangle - T_{\text{S}}[n]) + (\langle \psi | W | \psi \rangle - E_{\text{Hartree}}[n]) \end{aligned} \quad (2.21)$$

definiert ist und alle Korrelationsbeiträge inklusive der Austausch-Korrelation und Selbstenergiekorrektur gegenüber der Hartree-Energie enthält. Ferner enthält die hier definierte Austausch-Korrelationsenergie die Differenz der kinetischen Energien zwischen dem System wechselwirkender Elektronen $\langle \psi | T | \psi \rangle$ und dem Ersatzsystem nicht wechselwirkender Spin-1/2-Fermionen $T_{\text{S}}[n]$. Die Hartree-Energie ist wie üblich durch

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.22)$$

gegeben.

Bis hier ist das elektronische Teilproblem exakt behandelt und durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme und die Kohn-Sham-Gleichungen ist das Vielteilchenproblem numerisch berechenbar geworden. Die Austausch-Korrelations-Energie ist jedoch derzeit eine weder exakt anzugebene noch systematisch näherbare Größe in diesem Verfahren. Die beiden am häufigsten eingesetzten und bis jetzt erfolgreichsten Näherungen sind die Lokale-Dichte-Näherung und die Generalisierte-Gradienten-Näherung.

⁴Aus der Grundzustandsenergie und den Kräften [42] muss diese fiktive Temperatur wieder herausgerechnet werden.

2.1.4 Näherung für Austausch und Korrelation

In der Lokalen-Dichte-Näherung (LDA) wird die Austausch-Korrelationsenergie aus der Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen des homogenen Elektronengases $\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}$ mit der Dichte $n(\mathbf{r})$ am Ort \mathbf{r} berechnet:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r}. \quad (2.23)$$

Bildlich entspricht dies einer beliebig dichten Aneinanderreihung homogener Elektronengase mit unterschiedlichen Dichten gemäß der Dichteverteilung im elektronischen System. Für langsamer als die kürzeste Wellenlänge $2\pi/k_F$ des homogenen Elektronengases variierende Dichten, ist dies eine sehr gute Näherung. Für Dichten von normalen Festkörpern liegt $2\pi/k_F$ im Bereich atomarer Abstände, sodass im Grunde genommen nicht von langsam variierenden Dichten ausgegangen werden kann. Obwohl diese Näherung für Festkörper drastisch ist, hat sie sich im Nachhinein für viele Fälle als hinreichend genau erwiesen. Ursache hierfür sind einige Eigenschaften des Austausch-Korrelationsfunktionals, die in LDA exakt erfüllt werden, wie die Summenregel des Austausch-Korrelationslochs. Eine weitere Ursache sind fehlerweghebende Effekte, die beispielsweise durch die Mittelung der Ladungsdichte des Austausch-Korrelationslochs über den Raumwinkel entstehen.

In LDA werden Gitterkonstanten, strukturelle und elektronische Eigenschaften verlässlich beschrieben, aber es gibt auch Probleme, wie beispielsweise zu niedrige Reaktionsbarrieren oder Überschätzung von Kohäsionsenergien. Letztere lassen sich mit einer etwas weitergehenden Näherung, der Generalisierte-Gradienten-Näherung (GGA) beheben, die zusätzlich zur Teilchendichte auch den Gradienten der Teilchendichte berücksichtigt:

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n] = \int f_{\text{XC}}^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)d^3\mathbf{r}. \quad (2.24)$$

Die Funktion $f_{\text{XC}}^{\text{GGA}}$ wird allein durch ab-initio Überlegungen festgelegt. Es ergibt sich aus der Störungstheorie des homogenen Elektronengases für kleine, langsam veränderliche Teilchendichteinhomogenitäten und erfüllt zusätzlich einige weitere exakte Eigenschaften, die für das Austausch-Korrelationsfunktional gelten.

Damit wird beispielsweise die Reaktionsbarriere der dissoziativen Adsorption von H_2 auf Si(001) qualitativ besser beschreiben als in LDA, die einen barrierefreien Reaktionspfad vorhersagt [43, 44]. Eine deutliche Verbesserung bringt die GGA auch bei der Beschreibung vom Übergang der Diamantphase in die β -Zinn-Phase von Silizium oder Germanium [45]. Die Kohäsionsenergie von Silizium kommt in GGA richtig heraus, während in LDA eine Abweichung von 15% auftritt. Eine allgemeine Verbesserung bringt die GGA jedoch nicht und viele Volumeneigenschaften werden durch die GGA gegenüber der LDA überkorrigiert. Die Gitterkonstante von Silizium wird beispielsweise in LDA um 1% unterschätzt und in GGA um 0,5% überschätzt [46, 47].

Diesen beiden relativ einfachen Näherungen des XC-Funktional haben ein weiteres gemeinsames Problem: Sie heben nicht exakt die Selbstenergie des Hartreeterms auf. Dies führt zu

einem falschen asymptotischen Verhalten des XC-Potentials in das Vakuum endlicher Systeme. Das LDA/GGA-Potential verschwindet exponentiell, anstatt wie $-1/(4|z - z_0|)$. Dies verursacht Ungenauigkeiten bei physikalischen Eigenschaften, die damit zusammenhängen. So haben beispielsweise Ionisationspotentiale von Molekülen große Fehler und Elektronenaffinitäten lassen sich nicht richtig bestimmen [48]. Bessere Austauschkorrelationsfunktionale sind Gegenstand aktueller Forschung. Um die Probleme der Selbstenergie zu lösen, wird versucht, eine Selbstenergiekorrektur in die LDA einzuführen (SIC-LDA) oder direkt mit exaktem Austausch (EXX) zu rechnen.

2.2 Elektronisch nicht-adiabatische Molekulardynamik

Die Dichtefunktionaltheorie und die Dynamik auf der Born-Oppenheimer-Fläche genügt zur Beschreibung von Grundzuständen und der Dynamik von Systemen, die das elektronische System im Grundzustand belassen. Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich allerdings mit der elektronischen Anregung und Dynamik infolge eines fs-Laserpulses. Solche Systeme lassen sich nicht in Born-Oppenheimer-Näherung beschreiben, sondern erfordern eine „echte“ Dynamik des elektronischen Systems, die beispielsweise eine Erzeugung von Elektronen und Löchern in der Bandstruktur und folgende Relaxationseffekte erlaubt.

2.2.1 Nicht-adiabatische Dynamik in Ehrenfest-Näherung

Zur Beschreibung elektronisch nicht-adiabatischer Prozesse muss die Born-Oppenheimer-Näherung zurückgenommen und eine echte Zeitentwicklung des elektronischen Teilsystems durchgeführt werden

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = \hat{\mathcal{H}}_{\text{El}}(\mathcal{R}) \psi(r, t), \quad (2.25)$$

wobei der Hamiltonoperator des elektronischen Systems parametrisch von den Ionenpositionen abhängt. Die Dynamik der Kerne wird weiterhin in Ehrenfest-Näherung beschrieben:

$$M_I \ddot{\mathcal{R}}_I = - \langle \psi(r, t) | \nabla_{\mathcal{R}_I} \hat{\mathcal{H}}_{\text{El}}(R) | \psi(r, t) \rangle. \quad (2.26)$$

Diese Näherung ist gut, solange eine mittlere klassische Trajektorie sinnvoll anzugeben ist. Effekte, die darüber hinaus gehen, können beispielsweise mit dem *surface-hopping*-Algorithmus von Tully [49] beschrieben werden.

2.2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Für zeitabhängige Systeme funktioniert der Übergang von der Vielteilchenwellenfunktion auf die Elektronendichte ebenfalls. Diese neue Theorie mit der „alten“ Idee ist von Runge und Gross 1984 eingeführt worden [35]. Im Gegensatz zur Dichtefunktionaltheorie, die den Grundzustand aus einer Energieminimierung nach dem Ritzschen Prinzip erhält, folgt die

Dynamik in der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie aus dem stationären Punkt eines Wirkungsintegrals:

$$\mathcal{A}[\varphi] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \varphi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{\mathcal{H}}_{\text{El}}(t) | \varphi(t) \rangle dt. \quad (2.27)$$

An dem stationären Punkt entspricht die Wellenfunktion der Vielteilchenwellenfunktion $\psi(r, t)$, die die zeitabhängige Schrödingergleichung löst. Dieses grundsätzlich andere Prinzip macht die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie zu mehr als einer einfachen Erweiterung der statischen Dichtefunktionaltheorie.

Das Runge-Gross-Theorem besagt zunächst, dass analog zum ersten Hohenberg-Kohn-Theorem eine eindeutige Abbildung zwischen der zeitabhängigen Dichte $n(\mathbf{r}, t)$ und dem zeitabhängigen externen Potential $v(\mathbf{r}, t)$ besteht:

Zwei Dichten $n(\mathbf{r}, t)$ und $n'(\mathbf{r}, t)$, die sich nach einem gegebenen Anfangszustand und den Potentialen $v(\mathbf{r}, t)$ und $v'(\mathbf{r}, t)$ entwickeln, sind unterschiedlich, sofern sich die Potentiale um mehr als eine nur zeitabhängige Konstante $c(t)$ unterscheiden [35].

Damit wird das Wirkungsintegral der Dichte

$$\mathcal{A}[n] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \varphi[n](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{\mathcal{H}}_{\text{El}}(t) | \varphi[n](t) \rangle dt \quad (2.28)$$

stationär für die wahre zeitabhängige Elektronendichte des wechselwirkenden Vielteilchensystems:

$$\frac{\delta \mathcal{A}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} = 0. \quad (2.29)$$

Analog zur Dichtefunktionaltheorie lässt sich ein nicht wechselwirkendes Ersatzsystem mit effektivem Potential finden, dessen die Wellenfunktionen eine zeitabhängige Dichte erzeugen, die exakt die Dichte des vollständig wechselwirkenden Systems aller Teilchen wiedergibt. Die Theorie gilt zunächst nur für endliche Systeme, wird aber im Folgenden approximativ für ausgedehnte Festkörper mit Oberfläche benutzt. Die zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen für das Ersatzsystem lauten:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}([n], \mathbf{r}, t) \right) \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \quad (2.30)$$

mit dem zeitabhängigen effektiven Potential

$$v_{\text{eff}}([n], \mathbf{r}, t) = v(\mathbf{r}, t) + \int \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' + v_{\text{XC}}([n], \mathbf{r}, t) \quad (2.31)$$

und der zeitabhängigen elektronischen Dichte

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_j^{\phi_{j,t=0}^{\text{bes.}}} \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} |\phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)|^2 d^3 \mathbf{k}. \quad (2.32)$$

Die Summation zur Berechnung der Dichte erstreckt sich über alle zur Zeit $t = 0$ besetzten Wellenfunktionen. Die Definition des Austausch-Korrelationswirkungsfunktionals erfolgt analog zur Definition der Austausch-Korrelationsenergie

$$\mathcal{A}_{\text{XC}}[n] := A_S[n] - A[n] - \int_{t_0}^{t_1} E_{\text{Hartree}}[n] dt, \quad (2.33)$$

wobei $A_S[n]$ das Wirkungsfunktional des nicht wechselwirkenden Systems ist, kann das Austausch-Korrelationspotential formal angegeben werden:

$$v_{\text{XC}}([n], \mathbf{r}, t) = \frac{\delta \mathcal{A}_{\text{XC}}}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \quad (2.34)$$

Ein Problem verbleibt mit der hier angegebenen Definition von $\mathcal{A}_{\text{XC}}[n]$ bzw. $A[n]$. Diese führen zu zeit- und raumsymmetrischen Antwortfunktionen $f(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = f(\mathbf{r}', t'; \mathbf{r}, t)$, obwohl die Kausalität ein Verschwinden solcher Funktionen für $t' > t$ fordert. Diesen Widerspruch hat van Leeuwen aufgelöst und die Wirkungsfunktionale mit der Keldyshkontur neu definiert [50].

2.2.3 Adiabatische Näherung für Austausch und Korrelation

Die Komplikationen der Vielteilchenwechselwirkung verstecken sich hier wieder hinter dem Austausch-Korrelationspotential $v_{\text{XC}}([n], \mathbf{r}, t)$. Im zeitabhängigen Fall ist das XC-Potential prinzipiell um einiges komplexer als das zeitunabhängige XC-Potential, da es zusätzlich Gedächtniseffekte und Abhängigkeit vom Anfangszustand beinhaltet. Die einfachste und bisher meist verwendete Näherung ist die adiabatische Näherung. Ausgehend von einer Näherung für das XC-Potential des Grundzustands wird dieses zur Zeit t mit der Dichte $n(\mathbf{r}, t)$ verwendet

$$v_{\text{XC}}^{\text{adiabatisch}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{XC}}^{\text{DFT}}([n], \mathbf{r})|_{n(\mathbf{r}, t)}. \quad (2.35)$$

In dieser Näherung fehlen wichtige Eigenschaften, die das exakte XC-Potential beschreibt, wie beispielsweise Gedächtniseffekte oder die Abhängigkeit vom Anfangszustand. Gute Ergebnisse sind folglich zunächst nur für Systeme zu erwarten, die nahe am Grundzustand sind und zeitlich schwach variieren. Für Systeme, die stark angeregt sind, wie die im Kapitel 4 beschriebene Anregung durch einen starken Laserpuls ist die adiabatische Näherung sicherlich drastisch.

Trotzdem ist dies eine häufig verwendete Näherung, die entweder mit der GGA oder der LDA kombiniert wird. Am häufigsten wird sie mit der LDA kombiniert und dann adiabatische LDA (ALDA) genannt:

$$v_{\text{XC}}^{\text{ALDA}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}, t)). \quad (2.36)$$

Zusätzlich zur adiabatischen Näherung bleiben in der ALDA auch die weiter oben erwähnten Probleme der LDA bestehen, wie beispielsweise der falsche Abfall des Potentials in das Vakuum endlicher Systeme.

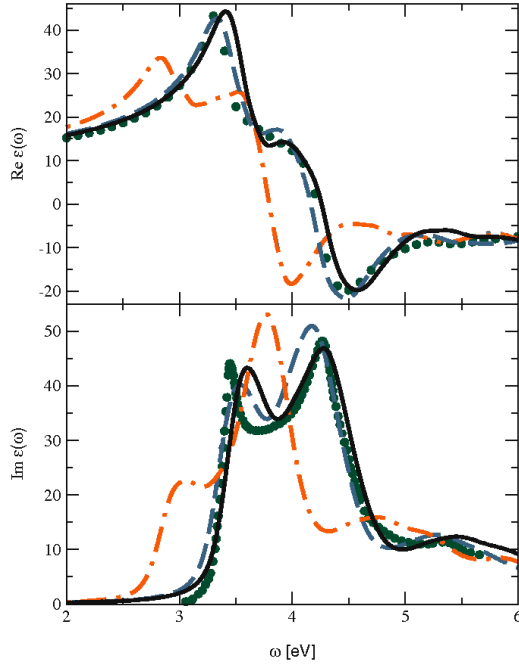


Abbildung 2.1: Brechungsindex (oben) und optisches Absorptionsspektrum (unten) von Silizium: grüne Punkte vom Experiment, strichgepunktete Linie in orange aus TDDFT-ALDA, gestrichelte blaue Linie aus Bethe-Salpeter-Gleichung und schwarz durchgezogene Linie aus TDDFT mit langreichweitigem Kern [52].

Eine ausführliche Übersicht und Analyse der TDDFT mit unterschiedlichen XC-Näherungen im Vergleich mit Vielteilchen-Greensfunktionsmethoden findet sich beispielsweise in einem Artikel von Onida, Reining und Rubio [51]. Als ein Beispiel ist das dort präsentierte optische Spektrum von Silizium hier als Abbildung 2.1 zitiert. Der Vergleich mit dem Experiment zeigt, dass aufwendigere Theorien wie Bethe-Salpeter der TDDFT in ALDA-Näherung überlegen sind. Ursache hierfür ist, dass die ALDA exzitonische Effekte nicht beschreibt. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt, dass ein einfacher XC-Kern der statische, langreichweitige Beiträge enthält, exzitonische Effekte reproduzieren kann und damit das experimentelle Spektrum quantitativ gut beschreibt [52]. Letzterer XC-Kern wird nur in TDDFT-Störungstheorie eingesetzt.

Trotz aller Näherungen und einiger Probleme liefert die ALDA in der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie ähnlich wie die LDA in der Dichtefunktionaltheorie oft quantitativ oder zumindest qualitativ gute Ergebnisse.

2.2.4 Unitäre Zeitentwicklung

Die methodische Lösung der TDDFT-Molekulardynamik unterscheidet sich grundsätzlich gegenüber den DFT-Grundzustandsrechnungen. Statt einer selbstkonsistenten Energieminimierung im Kohn-Sham-Schema ist eine (zumindest näherungsweise) unitäre Zeitentwicklung der anfänglich gegebenen Kohn-Sham-Wellenfunktionen $\phi_j(\mathbf{r}, t_0)$ nötig. Formal wird die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Kohn-Sham-Orbitale

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(t) \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2.37)$$

mit dem unitären Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t, t_0)$ gelöst

$$\phi_j(\mathbf{r}, t) = \hat{U}(t, t_0)\phi_j(\mathbf{r}, t_0). \quad (2.38)$$

Für den Zeitentwicklungsoperator gilt ebenfalls die Schrödingergleichung oder umformuliert die Integralgleichung

$$\hat{U}(t, t_0) = 1 - i \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(t')\hat{U}(t', t_0)dt'. \quad (2.39)$$

Der Zeitentwicklungsoperator lässt durch Iteration explizit

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t \cdots \int_{t_0}^t T \left[\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(t_1)\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(t_2)\cdots\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(t_n) \right] dt_1 dt_2 \cdots dt_n \quad (2.40)$$

oder in kurzer symbolischer Notation angeben:

$$\hat{U}(t, t_0) = T[e^{-i \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(\tau)d\tau}]. \quad (2.41)$$

Hierbei ist der Zeitordnungsoperator T wichtig, da der Kohn-Sham-Hamiltonoperator wegen des Hartree- und Austausch-Korrelationspotentials explizit zeitabhängig ist. Deswegen lässt sich der Zeitentwicklungsoperator für beliebige Zeiten t später als t_0 nicht ohne weiteres berechnen. Allerdings erlaubt der Zeitentwicklungsoperator eine schrittweise Berechnung des vollen Zeitintervalls

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0 + (N-1)\Delta t) \cdots \hat{U}(t_0 + 2\Delta t, t_0 + \Delta t)\hat{U}(t_0 + \Delta t, t_0), \quad (2.42)$$

so dass eine Berechnung des Zeitentwicklungsoperators für ein beliebig kurzes Zeitintervall Δt genügt. Für den Kurzzeitoperator

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) = T \left[e^{-i \int_t^{t+\Delta t} \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(\tau)d\tau} \right] \quad (2.43)$$

lässt es sich durch entsprechend kleine Wahl von Δt erreichen, dass die gemäß dem Zeitordnungsoperator entstehenden Kommutatoren vernachlässigt werden können [53]. An dieser Stelle setzen einige Verfahren an, um den Exponentialterm unitär zu nähern. Als vielleicht eleganteste Methode für TDDFT sei hier die Split-Operator-Methode [54–56] genannt.

Einfacher in den DFT-Programmcode `fhi96md` zu implementieren ist ein Prediktor-Korrektor-Schema, welches eine unveränderte Übernahme der meisten Programmteile erlaubt. Das Prädiktor-Korrektor-Schema wird auf die Integralgleichung der KS-Wellenfunktionen angewendet:

$$\phi_j(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \phi_j(\mathbf{r}, t) - i \int_t^{t+\Delta t} \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(t')\phi_j(\mathbf{r}, t')dt'. \quad (2.44)$$

Dabei wird das übliche Prädiktor-Korrektor Verfahren unter Verwendung von q Zeitpunkten aus der Vergangenheit und einem Prädiktor-Extrapolationsschritt mit nachfolgendem

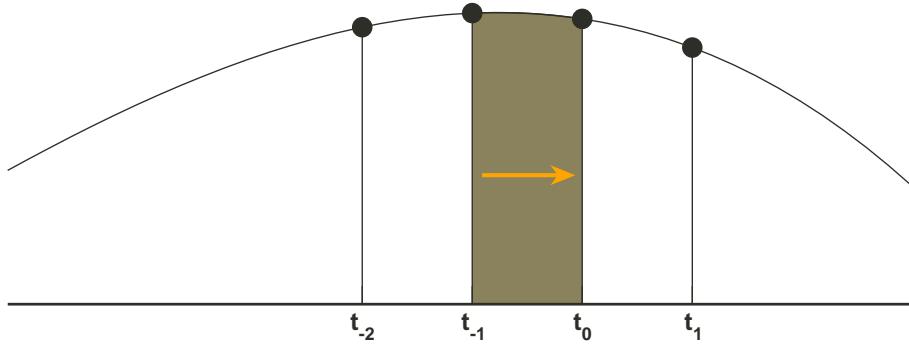


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des zusätzlichen zweiten und den Zeitpunkt t_0 abschließenden Korrektorschritts unter Verwendung eines Stützpunktes aus der Zukunft t_1 der auf Prädiktor-Niveau evaluiert ist.

impliziten Korrektorschritt schnell instabil und erhält die Gesamtenergie des physikalischen Systems nicht. Ursache hierfür ist die der Prädiktor-Korrektor-Näherung fehlende Zeitumkehrsymmetrie, da nur zeitlich zurückliegende Stützstellen $t_0, t_{-1}, t_{-2}, \dots$ benutzt werden, um das Integral von $t_0 = t$ nach $t_1 = t + \Delta t$ zu nähern.

Bei Verwendung von Lagrangeinterpolationspolynomen

$$L_{p-k}^{p,q}(t) = \prod_{j=0, j \neq k}^q \frac{t - t_{p-j}}{t_{p-k} - t_{p-j}} \quad (2.45)$$

zur Interpolation durch $q + 1$ Stützstellen lautet die Prädiktorformel:

$$\phi_j^P(\mathbf{r}, t_1) = \phi_j(\mathbf{r}, t_0) - i \sum_{k=0}^q \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(t_{-k}) \phi_j(\mathbf{r}, t_{-k}) \int_{t_0}^{t_1} L_{-k}^{0,q}(t') dt' \quad (2.46)$$

und die Korrektorformel

$$\phi_j^C(\mathbf{r}, t_1) = \phi_j(\mathbf{r}, t_0) - i \sum_{k=0}^q \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(t_{-k+1}) \phi_j(\mathbf{r}, t_{-k+1}) \int_{t_0}^{t_1} L_{1-k}^{1,q}(t') dt'. \quad (2.47)$$

Eine für alle bisher betrachteten Probleme ausreichende Stabilität liefert eine leichte Modifikation des üblichen Prädiktor-Korrektor-Schemas [57]. Ein zusätzlicher zeitumkehrinvarianter Korrektorschritt zum Zeitpunkt t_0 vor dem eigentlichen Korrektorschritt zum Zeitpunkt t_1 erreicht die zusätzlich benötigte Stabilität (notiert für $q + 1 = 4$ Stützstellen):

$$\phi_j^{C'}(\mathbf{r}, t_0) = \phi_j(\mathbf{r}, t_{-1}) - i \sum_{k=0}^3 \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}(t_{-k+1}) \phi_j(\mathbf{r}, t_{-k+1}) \int_{t_{-1}}^{t_0} L_{1-k}^{1,3}(t') dt'. \quad (2.48)$$

Die Integration von t_{-1} nach t_0 verwendet in diesem Schritt zusätzlich die Stützpunkte t_{-2} direkt vor dem Intervall und t_1 direkt nach dem Intervall. Übertragen auf den Zeitentwicklungsoperator ist dieser näherungsweise zeitumkehr-invariant. Eine bildliche Veranschaulichung dieses Schrittes ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

2.3 Konzepte der DFT für die Oberflächenphysik

2.3.1 Superzelligeometrie

In translationsinvarianten Strukturen, wie sie in Festkörpern und an deren Oberflächen auftauchen, lassen sich die Berechnungen auf eine Einheitszelle oder je nach Problemstellung auf eine größere Superzelle beschränken. Damit reduziert sich die Anzahl der explizit zu berechnenden Atome auf diejenigen einer Superzelle. Die elektronischen Wellenfunktionen lassen sich nach dem Blochtheorem für spinunpolarisierte Systeme mit dem Bandindex j und dem Punkt \mathbf{k} der 1. Brillouinzone durchnummerieren: $\phi_{j,\mathbf{k}}$. Eine kontrollierbare Näherung bei der Beschreibung der Bandstruktur kommt durch die Wahl spezieller, für die Brillouinzone repräsentativer, \mathbf{k} -Punkte [58, 59] zustande. Details hierzu sind im Angang B näher beschrieben.

In der Superzelligeometrie sind auch die Wellenfunktionen bis auf einen Blochfaktor periodisch. Nach ebenen Wellen entwickelt, haben diese für jeden \mathbf{k} -Punkt aus der ersten Brillouinzone und Bandindex j die Form:

$$\phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.49)$$

Die Wellenfunktionen sind dann durch den Satz der Entwicklungskoeffizienten $c_j(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ gegeben. Zur numerischen Behandlung muss die Entwicklung begrenzt werden. Hier bietet es sich an, die ebenen Wellen bis zu einer bestimmten Grenzwellenlänge bzw. Grenzenergie E_{cut} zu berücksichtigen, sodass gilt:

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}. \quad (2.50)$$

Damit die Anzahl der ebenen Wellen eine praktikable Größenordnung erreicht, ist es wichtig „weiche“ Potentiale zu benutzen. Pseudopotentiale, die nur Valenzelektronen explizit berücksichtigen, sind solche weichen Potentiale. Sie variieren auf den typischen atomaren Längenskalen langsamer als Allelektronenpotentiale und führen damit auch zu langsamer variierenden Wellenfunktionen, die entsprechend weniger hochfrequente Anteile ebener Wellen besitzen.

Es gibt eine ganze Reihe von Programmen, die auf diesem Grundkonzept implementiert sind. Das in dieser Arbeit benutzte Programm stammt vom Fritz-Haber-Institut in Berlin und heißt `fhi96md` [60]. Ursprünglich für DFT-Rechnungen konzipiert, ist es in der Arbeitsgruppe weiter entwickelt worden, um TDDFT-Molekulardynamik durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit ist das Programm um einige Fähigkeiten erweitert worden. Neu ist die Möglichkeit, Laserpulse zu simulieren, die in nicht quantisierter Beschreibung und Dipol-Näherung durch ein zusätzliches skalares Potential im Hamiltonoperator beschrieben werden. Details hierzu sind im Unterkapitel 4.2 beschrieben. Des Weiteren ist das Wellenfunktionsextrapolationsverfahren von Arias, Payne und Joannopoulos [61] für eine stabilere Molekulardynamik auf der Born-Oppenheimer-Fläche implementiert worden

(Unterkapitel 5.3.1). Die in Kapitel 5 beschriebene Molekulardynamik mit einem aus interatomaren Kraftkonstanten parametrisierten Potential ist vollständig neu implementiert und mit der DFT-Molekulardynamik kombiniert worden, um große Systeme teilweise quantenmechanisch und teilweise mit parametrisiertem Potential beschreiben zu können.

2.3.2 Pseudopotentiale

Als externes Potential der Kerne wird im Allgemeinen nicht das Allelektronenpotential verwendet, sondern ein Pseudopotential, welches die Eigenzustände der kernnahen Elektronen nicht mehr explizit enthält. Das Herausprojizieren der Kernzustände ist in guter Näherung möglich, weil die chemischen Eigenschaften eines Atoms hauptsächlich durch die Valenzelektronen bestimmt werden. Für Gesamtenergierechnungen ergeben sich aus der Benutzung der Pseudopotentiale einige Vorteile.

Neben technischen Vorteilen, wie der reduzierten Anzahl an elektronischen Freiheitsgraden und einer höheren numerischen Genauigkeit bei der Berechnung von Gesamtenergiedifferenzen, wirkt sich das Pseudopotential vor allem vorteilhaft für die Ebene-Wellen-Entwicklung der Wellenfunktionen aus; Pseudopotentiale sind weicher. Dies führt zu Pseudowellenfunktionen, die ebenfalls weniger stark variieren. Eine atomare Pseudo-Valenzeigenfunktion muss nicht auf den Kernwellenfunktionen orthogonalisieren, da diese nicht mehr vorhanden sind. Für die Entwicklung nach ebenen Wellen bedeutet dies, dass die Wellenfunktionen schon mit wenigen Wellen großer Wellenlänge, beziehungsweise kleiner Energie, beschrieben werden können. Die Volumengitterkonstante von Silizium beispielsweise wird mit ebenen Wellen bis zu einer Energie von 8 Rydberg gegenüber dem konvergierten Wert schon auf 0,5% genau beschrieben. Bei einer Grenzenergie von 15 Rydberg kann die Volumengitterkonstante von Silizium als konvergiert betrachtet werden.

Damit ein atomares Pseudopotential die physikalischen Effekte richtig beschreibt, muss es gewisse Anforderungen erfüllen. Selbstverständlich sollen die Valenzeigenenergien des Allelektronen-Atoms $\varepsilon_i^{\text{ae}}$ mit denen des Pseudoatoms $\varepsilon_i^{\text{ps}}$ übereinstimmen. Um dies zu erreichen, muss bei einem Radius R_c und im Energiebereich der Valenzzustände das Pseudopotential V^{ps} , das von Null bis zu dem Radius R_c das effektive Potential ersetzt, und das effektive Potential des Allelektronenatoms V^{ae} , Eigenfunktionen mit den gleichen logarithmischen Ableitungen erzeugen:

$$\left. \frac{d \ln \psi^{\text{ps}}(\varepsilon, r)}{dr} \right|_{R_c} = \left. \frac{d \ln \psi^{\text{ae}}(\varepsilon, r)}{dr} \right|_{R_c}. \quad (2.51)$$

Das Pseudopotential soll außerdem unterhalb der Valenzeigenenergien keine niedriger liegenden Zustände besitzen. Dies führt nach dem Knotensatz zu knotenfreien und damit weichen Pseudowellenfunktionen.

Ebenso wichtig ist die Forderung nach dem sogenannten Normerhalt, der garantiert, dass außerhalb des Kernbereichs für ($r > R_c$) die richtige Elektronendichte zur Beschreibung chemischer Bindungen vorhanden ist. Der Normerhalt ist erfüllt, wenn für $r > R_c$ die normierten Allelektronenwellenfunktionen ψ^{ae} und die normierten Pseudowellenfunktionen

ψ^{ps} identisch sind. Dies ist gleich bedeutend damit, dass innerhalb der Kugel mit dem Radius R_c die Gesamtladung für die Pseudo- und die Allelektronenwellenfunktion gleich ist:

$$\int_0^{R_c} |\psi^{\text{ae}}|^2 dr = \int_0^{R_c} |\psi^{\text{ps}}|^2 dr. \quad (2.52)$$

Eine Folgerung aus dem Normerhalt ist die Gleichheit der ersten Ableitungen der logarithmischen Ableitungen der Allelektronenwellenfunktion und der Pseudowellenfunktion bei der Eigenenergie ϵ bezüglich der Energie:

$$\left. \frac{d}{d\epsilon} \frac{d \ln \psi^{\text{ae}}(\epsilon, r)}{dr} \right|_{R_c} = \left. \frac{d}{d\epsilon} \frac{d \ln \psi^{\text{ps}}(\epsilon, r)}{dr} \right|_{R_c}. \quad (2.53)$$

Abweichungen der logarithmischen Ableitungen in einer Umgebung der Eigenenergie sind also von zweiter Ordnung. Dies wirkt sich positiv auf die Transferierbarkeit des Pseudopotentials aus. Die Transferierbarkeit gewährleistet, dass das Pseudopotential auch in Umgebungen mit modifizierter elektronischer Struktur, wie zum Beispiel im Festkörper oder an Oberflächen, physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert.

Bei der Erzeugung von Pseudopotentialen sind einige Näherungen notwendig. Zuerst werden die kernnahen Elektronen als eingefroren betrachtet. In jeder Umgebung, in die das Pseudopotential gebracht wird, wird also für die Kernelektronen die Konfiguration des freien Atoms benutzt. Obwohl sich die einzelnen Beiträge der Kernzustände zur Energie in einer anderen chemischen Umgebung stark ändern können, ist der Fehler in der Gesamtenergie durch die eingefrorenen Kernwellenfunktionen im Allgemeinen klein [62]. Von gleicher Größenordnung ist der Fehler durch die Pseudoisierung des Atoms, also durch das Herausprojizieren der kernnahen Zustände.

Der Transfer des Pseudopotentials in anderen Situationen, als der des Atoms im Grundzustand, stellt ebenfalls eine Näherung dar. Deswegen ist im Einzelnen die Transferierbarkeit des Pseudopotentials zu prüfen. Für das in dieser Arbeit generierte Silizium-Pseudopotential wurde die Transferierbarkeit überprüft.

Für diese Arbeit wurde ein Pseudopotential nach der Konstruktionsvorschrift von Bachelet, Hamann und Schlüter (BHS) [63] in vollständig nicht-lokaler Form nach Kleinman und Bylander [64] mit dem am Fritz-Haber-Institut entwickelten Programm `fh98PP` [65] erstellt. Das BHS-Pseudopotential ist ein semilokales Pseudopotential der Form:

$$\hat{v}^{\text{ps}} = v_{\text{lokal}}^{\text{ps}}(r) + \sum_{l,m} \Delta v_l^{\text{ps}}(r) |lm\rangle \langle lm|. \quad (2.54)$$

Diese Form des Pseudopotentials ist jedoch nicht gut geeignet für Gesamtenergierechnungen, da für jede Drehimpulsquantenzahl l in der Summe $nkpt \cdot npw \cdot (npw + 1)/2$ Integrale berechnet werden müssen, wobei $nkpt$ die Anzahl der \mathbf{k} -Punkte im irreduziblen Teil der Brillouinzone und npw die Anzahl der ebenen Wellen ist.

Kleinman und Bylander [64] haben eine Möglichkeit gefunden, semilokale Pseudopotentiale

in vollständig nicht-lokale Pseudopotentiale umzuschreiben

$$\Delta\hat{v}_l^{\text{ps,nl}} = \frac{|\Delta v_l^{\text{ps}} u_l^{\text{ps}}\rangle \langle \Delta v_l^{\text{ps}} u_l^{\text{ps}}|}{\langle u_l^{\text{ps}} | \Delta v_l^{\text{ps}} | u_l^{\text{ps}} \rangle}. \quad (2.55)$$

Damit wird die Anzahl der zu berechnenden Integrale auf $nkpt \cdot npw$ deutlich reduziert. u_l^{ps} bezeichnen hierbei die BHS-Pseudoradialwellenfunktionen.

Der Nachteil des nicht lokalen Pseudopotentials besteht darin, dass der Knotensatz nicht anwendbar ist. Deswegen könnten sogenannte ‘‘Geisterzustände’’ unterhalb der Valenzzustände existieren, die das Pseudopotential unbrauchbar machen. Eine Analyse auf Geisterzustände [66] ist im Programm `fhi98PP` implementiert.

Für Silizium werden die zehn $1s$ - bis $2p$ -Elektronen als Kernelektronen herausprojiziert und die verbleibenden vier $3s$ - und $3p$ -Elektronen als Valenzelektronen betrachtet. Für den in dieser Arbeit als Oberflächenterminierung auftauchenden Wasserstoff wurde kein Pseudopotential generiert, sondern das $1/r$ -Coulomb-Potential verwendet.

Kapitel 3

Die Si(001)-Oberfläche

Die (001)-Oberfläche des Siliziums ist sowohl in der Technologie als auch in der Wissenschaft von außergewöhnlicher Bedeutung. In der Halbleitertechnologie bilden Siliziumscheiben mit (001)-Oberfläche die Grundlage für den Aufbau komplexer integrierter Schaltkreise [67]. Für die Wissenschaft hat die Si(001)-Oberfläche die Rolle des wohl wichtigsten Modellsystems für Halbleiteroberflächen eingenommen, obwohl sie alles andere als ein einfaches Modellsystem ist. Im Gegenteil, selbst eine so grundlegende Eigenschaft wie die geometrische Struktur wurde lange kontrovers diskutiert und ist bis heute Gegenstand intensiver Forschung [18–27, 68–73]. Darüber hinaus finden sich immer wieder neue grundlegende und interessante Vorgänge auf der Si(001)-Oberfläche wie die gezielte Mobilisierung des Oberflächenphasens [74].

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Silizium-Oberfläche erläutert, die zum Verständnis der Dynamik der Oberfläche von Bedeutung sind.

3.1 Geometrische Struktur

Unter Normaldruck kristallisiert Silizium in der Diamantstruktur, die sehr einfach durch Ineinandersetzen zweier kubischer fcc-Gitter mit einer Verschiebung von einem Viertel der Kantenlänge der kubischen Zelle längs der Raumdiagonalen zu erhalten ist. Auf den Gitterpunkten der beiden Gitter sitzt je ein Siliziumatom. Unter hohen hydrostatischen Drücken existieren andere Phasen von Silizium wie die β -Zinn-Phase [45]. Im Folgenden wird jedoch nur die Diamantstruktur von Silizium und deren Oberfläche betrachtet.

Jedes Siliziumatom hat in der Volumenstruktur vier nächste Nachbarn in den Tetraederrichtungen, zu denen eine kovalente Bindung besteht. Die elektronische Natur dieser Bindung wird im Tight-Binding-Bild anschaulich. Das Silizium besitzt vier Valenzelektronen in dem $3s$ -Orbital und den $3p$ -Orbitalen. Ein Basiswechsel von den s - und p -Orbitalen auf sp^3 -Hybridorbitale ergeben die vier kovalenten Bindungsorbitale mit den Tetraederwinkeln von $109,5^\circ$ zwischen je zwei Orbitalen. Die Bindung in der Diamantstruktur kommt durch Überlappung zweier solcher sp^3 -Hybridorbitale von zwei nächsten Nachbarn zustande. Das so entstandene Bindungsorbital ist mit zwei Elektronen besetzt.

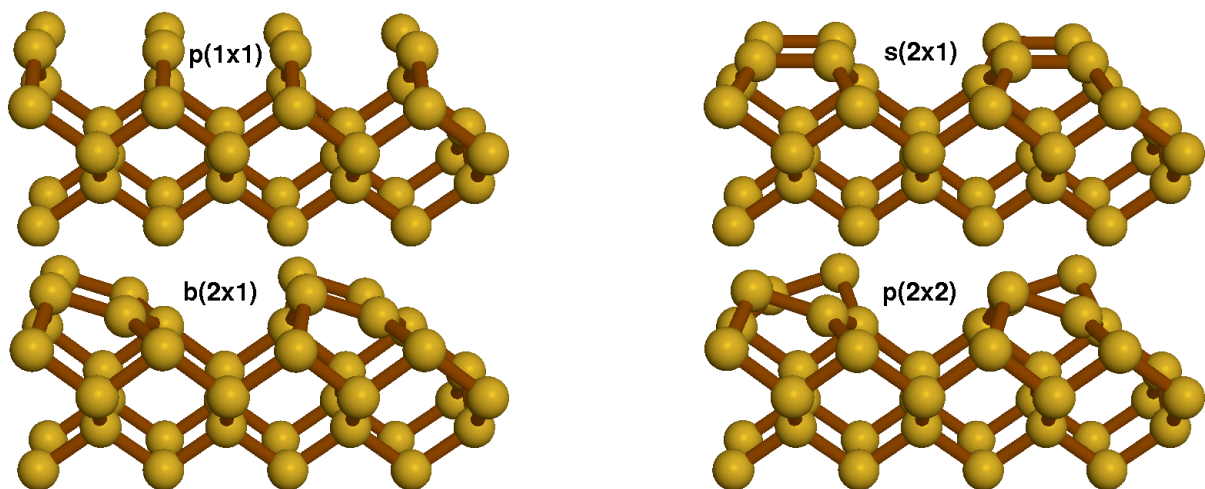


Abbildung 3.1: Geometrische Struktur der volumenterminierten p(1x1)-, der s(2x1)-Oberfläche mit symmetrischen Dimeren, der b(2x1)-Oberfläche mit verkippten Dimeren und der p(2x2)-Oberfläche mit alternierend verkippten Dimeren. Die gezeigten Strukturen sind nach links, rechts und unten periodisch fortgesetzt.

Die experimentelle fcc-Gitterkonstante beträgt $5,43 \text{ \AA}$ [75], dem entspricht eine Bindungslänge von $2,35 \text{ \AA}$. Die theoretischen Werte aus DFT-Rechnungen für die Gleichgewichtsgitterkonstante liegen je nach XC-Funktional um bis zu einem Prozent darüber (GGA) oder darunter (LDA).

Wird der Kristall senkrecht zur [001]-Kristallrichtung gespalten¹, ergibt sich die (001)-Oberfläche. Auf dieser Oberfläche finden sich Siliziumatome mit je zwei gebrochenen und ungesättigten Bindungen, insofern keine Relaxation und Rekonstruktion zugelassen wird. Diese Oberfläche wird als volumenterminiert bezeichnet (Abbildung 3.1) und hat eine p(1x1)-Oberflächeneinheit mit einem Oberflächenatom.

Verschiedene grundlegende Mechanismen an Oberflächen führen ausgehend von der volumenterminierten Struktur zur Absenkung der Oberflächenenergie. Auf der Silizium-Oberfläche sind über einfache Relaxation hinausgehende Rekonstruktionen Ursache für eine deutliche Energieabsenkung. Die deutlichste Absenkung wird durch Reduktion der gebrochenen Bindungen beim Übergang von der p(1x1)-Struktur zur p(2x1)-Struktur erreicht. Die beiden Oberflächenatome der p(2x1)-Oberflächeneinheit, die in der Volumenstruktur keine nächsten Nachbarn sind, verringern ihren Abstand und bilden eine neue kovalente Bindung. Diese gebundenen Oberflächenatome werden als Dimere der Si(001)-Oberfläche bezeichnet. Falls die beiden Dimeratome durch einen Spiegel zwischen den beiden Atomen, senkrecht zur Oberfläche, ineinander übergehen, wird von symmetrischen Dimeren gesprochen. Die so entstehende Oberflächeneinheit ist eine p(2x1)-Zelle mit einem symmetrischen Dimer, die in dieser Arbeit mit s(2x1) abgekürzt wird (Abbildung 3.1). Die Energieabsenkung beträgt $1,8 \text{ eV}$ [76] pro Dimer.

¹Die [001], [010] und [100] Richtungen sind äquivalent.

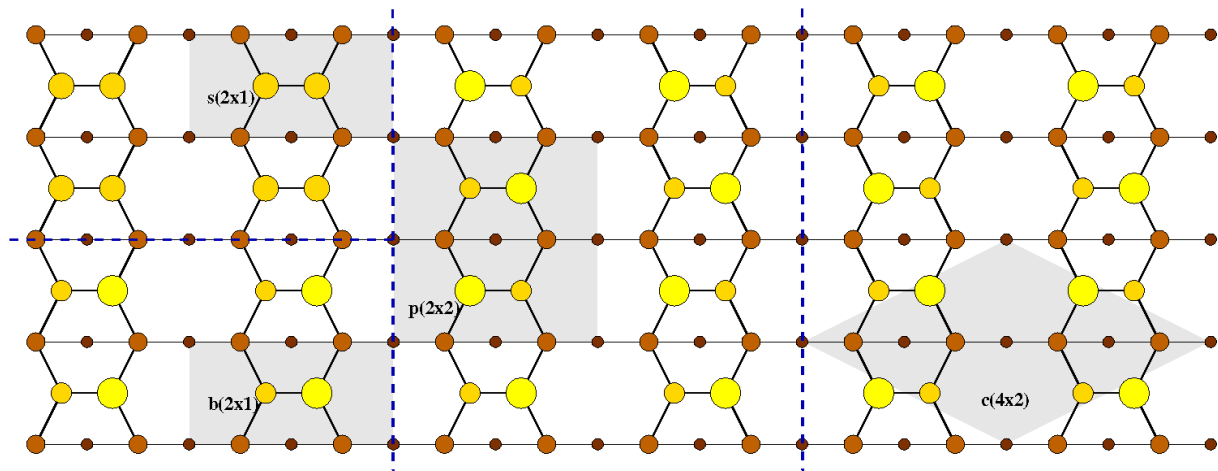


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung der Oberflächeneinheiten im Hinblick auf die Oberfläche. In gelb sind die Dimeratome eingezeichnet. Das einwärts relaxierte untere Dimeratom ist etwas kleiner gezeichnet als das auswärts relaxierte obere Dimeratom. Die Atome der zweiten Lage sind (nicht relaxiert) in hellem Braun gezeichnet und die Atome der dritten Lage klein in dunklem Braun. Die unterschiedlich rekonstruierten Bereiche, die im Idealfall unendlich ausgedehnt sind, sind hier durch eine blaue, gestrichelte Linie getrennt.

Die $s(2 \times 1)$ -Struktur ist instabil², und eine Verkipfung der Dimere um 19 Grad gegen die Oberfläche ergibt eine weitere Energieabsenkung um etwa 120 meV [76]. Diese (2×1) -Rekonstruktion wird im Folgenden mit $b(2 \times 1)$ abgekürzt (Abbildung 3.1). Vergrößerungen der Oberflächeneinheit führen zu weiteren Energieabsenkungen. Die $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion liegt energetisch 48 meV [76] unter der $b(2 \times 1)$ -Rekonstruktion und unterscheidet sich dadurch, dass die Dimere entlang einer Dimerreihe alternierend verkippt sind. Die Energieabsenkung wird durch den Abbau von Verspannung in der zweiten Lage erreicht. Die Atome der zweiten Lage, die zum unteren Dimeratom gebunden sind, weichen diesem senkrecht zur Dimerbindung aus und relaxieren damit gleichzeitig in Richtung des oberen Dimeratoms vom benachbarten, entgegengesetzt verkippten Dimer.

Die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion ergibt sich aus der $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion durch eine Verschiebung jeder zweiten Dimerreihe um ein Dimer längs der Reihe. Eine schematische Zeichnung der Oberflächeneinheiten befindet sich in Abbildung 3.2. Die Energieabsenkung der $c(4 \times 2)$ - gegenüber der $p(2 \times 2)$ -Zelle beträgt nur wenige Millielektronenvolt und ist sehr empfindlich auf Störungen. Diese können durch externe Felder und Ladungsänderungen entstehen [79, 80] oder von STM-Spitzen erzeugt werden [72, 81–83]. Die hier angegebenen Energieabsenkungen aus DFT-Rechnungen inklusive ausführlicher Konvergenzuntersuchungen sind bei Ramstadt, Brocks und Kelly [76] nachzulesen. Die DFT-Ergebnisse beinhalten jedoch noch Unsicherheiten durch die Näherung des Austausch-Korrelationspotentials. Aufwendigere Verfahren wie die Quanten-Monte-Carlo-Methode bestätigen weitgehend die DFT-Ergebnisse mit einer Tendenz zu etwas kleineren Energiedifferenzen [26].

²Oberhalb von 900 Kelvin gibt es möglicherweise eine Phase mit symmetrischen Dimeren [77, 78].

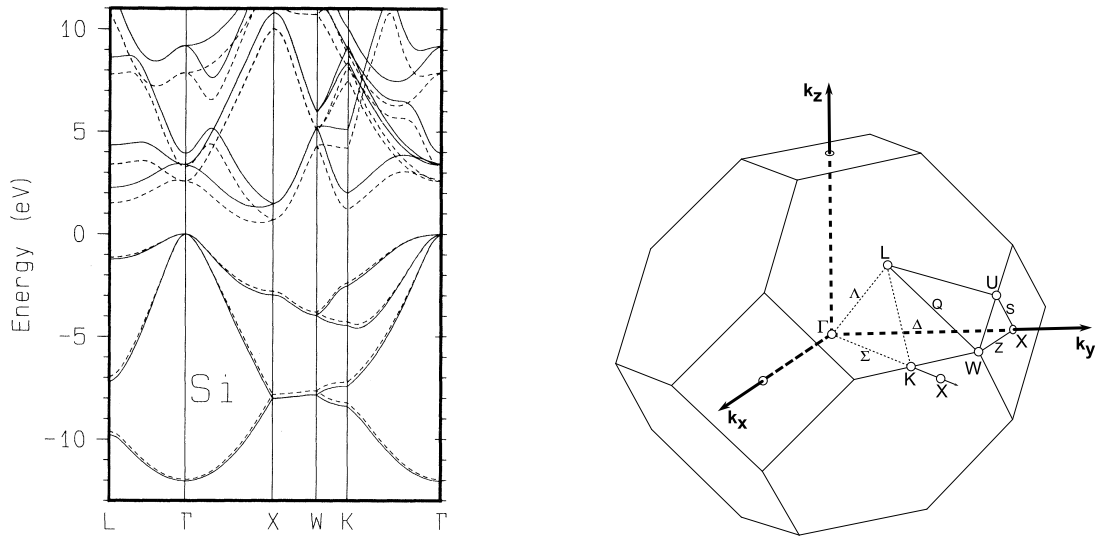


Abbildung 3.3: Links: Elektronische Volumenbandstruktur von Rohlfig *et. al.* [84]. Die durchgezogene Linie entspricht der Quasiteilchenbandstruktur in GW-Näherung und die gestrichelte Linie der Kohn-Sham-Bandstruktur in LDA-Näherung. Rechts: Erste Brillouinzone des fcc-Gitters und Definition der hochsymmetrischen Punkte und Wege.

3.2 Elektronische Struktur

Silizium in der Diamantstruktur zählt zu den halbleitenden Materialien und besitzt bei Raumtemperatur eine indirekte Bandlücke von 1,12 eV [84] zwischen dem Valenzbandmaximum am Γ -Punkt und dem Leitungsbandminimum auf der Γ -X-Linie nahe dem X-Punkt. Die Kohn-Sham-Bandstruktur unterschätzt in bekannter Weise diese Lücke etwa um einen Faktor von zwei und liegt bei 0,6 eV (Abbildung 3.3).

Die elektronische Struktur der Si(001)-Oberfläche hängt sehr eng mit der speziellen Rekonstruktion zusammen. Während die hypothetische $s(2 \times 1)$ -Rekonstruktion eine metallische Oberflächenbandstruktur zeigt, sind die $b(2 \times 1)$, $p(2 \times 2)$ und $c(4 \times 2)$ -Strukturen halbleitend [76, 85, 86]. Die Ursache für den Übergang zur halbleitenden Oberflächenbandstruktur liegt in der Dimerverkippung. Zu den Zuständen in den Oberflächenbändern der $s(2 \times 1)$ -Rekonstruktion mit symmetrischen Dimeren gehören die in Abbildung 3.4 links visualisierten Wellenfunktionen, die durch eine Konturfläche ihres Betragsquadrats dargestellt sind. Aus den beiden verbliebenen gebrochenen Bindungen der beiden Dimeratome bildet sich ein zusätzliches π -bindendes und ein π^* -antibindendes Orbital, die Energiebänder verlaufen durch die Fermienergie und die Oberfläche ist somit metallisch.

Eine Verkippung der Dimere um etwa 19 Grad führt zu einer neuen elektronischen Situation an den Dimeratomen. Das einwärts relaxierte Atom befindet sich nahezu in einer Ebene mit seinen beiden Bindungspartnern der zweiten Lage und dem auswärts relaxierten zweiten Dimeratom. Die kovalente Bindung zu diesen drei Nachbarn lässt sich durch drei sp^2 -Hybridorbitale nähern, wobei ein p -Orbital senkrecht zu dieser Ebene verbleibt.

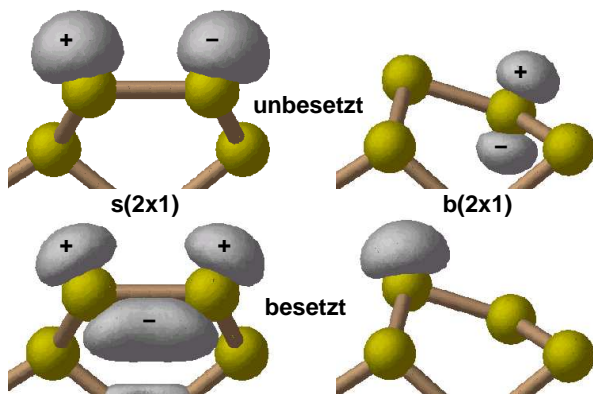


Abbildung 3.4: Elektronische Struktur der gebrochenen Bindungen links für das symmetrische Dimer und rechts für das verkippte Dimer. Oben ist jeweils eine Dichtekontur der Wellenfunktion zum unbesetzten Band skizziert und unten zum besetzten Band. Für die metallische Struktur der symmetrischen Dimere sind die Besetzungen als überwiegende Besetzungen zu verstehen.

Zu diesem p-artigen Orbital gehört wegen der fehlenden Beimischung des s-Orbitals ein energetisch angehobenes Band, das in den $b(2x1)$ -, $p(2x2)$ - und $c(4x2)$ -Rekonstruktionen vollständig oberhalb der Fermienergie liegt (Abbildung 3.4 rechts). Das verbleibende nicht direkt in eine Bindung involvierte Elektron dieses Dimeratoms befindet sich folglich nicht in dem nun leeren p-Orbital, sondern kann in das dem auswärts relaxierten Atom zuzuordnenden Band wechseln. Hier ändert sich die elektronische Bindungskonfiguration so, dass die drei Bindungen dieses Atoms eine pyramidale Anordnung annehmen und damit das verbleibende Orbital eine erhöhte Beimischung des s-Orbitals erhält. Das zugehörige Band in der Oberflächenbandstruktur sinkt vollständig unter die Fermienergie und ist dadurch mit zwei Elektronen besetzt.

Die Verkipfung des Dimers wird in der Literatur häufig als Jahn-Teller-artiger Effekt bezeichnet. Der nach den Physikern Jahn und Teller benannte Mechanismus, ursprünglich der Molekülphysik entstammend, beschreibt die Energieabsenkung eines Moleküls mit symmetrieentartetem Grundzustand durch Brechen der zugehörigen Symmetrie des Moleküls. Die beiden Zustände der symmetrischen Dimere sind nicht symmetrieentartet, jedoch bewirkt der Symmetriebruch durch Verkipfung der Dimere eine Energieabsenkung der gebrochenen Bindung des oberen Atoms. In diesem Sinne ist von einem Jahn-Teller-Effekt die Rede.

Die $p(2x2)$ -Bandstruktur verkippter Dimere längs hochsymmetrischen Wegen ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Zu den Bändern in der Volumenbandlücke gehören die oben erklärten hybridisierten Wellenfunktionen am oberen und unteren Dimeratom. Da die $p(2x2)$ -Rekonstruktion zwei Dimere beinhaltet, gibt es zwei entsprechende Bänder oberhalb und unterhalb der Fermienergie.

3.3 Dynamik der Oberfläche

Bisher ist die Si(001)-Oberfläche anhand ihrer elektronischen und geometrischen Struktur charakterisiert worden. Dieses Wissen bildet die Grundlage zum Verständnis der Dynamik der Oberfläche. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Kopplung zwischen der durch einen Laserpuls erzeugten elektronischen Anregung und der darauf folgenden und gleichzeitig ablaufenden Dynamik der Ionen. Bisher publizierte Ergebnisse, die für diese Arbeit von

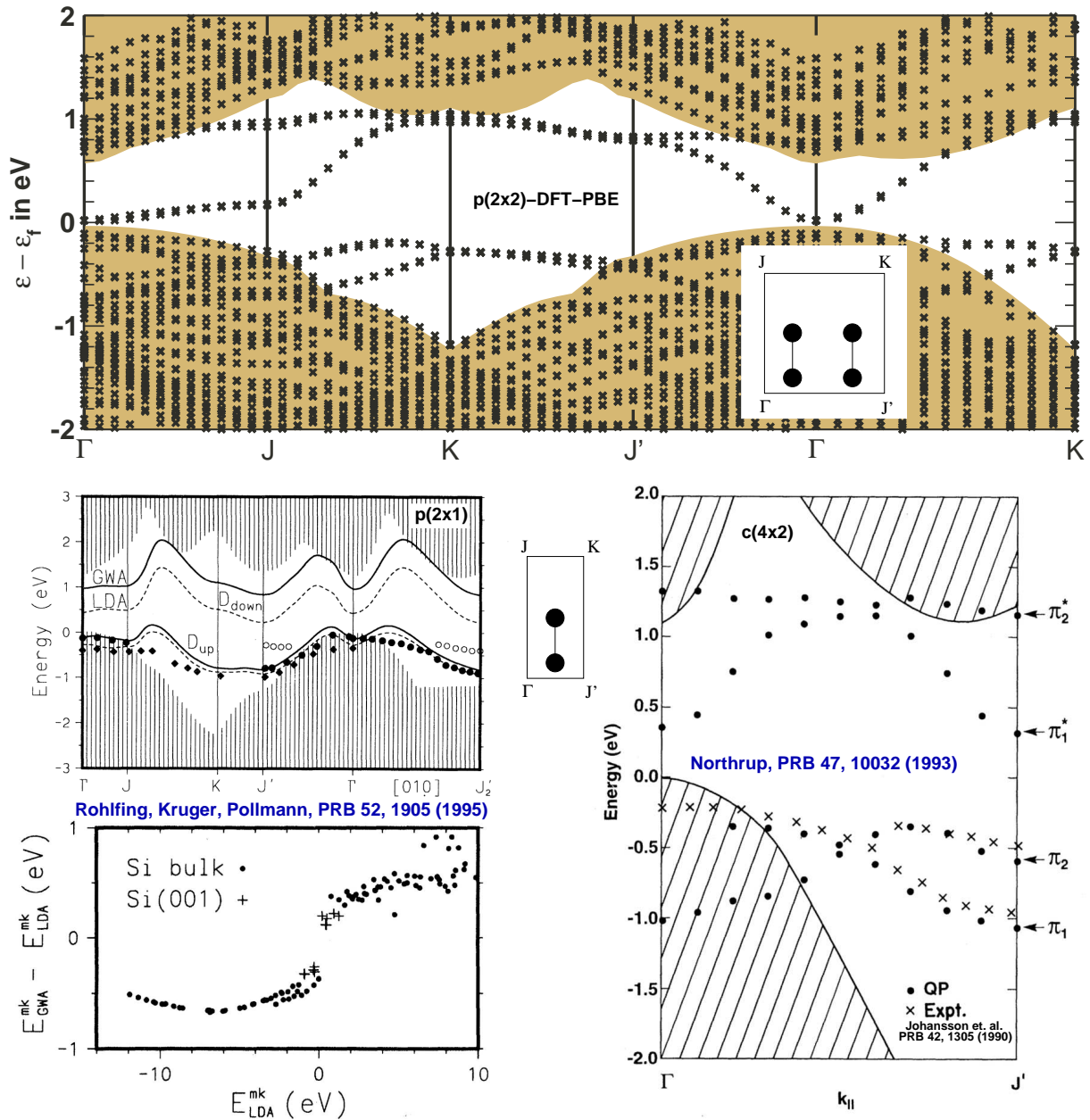


Abbildung 3.5: Oben: Si(001)-p(2x2) Kohn-Sham-Bandstruktur: Die Kreuze markieren gerechnete Eigenwerte einer 16-Lagen Schicht mit äquivalenten Oberflächen auf beiden Seiten. Die helle Fläche stellt die getrennt berechnete, projizierte Volumenbandstruktur dar. Der Einsatz schematisiert den irreduziblen Teil der Brillouinzone und definiert die Bezeichnungen der hochsymmetrischen Punkte in der Oberflächenbrillouinzone und die relative Lage der Dimere. Unten links: Vergleich der DFT-Kohn-Sham-Oberflächenbandstruktur mit der Quasiteilchenbandstruktur von Rohlfing, Krüger und Pollmann [85, 86]. Unten rechts: Quasiteilchenbandstruktur von Northrup [87]

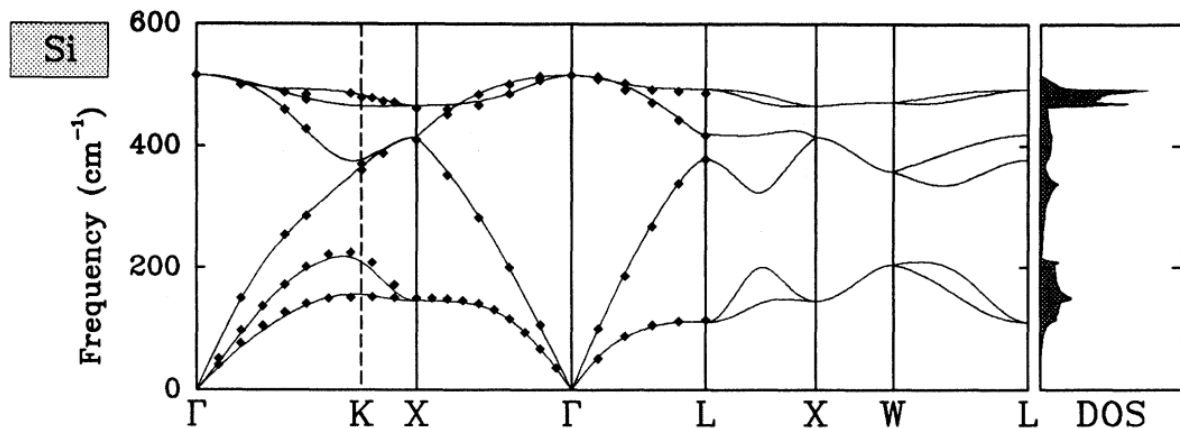


Abbildung 3.6: Theoretische ab-initio Volumen-Phononenbandstruktur (Linie) [88] und experimentelle Datenpunkte [89, 90].

Bedeutung sind, werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

Die experimentell [89–91] und theoretisch [88] bestimmten Phononenbandstrukturen des Volumens stimmen perfekt überein (siehe Abb. 3.6). Im Γ -Punkt reicht das Phononenspektrum von null bis 15,5 THz entsprechend einer Energie von 64 meV. Bevor eine ab-initio Berechnung der Phononenbandstruktur möglich war, wurde von theoretischer Seite versucht die Phononenbandstruktur mit möglichst wenigen Parametern anzupassen und zu verstehen. Dabei wurden vielfach interatomare Kraftkonstanten, die Wechselwirkungen durch Auslenkungen benachbarter Atome eines gegebenen Grades³ beschreiben, als Parameter benutzt. Mit Beschränkung auf wenige Kraftkonstanten nahe benachbarter Atome konnten große Teile der Phononenbandstruktur gut angepasst werden. Einzelne Bereiche entzogen sich Anpassungsmöglichkeiten wie beispielsweise der sehr flache Verlauf des akustischen Zweiges nahe des X-Punktes in Richtung des Γ -Punktes. Über die Ursache hierfür wurde spekuliert und eine Reihe von physikalischen Ansätzen probiert, um auch diesen Bereich anzupassen.

Erst die ab-initio Berechnung der interatomaren Kraftkonstanten und der Bandstruktur beschreibt dieses Abflachen zuverlässig und lässt zweifelsfrei auf die Ursache schließen. Es zeigt sich, dass Kraftkonstanten, die Wechselwirkungen zu Nachbarn auf der achten Schale beschreiben, notwendig sind, für eine Bandstruktur, die den experimentellen Befund vollständig wiedergibt [92]⁴. Ursache für den flachen Verlauf des akustischen Zweiges nahe des X-Punktes ist die Wechselwirkung mit den Atomen, die sich längs einer ebenen „zickzack“ Bindungskette befinden. Die Wechselwirkung mit Atomen auf dieser Bindungskette ist verglichen mit anderen räumlich näherliegenden Atomen groß. Nacheinander befinden sich die Nachbarn des ersten, zweiten, fünften und achten Grades auf dieser Bindungs-

³Ein Nachbar vom Grad n entspricht einem Atom auf einer Schale mit dem n -längsten Abstand vom Referenzatom. Jede Schale enthält eines oder mehrere Atome.

⁴Auch als Ergebnis dieser Arbeit in Abbildung 5.3.

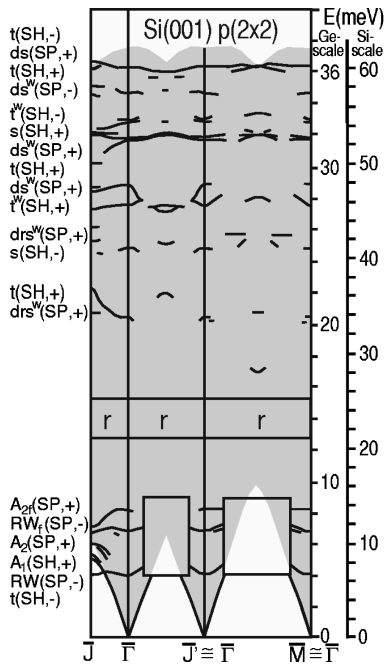


Abbildung 3.7: Oberflächenphononenbandstruktur der Si(001)-p(2x2). Die Dimerwinkelschwingungen sind Volumenresonanzen im mit r markierten Bereich zwischen 21 und 25 meV (5,1 – 6,1 THz). Dimerlängenschwingungen sind mit ds bezeichnet. Weitere Bezeichnungen sind in der Veröffentlichung von Stigler, Pavone und Fritsch [102] nachzulesen, aus der diese Abbildung entnommen ist.

kette. Die Kraftkonstanten aus den Wechselwirkungen mit den Nachbarn achten Grades beschreiben schließlich das Abflachen des akustischen Zweiges (siehe auch die Abbildung in Tabelle 5.3). In der in dieser Arbeit vorgestellten QM/MM-Methode (Kapitel 5) wird für den nicht quantenmechanischen Teil ein Potential benutzt, das durch ab-initio berechnete Kraftkonstanten parametrisiert ist.

An der Si(001)-Oberfläche sind wegen der Dimerbildung neue, von Volumenphononen deutlich zu unterscheidende Schwingungen zu erwarten. Diese sind in der Vergangenheit experimentell [93,94] und theoretisch [95–104] untersucht worden. Die Abbildung 3.7 zeigt die Oberflächenphononenbandstruktur für die p(2x2)-Rekonstruktion mit projizierter Volumenphononenbandstruktur von Stigler, Pavone und Fritsch [102]. Die Dimerwinkelschwingung liegt in der übrigen Literatur im Bereich 4,8 – 6,3 THz in Übereinstimmung mit dem von Stigler, Pavone und Fritsch angegebenen Resonanzbereich der Dimerwinkelschwingung von 5,1 – 6,1 THz. In dieser Arbeit werden die Γ -Punktschwingungen der p(2x2)-Brillouinzone betrachtet. Die auf die p(2x2)-Brillouinzone projizierte Volumenbandstruktur füllt den Bereich der Oberflächenschwingungen von null bis 15,5 THz komplett aus, sodass zunächst zu erwarten ist, dass die Oberflächenschwingungen am Γ -Punkt Volumenresonanzen sind. Dies wird im Kapitel 5 zum Abklingverhalten einer *zunächst* oberflächenlokalisierten Dimerwinkelschwingung näher untersucht.

Ein viel diskutierter, dynamischer Aspekt der Si(001)-Oberfläche ist das thermische Springen der Dimere zwischen den verkippten Positionen $+19^\circ$ und -19° . Aufgrund der kleinen energetischen Barriere zwischen diesen beiden Positionen von etwa 0,12 eV⁵ ist dieses Schwingen bei Raumtemperatur zu beobachten. Dies erklärt die über dem Dimer symme-

⁵Dies entspricht gerade dem Unterschied zwischen verkippten und symmetrischen Dimeren

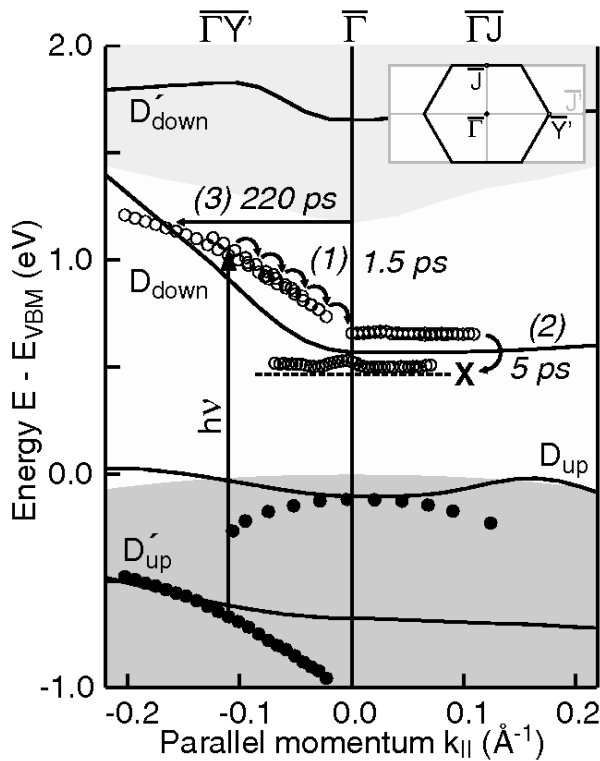


Abbildung 3.8: Gemessene [31, 106] und berechnete [107] Quasiteilchenbandstruktur der Si(001)-Oberfläche. D_{down} (D_{up}) bezeichnet unbesetzte (besetzte) Oberflächenbänder, deren Wellenfunktionen am unteren (oberen) Dimeratom lokalisiert sind. Die bei $-0,1 \text{ \AA}^{-1}$ mit $h\nu$ bezeichnete vertikale Linie symbolisiert die Laseranregung. Danach relaxieren die angeregten Teilchen unter Phononenemission zur unteren Bandkante im Γ -Punkt (1). Danach wird ein Zustand X etwa 130 meV unterhalb des Oberflächenbandes besetzt (2). Dieser Zustand ist als Oberflächenexciton identifiziert worden [31, 108, 109]. Die Abbildung ist der Veröffentlichung von Weinelt *et. al.* [31] entnommen.

trischen STM-Abbildungen, die im Laufe der Messzeit über die beiden Positionen $+19^\circ$ und -19° mitteln. Unter Annahme einer Messzeit von 10 ms für die STM-Aufnahme und einer Versuchsfrequenz von $5,4 \text{ THz}$ entsprechend der Dimerwinkelschwingungsfrequenz, so ergibt sich bei einer Barriere von $0,12 \text{ eV}$ bei Raumtemperatur ein etwa 10^9 -maliges Hin- und Herschwingen während der Messung [105].

STM-Messungen unter 120 K zeigen verkippte Dimere und deuten darauf hin, dass die Dimere in ihren Winkelpositionen eingefroren sind. Es sind Bereiche mit $p(2 \times 2)$ - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen zu beobachten. Die thermisch aktivierten Übergänge zwischen $c(4 \times 2)$, $p(2 \times 2)$ und (2×1) -rekonstruierten Bereichen werden in der Literatur als Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge der Si(001) bezeichnet und sind Gegenstand intensiver Forschung [74, 79, 81, 82, 110–112].

In dieser Arbeit wird die nicht-thermische Dynamik der Si(001)-Oberfläche auf der fs-Zeitskala studiert. Ein für dieses Forschungsgebiet zentrales Experiment stammt von Weinelt *et. al.* [31, 108, 109], dessen Hauptaussage in Abbildung 3.8 zusammengefasst ist. In diesem zeitaufgelösten 2PPE-Experiment wird die Oberfläche zunächst mit einem kurzen ($\leq 150 \text{ fs}$, $h\nu = 1,69 \text{ eV}$) Laserpuls elektronisch angeregt. Danach relaxieren die angeregten Teilchen in der bei (1) gezeichneten Weise zur unteren Oberflächenbandkante im Γ -Punkt. Diese Intrabandübergänge sind unter Phononenemission möglich und laufen auf einer Zeitskala von $1,5 \text{ ps}$ ab. Frühere Experimente von Voelkmann *et. al.* [113] zeigen eine Zeitskala für solch einen Streuprozess von etwa $50 - 250 \text{ fs}$. Unter der Annahme, dass viele

Phononen emittiert werden bis zur Relaxation zum Bandminimum — die Anfangsanregung über dem Bandminimum beträgt 0,35 eV — ist dies konsistent mit der Gesamtzeit von 1,5 ps [109]. Vom Bandminimum aus wird in 5 ps ein Zustand etwa 130 meV unterhalb des Oberflächenbandes besetzt (Punkt (2)). Dieser Zustand ist von Weinelt *et. al.* als Oberflächenexciton identifiziert worden [31, 108, 109]. Nach GW-Rechnungen von Rohlfing [108] ist das Oberflächenexciton an den Dimeratomen lokalisiert und hat eine Ausdehnung über etwa 5 benachbarte Dimere. Die Bildung des Exzitons nach etwa 5 ps ist nicht mehr Gegenstand dieser Untersuchung und liegt auch derzeit jenseits der Möglichkeiten von TDDFT-ALDA-Simulationen in einer Superzellegeometrie.

Der dritte in Abbildung 3.8 identifizierte Prozess auf einer Zeitskala von 220 ps wird einer Streuung der Teilchen von Volumenzuständen in das Oberflächenband zugeordnet. Die Simulation dieses Streuvorgangs liegt ebenfalls jenseits der Möglichkeiten dieser Arbeit.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der elektronischen Anregung durch den Laser auf der unteren Femtosekundenskala und der dadurch induzierten Dynamik der Ionen an der Oberfläche. Diese Anregung und Dynamik wird mit der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie adäquat beschrieben und im folgenden Kapitel vorgestellt.

Kapitel 4

Laser-induzierte Dynamik der Si(001)-Oberfläche

Obwohl die Si(001)-Oberfläche schon lange Gegenstand intensiver Forschung ist, ist zur nicht-adiabatischen Oberflächendynamik nach elektronischer Anregung auf der Femtosekundenskala wenig bekannt.

Es gibt verschiedene Methoden, Energie in das elektronische System einzubringen, wie die Chemisorption von Adsorbaten, der Beschuss mit Elektronen oder die hier untersuchte Anregung mit einem Laserpuls. Auf mittleren Zeitskalen (ps-ns) sind bereits viele interessante Effekte aufgetreten, wie die Bildung von Excitonen infolge einer starken Laseranregung an der Oberfläche [31, 108, 109]. Wenig bekannt dagegen ist das ultraschnelle Verhalten der Oberfläche im Femtosekundenbereich direkt nach einem entsprechend kurzen Laserpuls. Besonders interessant sind die Zeitskalen und Kanäle, auf denen die anfänglich induzierte Energie dissipiert wird.

In diesem Kapitel werden grundlegende, neue Ergebnisse präsentiert. Es wird gezeigt, wie der Laser das elektronische System anregt und auf welcher Zeitskala die Reaktion der Oberflächendimere folgt. Der Einfluss der Laserfrequenz und -intensität wird untersucht und gezeigt, dass die Reaktion der Oberfläche empfindlich davon abhängt.

4.1 Oberflächenlokalisierte Modellanregung

Bevor eine Anregung mit einem Laserpuls untersucht wird, soll eine Modellanregung betrachtet werden. Eine weitgehend an der Oberfläche lokalisierte elektronische Anregung kann erzeugt werden, indem eine gewisse Anzahl an Elektronen „von Hand“ vom höchsten besetzten Oberflächenzustand (HOMO)¹ genommen wird und diese im niedrigsten unbesetzten Oberflächenzustand (LUMO) deponiert wird (Abbildung 4.1). Der methodische Vorteil dieser Anregung besteht darin, dass instantan eine gut definierte und für nicht zu dicke Schichten vollständig an der Oberfläche lokalisierte Anregung vorhanden ist, an der

¹Bei konvergierter Schichtdicke gibt es nur eine besetzte Oberflächenresonanz [114].

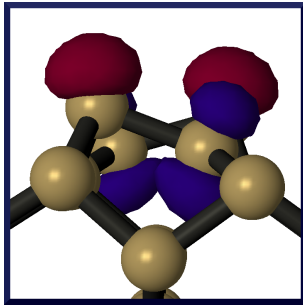


Abbildung 4.1: **HOMO** und **LUMO** der Si(001)-p(2x2)-Oberfläche. Bei einer Anregung von Hand werden Elektronen selektiv vom **HOMO** zum **LUMO** verschoben.

sich einige grundsätzliche Fragestellungen untersuchen lassen. Der technische Vorteil besteht in einer verkürzten Rechenzeit, da man gegenüber den bei Laseranregung benötigten 9 \mathbf{k} -Punkten (IBZ) mit weniger speziellen \mathbf{k} -Punkten (IBZ) in der Brillouinzone auskommt. Ausgangspunkt einer Zeitentwicklung des Systems ist der um die Besetzungszahlen modifizierte Grundzustand. Die Besetzungszahlen sind ausschließlich so verändert, dass nur „reine“ Zustände entstehen, also nur vollständige Umbesetzungen von Zuständen vorgenommen werden. Dies beschränkt die möglichen Anregungsstärken auf ganzzahlige Vielfache von zwei Elektronen pro Superzelle.

Die Siliziumschicht in der Superzelle besteht aus acht Lagen Silizium mit einer p(2x2)-Oberflächenrekonstruktion auf Ober- und Unterseite der Schicht. Beide Oberflächen gehen zu jedem Zeitpunkt der Simulation durch Inversionssymmetrie ineinander über. Die Integration der \mathbf{k} -Punkte wird durch einen speziellen \mathbf{k} -Punkte im irreduziblen Teil der Brillouinzone entsprechend 4 speziellen \mathbf{k} -Punkten in der vollen Brillouinzone genähert. Die obere Grenzenergie der Entwicklung nach ebenen Wellen beträgt 8 Rydberg. Das Austausch-Korrelationspotential wird durch die Adiabatische-Lokale-Dichte-Näherung (ALDA) beschrieben. Die Schrittweitensteuerung des modifizierten Prädiktor-Korrektors [57] stellt im Allgemeinen Schrittweiten bei 4 Attosekunden ein. Die Gesamtenergie ist dann bis auf etwa 10 meV nach einer Pikosekunde erhalten. Verglichen mit der Anregungsenergie von über 2 eV pro Superzelle ist dieser Fehler im Energieerhalt hinreichend klein.

4.1.1 Kopplung der Dimerwinkelschwingung an die elektronische Anregung

Zunächst wird eine Anregung untersucht, in der genau ein spinentarteter Zustand vollständig geleert wird und dafür ein unbesetzter Zustand vollständig gefüllt wird. So werden genau zwei Elektronen vom besetzten, an allen vier Dimeren (zwei auf der Oberseite, zwei auf der Unterseite) der Superzelle lokalisierten Zustand in den entsprechenden unbesetzten Dimerzustand angeregt. Dies entspricht einer Anregung von einem halben Elektron pro Dimer. Die zugehörige Anregungsdichte

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) - n_{\mathcal{R}}^{\text{BO}}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

für $t = 0$ ist im Konturplot 4.1 visualisiert. Es ist eine Konturfläche zu negativem Vorzeichen in rot und eine zu positivem Vorzeichen in blau dargestellt. Für die hier betrachtete

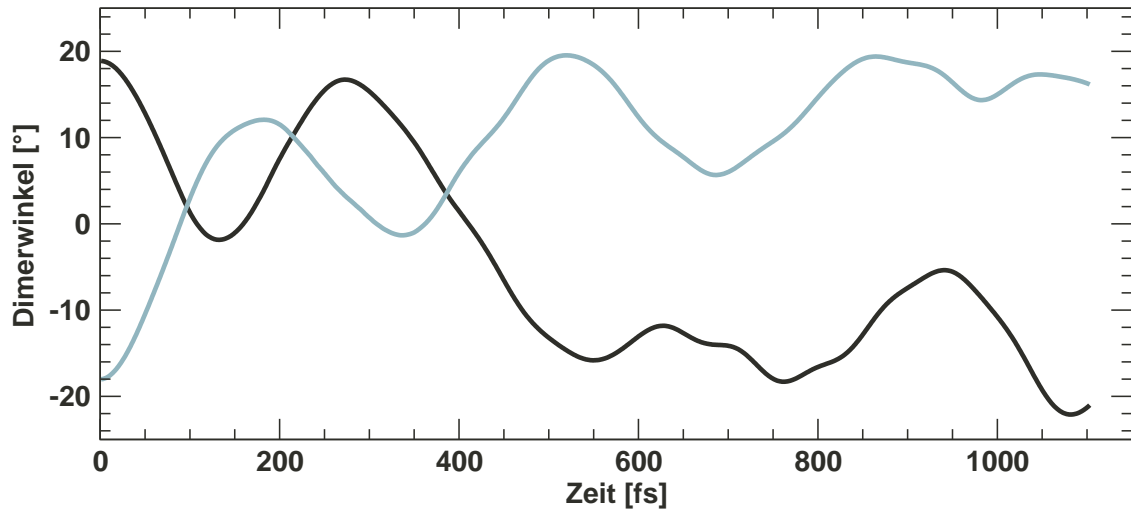


Abbildung 4.2: Verlauf der Dimerverkippungswinkel der beiden Dimere der $p(2 \times 2)$ Rekonstruktion nach einer Anregung von zwei Elektronen in der Oberfläche in einer Zelle mit je zwei Dimeren auf zwei Oberflächen ($0.5e/\text{Dimer}$).

spezielle Anregung ist das Bild identisch mit der farblichen Darstellung der Konturfläche des HOMO in rot und des LUMO in blau. Die Elektronen sind also räumlich von rot nach blau angeregt.

Diese Anregung wurde am speziellen \mathbf{k} -Punkt $2\pi/a(1/4, 1/4, 0)^2$ der IBZ durchgeführt. Da nur dieser ein \mathbf{k} -Punkt zur Repräsentation der Oberflächenbrillouinzone gewählt wurde, ist die Anregung gleichmäßig über die ganze Brillouinzone der Oberfläche verteilt.³

Die so erzeugte Anregungsdichte hebt die Energie des elektronischen Systems um 2,35 eV an. Durch die modifizierte Dichte sind die KS-Grundzustandsorbitale keine Eigenfunktionen des dichteabhängigen KS-Hamiltonoperators mehr und das elektronische System hat eine nicht triviale Dynamik. Die Kräfte auf das ionische System sind infolge der modifizierten nun zeitlich variierenden Dichte im Allgemeinen von null verschieden und treiben die Dynamik des ionischen Systems an.

Die Gesamtdauer der im folgenden präsentierten Simulation beträgt 1,1 ps. Einige Effekte, die auf dieser Zeitskala im Grunde genommen schon eine Rolle spielen, sind wegen technischer Einschränkungen hier allerdings nicht zu beobachten. Eine Einschränkung ist die geringe Anzahl frei beweglicher Lagen, je drei an Ober- und Unterseite, die einen Transport von Energie in das Volumen durch ionische Schwingungen nicht beschreibt und durch Reflexion an der ersten festgehaltenen Lage eine unerwünschte Rückkopplung an der Oberfläche erzeugt. Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt in diesem Kapitel auf der anfänglichen Dynamik der Siliziumatome an der Oberfläche, etwa während der ersten

²Mit der Gitterkonstante a der $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion.

³Eine vollständige Anregung der Brillouinzone lässt sich mit einem Laserpuls nicht ohne weiteres erzeugen, wie im folgenden Unterkapitel zur Laseranregung gezeigt wird.

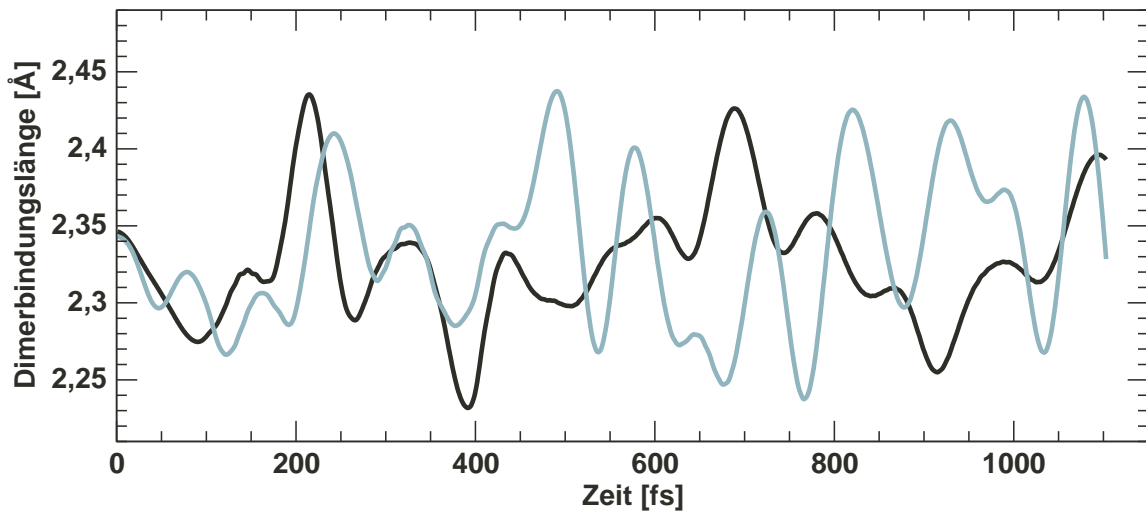


Abbildung 4.3: Verlauf der Dimerbindungsängen in einer $p(2 \times 2)$ -Oberflächeneinheit zelle als Funktion der Zeit nach einer Anregung von einem halben Elektron pro Dimer.

200 fs, die störungsfrei wiedergeben wird. Auf längerer Zeitskala sollten qualitative Effekte der elektronischen Dynamik richtig wiedergegeben werden, weil sie vermutlich nicht vom detaillierten Verlauf der ionischen Trajektorien abhängen.

Wegen seiner ausgeprägten Dynamik wird zuerst der Verlauf des Dimerverkippungswinkels studiert. Dieser ist in Abbildung 4.2 aufgetragen. Die Dimere bewegen sich zunächst wegen des verringerten Jahn-Teller-artigen Effekts in Richtung kleinerer Winkel. Für die hier modellierte Anregungsdichte von einem halben Elektron pro Dimer, ist die Dimerreaktion so stark, dass beide Dimere ihren Verkippungswinkel einmal auf das entgegengesetzte Vorzeichen wechseln und dann unter Beibehaltung des Vorzeichens weiterschwingen. Die hier sichtbare Asymmetrie der beiden Dimertrajektorien der $p(2 \times 2)$ -Oberfläche ist eine Folge der begrenzten Schichtdicke. Bei acht Lagen ist die Wechselwirkung zwar relativ klein, führt aber durch die Dynamik nach relativ kurzer Zeit zu auseinanderlaufenden Trajektorien. Dies soll bei der Analyse aber nicht weiter stören, und kann in der Realität bei endlicher Temperatur sicher ähnlich auftreten.

Die relevante Zeitskala für die Kerndynamik nach der elektronischen Anregung ist der Femtosekundenbereich, wie an dem Verlauf des Verkippungswinkels zu sehen ist. Der Dimerumklapp findet nach 180 Femtosekunden statt. Infolge der starken Anregung, der Reflexion an den fixierten Lagen und der kurzen Simulationszeit ist eine Aussage über die Phononenfrequenz der Dimerschwingung in dem elektronisch angeregten System nicht möglich. Eine Untersuchung zu den Dimerschwingungsfrequenzen bei elektronischer Anregung mittels einer Quasi-Fermi-Methode findet sich im Unterkapitel 5.5.2.

Der zweite mit der elektronischen Anregungsdichte eng verknüpfte Freiheitsgrad des Dimers ist die Dimerbindungslänge. Der zeitliche Verlauf ist der Abbildung 4.3 zu entnehmen.

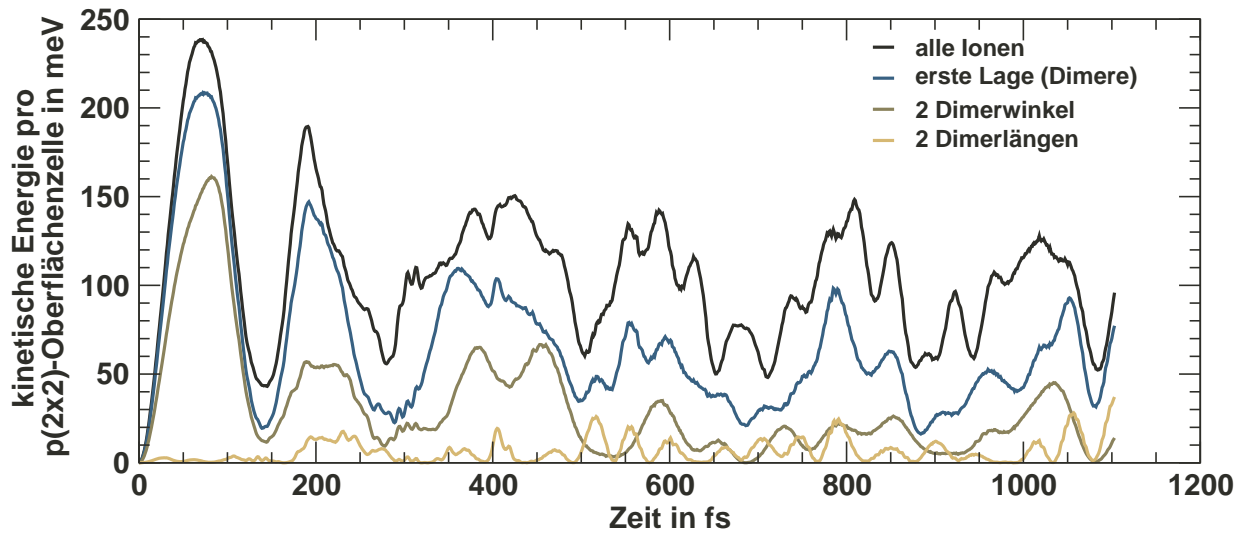


Abbildung 4.4: Kinetische Gesamtenergie, kinetische Energie der Dimere und kinetische Energie in den Freiheitsgraden Dimerwinkelschwingung und Dimerlängenschwingung. Alle Energien verstehen sich pro $p(2 \times 2)$ -Oberflächeneinheit und beinhalten somit zwei Dimere.

Die Amplitude der Auslenkung beträgt etwa $0,1 \text{ \AA}$ und eine Fouriertransformation liefert Schwingungsfrequenzen über den Bereich von $0 - 16 \text{ THz}$. Dies entspricht genau der Bandbreite der Volumenphononen (siehe Abbildung 3.6). Für eine detailliertere Analyse der Schwingungsfrequenzen genügt die Länge der Zeitentwicklung hier nicht. Im folgenden Kapitel zur QM/MM-Dynamik auf der BO-Fläche werden die Dimerwinkel- und Dimerlängenschwingungen näher untersucht.

Neben der Gesamtenergie, die zur Überprüfung des Zeitintegrators während der Simulation überwacht wird, sind weitere Energien leicht zugänglich und zu analysieren. Es stehen zu jedem Zeitschritt alle Geschwindigkeiten und damit kinetischen Energien der beweglichen Atome zur Verfügung.

In Abbildung 4.4 ist der zeitliche Verlauf der gesamten kinetischen Energie aufgetragen, sowie die Teilenergien der ersten Lage, der Dimerlängenschwingung und der Dimerwinkelschwingung. Es ist zu beobachten, dass die Energie, die in das ionische System transferiert wird, direkt und hauptsächlich in die Dimerbewegung geht. Die Freiheitsgrade der Dimerbewegung sind der Dimerschwerpunkt, die Bindungslänge und der Verkippungswinkel gegen die Oberfläche. Wegen der Kopplung der Oberflächenzustände mit der geometrischen Struktur wird wie erwartet, die Winkelschwingung am stärksten angeregt.

Die Gesamtenergie des Systems lässt sich durch eine zusätzliche Klasse an Simulationen weiter in Teilenergien zerlegen. Es lässt sich zusätzlich zu jedem Zeitpunkt die Energie der mit den Ionenpositionen \mathcal{R} parametrisierten Born-Oppenheimer-Fläche berechnen. Hierzu wird das elektronische System, bei den aus der Dynamik zurzeit t vorgegebenen Ionenkoordinaten, in den Grundzustand relaxiert. Wird die kinetische der Ionen und die Energie

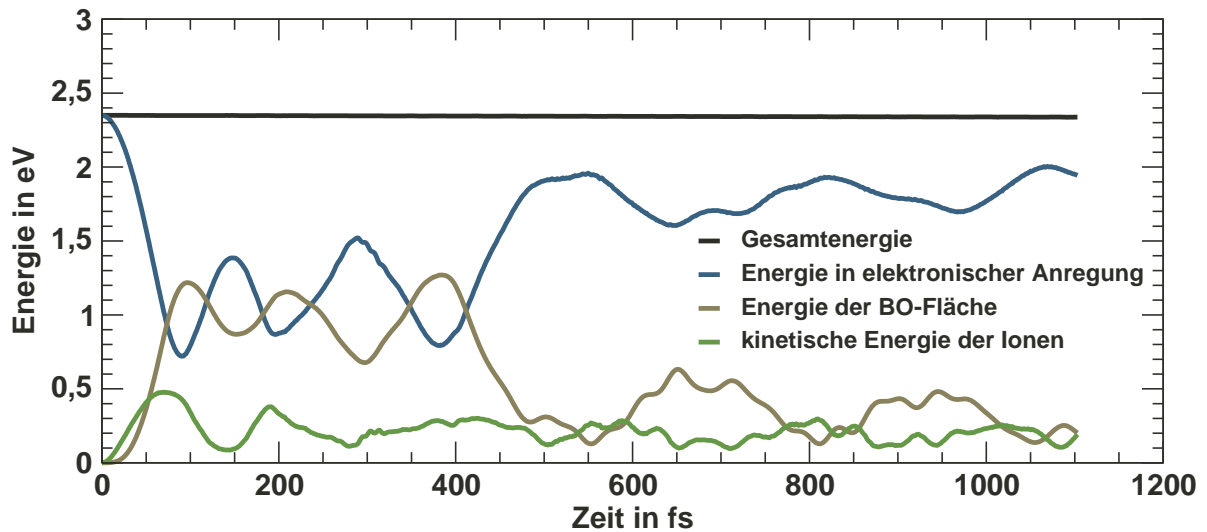


Abbildung 4.5: Der Verlauf der im Prinzip erhaltenen Gesamtenergie spiegelt die Güte des Zeitintegrationsverfahrens wieder. Die gezeigte kinetische Energie aller frei beweglichen Ionen ist auf je drei Oberflächenebenen beschränkt. Die Energie der BO-Fläche bezeichnet die elektronische Grundzustandsenergie bei den durch die Dynamik vorgegebenen Atompositionen. Die Subtraktion der beiden zuletzt genannten Energien von der Gesamtenergie liefert als übrig bleibende Energie die Energie, die als elektronische Anregung oberhalb der BO-Fläche im System enthalten ist. Alle Energien verstehen sich pro Superzelle und beinhalten somit vier Dimere.

der Born-Oppenheimer-Fläche von der Gesamtenergie abgezogen, so ergibt sich die Energie, die als elektronische Anregung im System enthalten ist. Der zeitliche Verlauf dieser Energien ist der Abbildung 4.5 zu entnehmen. Der Energienullpunkt entspricht dem elektronischen Grundzustand mit den Atomkernen in Gleichgewichtsposition. Bei 2,35 eV liegt die elektronisch eingebrachte Anregung zum Beginn der Simulation. Der flache Verlauf der Gesamtenergie weist auf die sehr gute Qualität der Zeitintegration hin.

Zu Beginn treibt die elektronische Anregung die Dynamik der Kerne an, wie in Abbildung 4.4 bereits detailliert gezeigt und in Abbildung 4.5 der kinetischen Energie aller Kerne nochmals zu entnehmen ist. Mit zunehmender Entfernung der Kerne von den Gleichgewichtspositionen steigt die Energie auf der Born-Oppenheimer-Fläche an und damit sinkt zeitgleich die Energie in der elektronischen Anregung. Auffällig sind im Zeitraum bis 500 fs drei starke lokale Maxima in der Energie auf der Born-Oppenheimer-Fläche. Diese sind direkt korreliert mit markanten, energetisch besonders ungünstigen Dimerwinkelstellungen (Abbildung 4.2). Das erste energetische Maximum auf der Born-Oppenheimer-Fläche liegt bei 100 fs. Zu diesem Zeitpunkt sind beide Dimere nahezu symmetrisch, was bekanntermaßen energetisch deutlich ungünstiger ist als eine verkippete Konfiguration (siehe auch Kapitel 3). Bei 210 fs befindet sich das zweite Maximum. Die Verkippungswinkel beider Dimere sind zu diesem Zeitpunkt gleich, insbesondere auch mit gleichem Vorzeichen. Diese der $b(2 \times 1)$ -rekonstruierten Oberfläche ähnliche Konfiguration ist ebenfalls deutlich

ungünstiger als eine alternierende Verkippung. Nach 400 fs kreuzen sich beide Verläufe der Verkippungswinkel wieder nahe null Grad und die Energie auf der Born-Oppenheimer-Fläche zeigt das dritte angesprochene Maximum. Danach fällt die Energie auf der Born-Oppenheimer-Fläche deutlich ab und zeigt einen weniger stark ausgeprägten Verlauf bei 0,5 eV, konsistent mit einem Verlauf der beiden Dimerverkippungen bei entgegengesetzten Vorzeichen.

Der Verlauf der elektronischen Anregung als Anregung über der Born-Oppenheimer-Fläche ist direkt mit der Energie auf der Born-Oppenheimer-Fläche gekoppelt. Im Verlauf ist zu beobachten, dass zunächst elektronische Anregung in die geometrische Konfiguration transferiert wird. Zu Beginn der Simulation wird die Dynamik der Kerne so stark angetrieben, dass auch sehr ungünstige Atompositionen eingenommen werden. Später schwingt sich das System, bis zu einem gewissen Grad ein, soweit es bei den wenigen beweglichen Lagen möglich ist. Speziell die Dimerwinkel bewegen sich wieder näher ihrer Gleichgewichtsposition, womit die Energie in die elektronische Anregung zurück transferiert wird.

Im folgenden Abschnitt wird die elektronische Anregung und ihre Relaxation näher untersucht. Eine detailliertere Analyse der elektronischen Anregung ist unter Zuhilfenahme der zeitabhängigen Wellenfunktionen und der Wellenfunktionen und KS-Eigenwerte auf der Born-Oppenheimer-Fläche möglich. Man erhält die zeitabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten der KS-Einteilchenenergien $\varepsilon_{i,\mathbf{k}}^{\mathcal{R}(t)}$ als Projektion der besetzten zeitentwickelten Wellenfunktionen $\phi_{j,\mathbf{k}}(t)$ auf die Wellenfunktionen $\phi_{i,\mathbf{k}}^{\mathcal{R}(t)}$ der Born-Oppenheimer-Fläche mit einem zusätzlichen Faktor zwei zur Berücksichtigung der Spinartung

$$A_{i,\mathbf{k}}^{\mathcal{R}(t)}(t) = 2 \sum_j^{\text{besetzt}} \left| \left\langle \phi_{j,\mathbf{k}}(t) \left| \phi_{i,\mathbf{k}}^{\mathcal{R}(t)} \right\rangle \right|^2. \quad (4.2)$$

Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Unten links beginnend finden sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten zum Beginn der Simulation nach der Modellanregung. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten zu folgenden Zeiten sind jeweils nach oben rechts verschoben und enden bei 750 fs. Auf dieser Zeitskala ist eine Relaxation des elektronischen Systems zu beobachten. Besonders starke Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten sind zu den Zeitintervallen metallischer Oberflächenstrukturen zu beobachten. Diese treten insbesondere im Bereich kleiner Verkippungswinkel auf, die im Laufe dieser Simulation etwa zwischen 60 und 440 Femtosekunden zu finden sind. Eine Thermalisierung im Sinne einer Fermiverteilung der Besetzungswahrscheinlichkeiten stellt sich auf dieser Zeitskala allerdings nicht ein.

4.1.2 Delokalisierung einer Anregung an einem Dimer

Im Rahmen der Modellanregung wird im Folgenden eine Elektronen-Loch-Anregung untersucht, die an der Oberfläche und an einem einzelnen Dimer lokalisiert ist. Experimentell ist eine ähnliche Anregung mithilfe einer STM-Spitze denkbar, die entweder angeregte Elektronen oder Löcher erzeugt. Die folgende Simulation berücksichtigt jedoch keinerlei

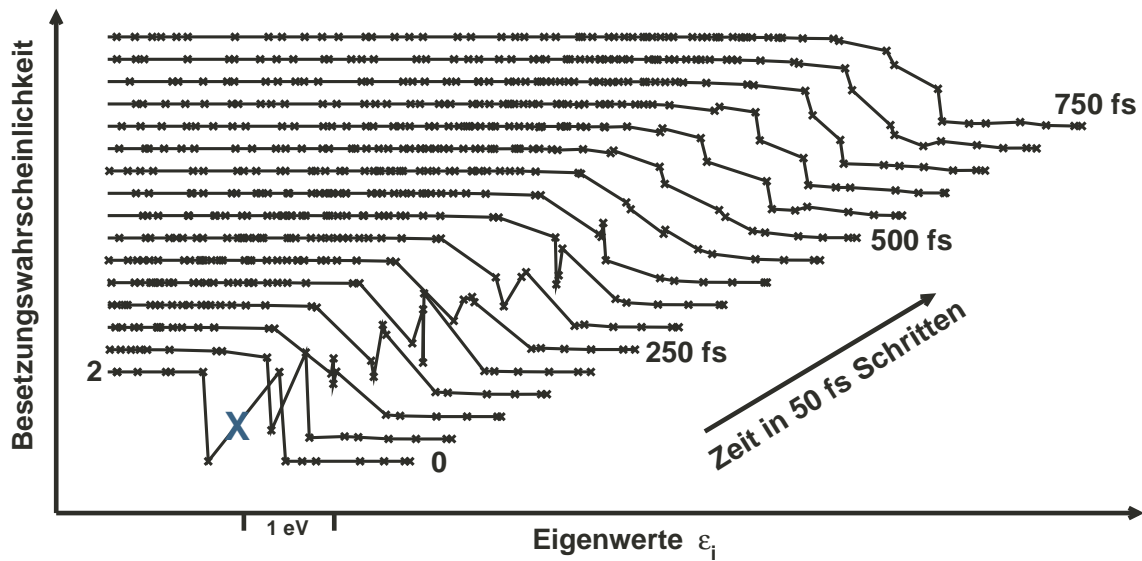


Abbildung 4.6: Besetzungswahrscheinlichkeiten der KS-Einteilchenzustände nach Formel 4.2. Wegen Spinentartung kann jeder Zustand mit zwischen null und zwei Elektronen besetzt sein. Die KS-Eigenwerte $\epsilon_i^{\mathcal{R}(t)}$ sind mit Kreisen gekennzeichnet. Verbindende Linien dienen nur der besseren Lesbarkeit. Es sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten zu 16 verschiedenen Zeitpunkten in 50 fs Abständen bei Null beginnend gezeigt. Die späteren Zeiten sind jeweils systematisch nach oben rechts verschoben. Der erste Verlauf unten links zum Zeitanfang zeigt die Modellanregung anhand der Besetzung der Zustände zum Energieeigenwert $\epsilon_i^{\mathcal{R}(t)}$. Dort ist die Fermienergie des Grundzustands mit einem X markiert und der Dimer-Zustand links davon ist vollständig entvölkert während der Zustand über der Fermienergie rechts vom X vollständig besetzt ist.

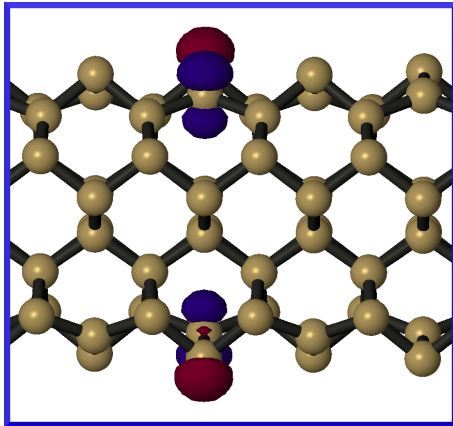


Abbildung 4.7: Anfangsanregung dargestellt als Konturflächen zur Dichtedifferenz nach Formel 4.1. Elektronen sind von negativer Konturfläche (rot) zu positiver Konturfläche angeregt (blau).

Spitzeneffekte und würde eher einer Situation entsprechen, in der die Spitze nach Erzeugung der Anregung instantan von der Oberfläche entfernt wird.

Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Frage gelegt, ob solch eine Anregung an einem Dimer lokalisiert bleibt, oder falls nicht, wie schnell sie delokalisiert. Diese Anregung wird in einer vergrößerten Superzelle mit 4 Dimeren nebeneinander in einer $p(2 \times 2)$ -Struktur erzeugt. Die Schichtdicke beträgt 8 Atomlagen mit je vier Dimeren an Ober- und Unterseite, die durch Inversion ineinander überführbar sind.

Im Grundzustand sind alle Oberflächenzustände über alle Dimere delokalisiert. Deshalb muss zunächst ein an einem Dimer lokalisierter Oberflächenzustand erzeugt werden. Dies ist modellhaft möglich, indem die acht Dimer-Oberflächeneigenzustände (zu unterschiedlichen Eigenenergien) der Superzelle linear kombiniert werden. Die Phasenfaktoren werden so gewählt, dass die Amplitude der Wellenfunktion an einem Dimer maximiert wird.

Auf den so entstandenen an einem Dimer lokalisierten Oberflächenzustand werden sieben der acht beteiligten Zustände nach Graham-Schmidt orthogonalisiert. Damit ergeben sich nun acht neue Dimer-Oberflächenzustände, unter denen einer an einem Dimer pro Oberflächenelemente lokalisiert ist. Diese Prozedur wird für die besetzten und unbesetzten Dimer-Oberflächenzustände mit Lokalisierung am gleichen Dimer durchgeführt. Damit ist die Ausgangssituation geschaffen, um mit einem Austausch der Besetzungszahlen zwischen einem besetzten und unbesetzten Dimer-Oberflächenzustand eine an einem Dimer lokalisierte Anregung zu erzeugen. So ergibt sich eine an einem Dimer lokalisierte Anregung von je einem Elektron pro (4×2) -Oberflächenelementarzelle, die in Abbildung 4.7 visualisiert ist. Mit dieser Anfangsanregung sind zwei Simulationen durchgeführt worden. In der zuerst präsentierten Simulation sind während der Zeitentwicklung die Atome der ersten drei Lagen frei beweglich.

Der auf die lokalisierte Anregung folgende Verlauf der Dimerverkippungsschwingung ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Der Dimerverkippungswinkel zum Dimer mit der lokalisierten Anregung ist dort in orange eingezeichnet. Trotz lokalisierter Anfangsanregung folgen alle Dimere nahezu gleichermaßen einer Dimerverkippungsschwingung mit einer Amplitude von etwa fünf Grad. Das durch die Lokalisierung der Anfangsanregung ausgezeichnete Dimer folgt zunächst einer etwas stärkeren Dynamik, die aber bei weitem nicht dem Unterschied

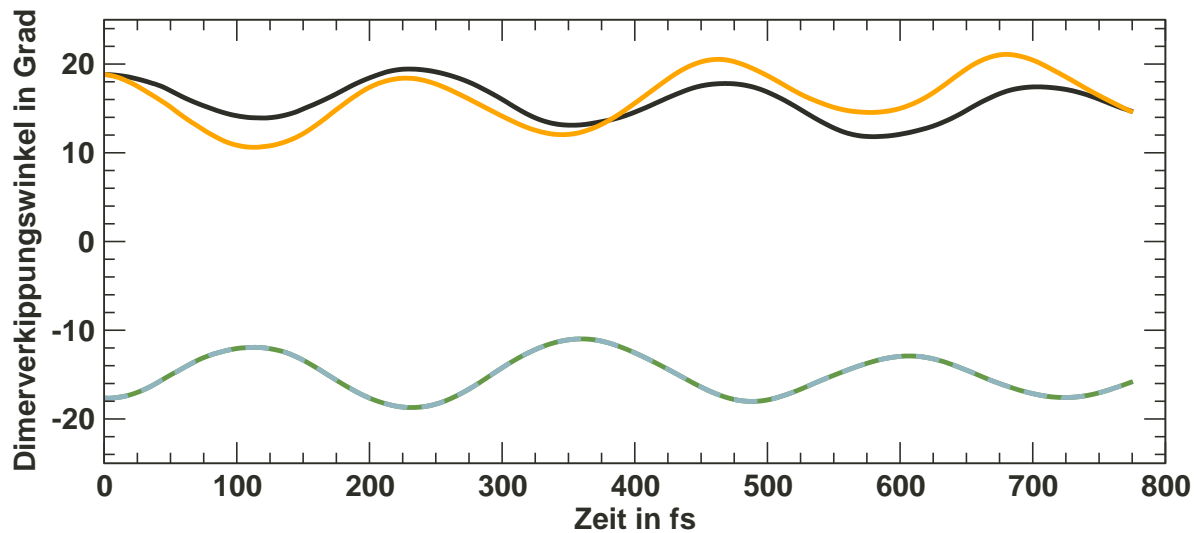


Abbildung 4.8: Verlauf der Dimerverkippungswinkel in einer (4x2)-Superzelle nach einer Anregung von einem Elektron an einem Dimer. Der orangene Verlauf gehört zum Dimer an dem zum Beginn der Simulation die Anregung lokalisiert ist. Die beiden identischen negativen Verkippungswinkel sind durch einen expliziten Spiegel (σ_x) gleich.

entspricht, der bei dem Grad der Lokalisierung der Anregung zu erwarten ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass die anfängliche Lokalisierung der Anregung auf den ersten Femtosekunden weitgehend verloren geht.

Die Zeitskala der Delokalisierung soll mithilfe einer zweiten Simulation untersucht werden, in der alle Atome von Beginn an festgehalten werden. So ist es möglich die elektronischen Effekte getrennt von der Ionendynamik zu analysieren. In Abbildung 4.9 sind die Konturflächen der angeregten Dichte $\delta n(\mathbf{r}, t)$ zu einigen Zeitpunkten und zum jeweils gleichen Konturwert abgebildet. Es ist deutlich die schnelle Delokalisierung zu sehen, die nach 2,5 fs quasi vollständig abgeschlossen ist. Damit sind Effekte der elektronischen Anregung auf einzelnen Dimeren nicht ohne weiteres zu erwarten. Eine anhaltende lokalisierte Anregung braucht vermutlich zusätzliche äußere „Störungen“, wie eine STM-Spitze oder lokale Felder. Auf längeren Zeitskalen sind durch Exzitonen Anregungen möglich, die zu einem festen Zeitpunkt über wenige Dimere ausgedehnt sind [108].

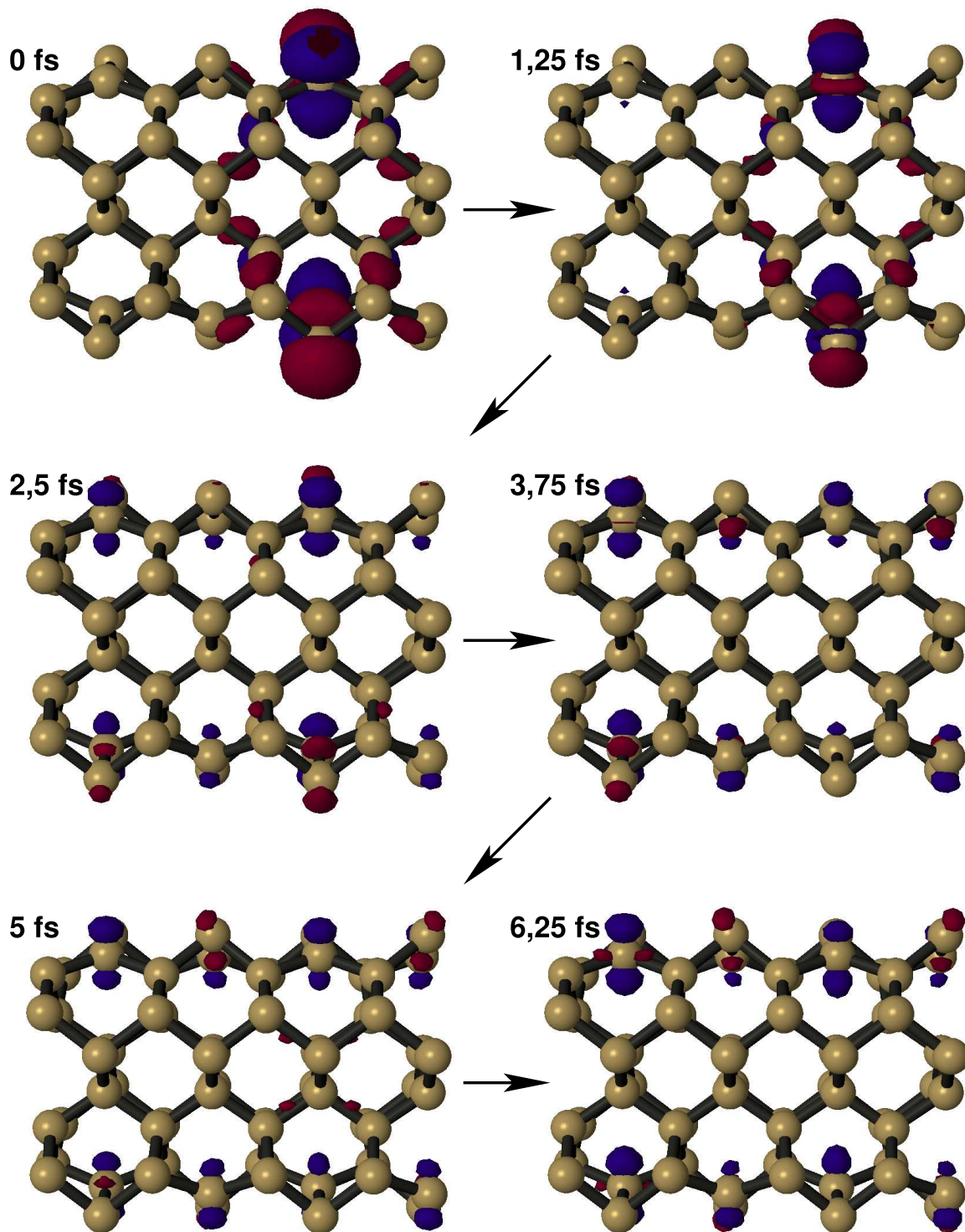


Abbildung 4.9: Konturflächen der angeregten Dichte $\delta n(\mathbf{r}, t)$ zu unterschiedlichen Zeiten nach einer an einem Dimer lokalisierten Anregung. Die Konturflächen zu verschiedenen Zeiten haben den gleichen Wert.

4.2 Elektronische Anregung infolge eines intensiven fs-Laserpulses

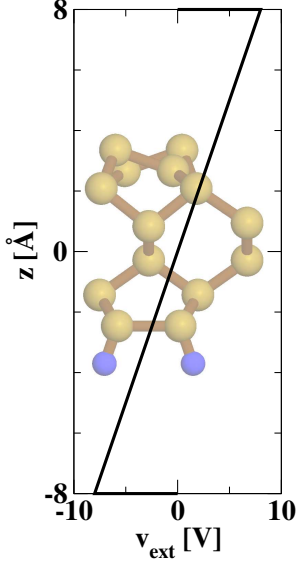


Abbildung 4.10: Externes skalares Potential zur Modellierung einer Laseranregung.

Die bisher benutzte modellierte Anregung soll im Folgenden in einer dem Experiment entsprechenden Methode eingebracht werden. Neben Adsorption von Atomen oder Molekülen, Beschuss mit Elektronen oder Ionen und Manipulation mit STM-Spitzen sind kurze Laserpulse eine geeignete und vielfach verwendete Methode das elektronische System anzuregen. Diese werden häufig in Kombination mit einem zweiten Laserpuls zur Analyse des Zustands der Oberfläche benutzt. Da sich die Zeitverzögerung des zweiten Laserpulses experimentell sehr genau steuern lässt, ist mit diesem Verfahren eine sehr gute Zeitauflösung möglich.

Die Anregung nach einem Laserpuls unterscheidet sich in einigen wesentlichen Punkten von der bisher modellierten Anregung. Der Laserpuls regt im System energetische Übergänge passend zu seiner Frequenz an. Dabei ist die Energieunschärfe des zeitlich kurzen Laserpulses zu bedenken. Im Gegensatz zur modellierten Anregung, die in der ganzen Brillouinzone genau von Oberflächenzustand zu Oberflächenzustand ohne Betrachtung der Dispersion der Bänder angeregt hat, kann der Laser nur dort in der Brillouinzone Übergänge anregen, wo energetische Abstände zu seinem Spektrum passen. Dabei werden auch nicht notwendigerweise nur Oberflächenzustände selektiert. Die Laseranregung der Si(001)-

Oberfläche ist also wesentlich komplexer als die modellierte Anregung und lohnt einer systematischen Betrachtung.

Der Laserpuls wird als rein elektrisches Feld unter Vernachlässigung des magnetischen Feldes modelliert. Diese Näherung, die durch ein zusätzliches skalares, zeitabhängiges Potential im Hamiltonoperator umgesetzt wird, ist wesentlich einfacher zu implementieren als das volle Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes. Insgesamt wird damit ein klassisches Laserfeld in Dipolnäherung betrachtet. Der neue KS-Hamiltonoperator mit dem zusätzlichen skalaren Laserpotential v_{ext} lautet:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}([n]; \mathbf{r}, t) + v_{\text{ext}}(z, t). \quad (4.3)$$

Das, den Laserpuls modellierende, externe Potential lautet

$$v_{\text{ext}}(z, t) = \mathcal{E}_0 \cdot z \cdot f_{\text{Form}}(t) \cdot \sin(\omega t), \quad (4.4)$$

wobei ω die Frequenz und \mathcal{E}_0 die Stärke des Lasers simuliert und mit $f_{\text{Form}}(t)$ die Form und Länge des Laserpulses gewählt werden kann. Die Richtung des Laserstrahls ist auf streifenden Einfall beschränkt, da das Potential durch die Superzellenperiodizität notwendigerweise einen Sprung haben muss, der nur im Vakuumbereich liegen darf. Das Potential

variiert also senkrecht zur Oberfläche in z-Richtung und das E-Feld steht senkrecht auf der Oberfläche.

Die folgenden Simulationen sind bei einer Abschneideenergie von 10 Rydberg und 36 \mathbf{k} -Punkten in der vollen Brillouinzone durchgeführt worden. Die \mathbf{k} -Punktconvergenz bedarf bei Laseranregung einer genauen Untersuchung und hängt direkt von der Länge beziehungsweise spektralen Breite des Laserpulses ab. Näheres hierzu findet sich im Anhang B. Die Siliziumschicht besteht aus sechs atomaren Lagen mit einer Wasserstoff-Monohydridterminierung an der Unterseite und der Si(001)-p(2x2)-Rekonstruktion an der Oberseite. Die obersten drei atomaren Lagen sind ionisch frei beweglich.

4.2.1 Wahl der Laserfrequenz: Absorptionsquerschnitt der Si(001)

Bei der Laseranregung stellt sich die Frage, welche Frequenz eine optimale Oberflächenanregung ermöglicht. Eine quantitative Analyse, ohne Unterscheidung von Volumen und Oberflächenanregungen, der im System möglichen Anregungen, ergibt sich aus dem Absorptionsquerschnitt oder der Oszillatorstärkefunktion $S(\omega)$ ⁴

$$S(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi\mathcal{E}_0} \text{Im} \int z \delta n(\mathbf{r}, \omega) d^3\mathbf{r}. \quad (4.5)$$

Dafür wird die Fouriertransformierte der zeitabhängigen Dichte $n(\mathbf{r}, t)$ nach einer schwachen delpulsförmigen Anregung benötigt:

$$v_{\text{ext}} = \mathcal{E}_0 z \delta(t). \quad (4.6)$$

Die Oszillatorstärkefunktion ist in Abbildung 4.11 aufgetragen. Ein deutliches Maximum findet sich bei 1,7 eV. Zunächst ist aber noch unklar, was für Übergänge bei dieser Energie angeregt werden. Hierzu lässt sich aus den KS-Eigenwerten und Wellenfunktionen mit Fermis-Goldener-Regel

$$\sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \sum_i^{\text{bes.}} \sum_j^{\text{unbes.}} |\langle \varphi_{i,\mathbf{k}} | z | \varphi_{j,\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{j,\mathbf{k}} + \varepsilon_{i,\mathbf{k}}) \quad (4.7)$$

ein Anregungsspektrum berechnen. Die eingehenden Wellenfunktionen können analysiert und entweder der Oberfläche oder dem Volumen zugeordnet werden; entsprechend lassen sich die Summen in Formel 4.7 einschränken. Damit lässt sich auswerten, wie sich das Maximum bei 1,7 eV aus Abbildung 4.11 zusammensetzt. Dies ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Das Maximum befindet sich hier um etwa 0,1 eV zu kleinerer Energie verschoben⁵. Die Aufschlüsselung nach Übergängen zwischen Volumenzuständen und Oberflächenzuständen

⁴Für den Zusammenhang zwischen Oszillatorstärke, Absorptionsquerschnitt und dynamischer Polarisierbarkeit siehe Formel A.4 im Anhang A zum Silanmolekül.

⁵In ALDA-Näherung ist also nur eine kleine Korrektur der Anregungsenergien gegenüber den KS-Eigenwerten vorhanden.

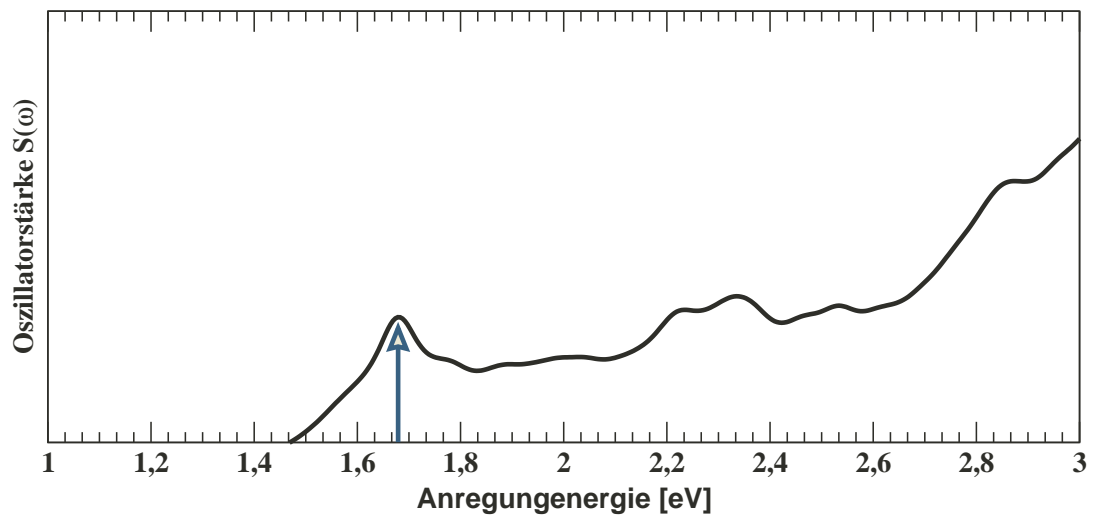


Abbildung 4.11: Oszillatorstärkefunktion der Si(001)-Schicht. Als Laserfrequenz zur Anregung der Oberfläche bietet sich das erste deutliche Maximum bei 1,7 eV an.

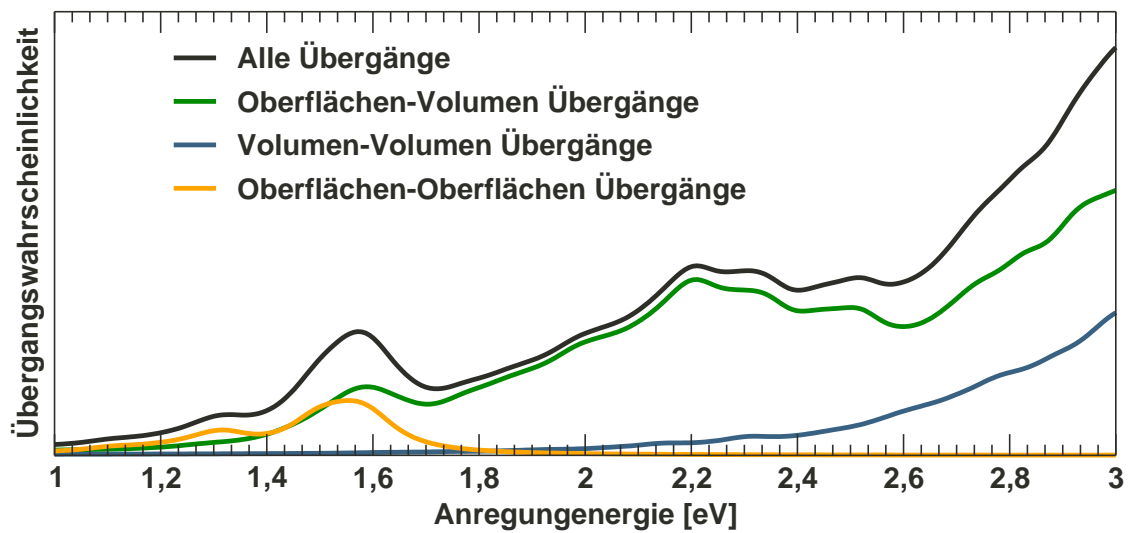


Abbildung 4.12: Übergangswahrscheinlichkeiten aus KS-Eigenwerten und Wellenfunktionen nach Formel 4.7 mit zusätzlicher Lorenzverbreiterung (FWHM 0,13 eV).

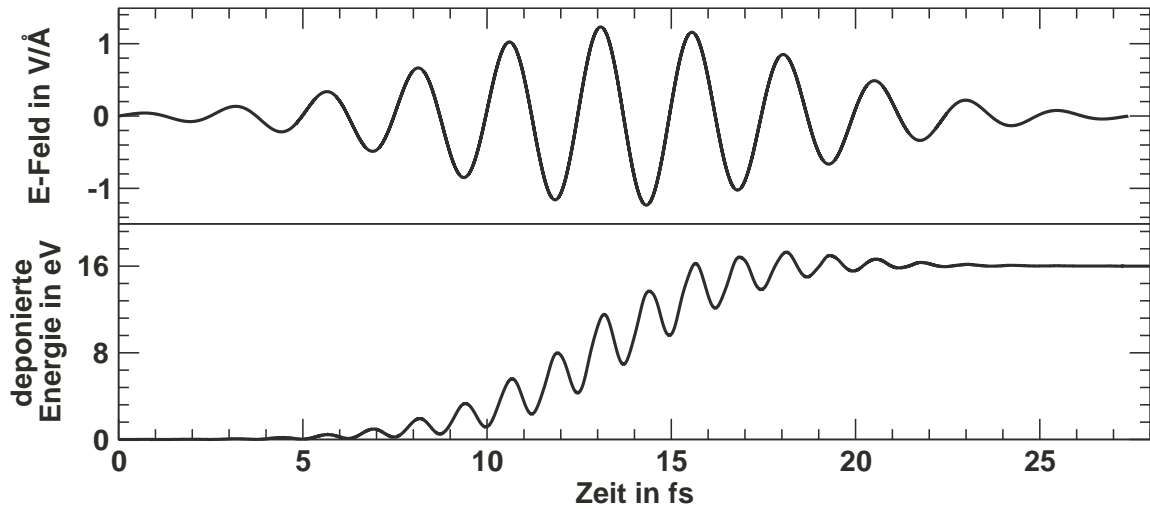


Abbildung 4.13: Oben: Elektrisches Feld zur Modellierung eines fs-Laserpulses von 90 mJ/cm^2 bei $\lambda = 747 \text{ nm}$. Dies entspricht einer Laserintensität von 19 TW/cm^2 in der Spitze. Das Laserfeld wirkt während der ersten $27,5 \text{ fs}$ und hat eine Halbwertsbreite von $11,8 \text{ fs}$. Die spektrale Breite des Laserpulses beträgt $0,35 \text{ eV}$. Unten: Verlauf der durch das Laserfeld in der Superzelle deponierten Energie.

am Dimer zeigt, dass bei der ersten starken Anregungsenergie etwa zu gleichen Teilen Übergänge zwischen Oberflächenzuständen und von Volumen- zu Oberflächenzuständen beteiligt sind. Damit eignet sich dieses Maximum als Anregungsenergie, um effizient elektronisch an der Oberfläche anzuregen. Ähnlich der modellierten Anregung ist für einen Laserpuls mit $\hbar\omega = 1,7 \text{ eV}$ eine starke Dynamik der Siliziumdimere zu erwarten.

Wird die elektronische Bandstruktur betrachtet, ist eventuell noch ein deutlicheres Maximum unterhalb von $1,7 \text{ eV}$ zu erwarten, da die Bänder des *höchsten* besetzten Oberflächenzustands und des *niedrigsten* unbesetzten Oberflächenzustands zwischen einem energetischen Abstand von etwa $0,5$ und $1,2 \text{ eV}$ dispergieren. Eine Analyse der einzelnen Übergangsmatrixelemente zeigt, dass diese Übergangswahrscheinlichkeiten deutlich kleiner sind als bei Übergängen zwischen den energetisch weiter entfernten Oberflächenzuständen.

4.2.2 Oberflächendynamik nach intensivem Laserpuls

In diesem Abschnitt wird die Reaktion der Si(001)-Oberfläche auf einen speziellen Laserpuls genauer untersucht. Der zunächst gezeigte Laserpuls, der nach Formel 4.4 geformt ist, benutzt als einhüllende Funktion $f_{\text{Form}}(t)$ eine Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von $11,8 \text{ fs}$. Das Feld oszilliert mit einer Kreisfrequenz von $\omega = 2,522 \text{ PHz}$ ($\lambda = 747 \text{ nm}$) entsprechend einer Anregungsenergie von $1,66 \text{ eV}$, bei der die Oszillatorstärkefunktion (Abbildung 4.11) eine deutliche Anregung des elektronischen Systems an den Dimeren erwarten lässt. Die während des geformten Pulses auftretende maximale Amplitude des

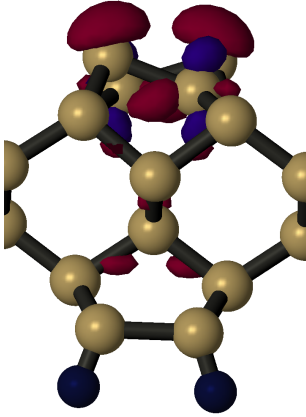


Abbildung 4.14: Anregung nach Laserpuls dargestellt als Konturflächen zur Dichtedifferenz nach Formel 4.1. Elektronen sind von negativer Konturfläche (rot) zu positiver Konturfläche angeregt (blau).

elektrischen Laserfeldes beträgt $1,2 \text{ V/\AA}$. Dies entspricht nach

$$P = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c \mathcal{E}^2 \quad \text{in SI-Einheiten} \quad (4.8)$$

einer Laserintensität von 19 TW/cm^2 im Maximum des Pulses. Der gesamte Einzelpuls liefert eine Energie pro Fläche, definiert als das Integral über die zeitabhängige Intensität, von 90 mJ/cm^2 . Der gesamte Verlauf des bis $27,5 \text{ fs}$ zugeschalteten elektrischen Laserfeldes ist in Abbildung 4.13 zusammen mit der durch den Laser im System deponierten Energie gezeigt. Insgesamt hat das System 16 eV pro $p(2 \times 2)$ -Superzelle aufgenommen. Die zugehörige angeregte Dichte δn nach dem Laserpuls ist in Abbildung 4.14 zu betrachten. Ein Großteil der Anregung befindet sich an der Oberfläche und entspricht ähnlich der modellierten Anregung einem Transfer von Elektronen vom oberen zum unteren Dimeratom.

Die daraus folgende Dynamik der Dimerverkippung und Dimerbindungslänge ist in Abbildung 4.15 abgebildet. Die Anregung führt zu einer Dynamik, in deren Verlauf sich der Verkippungswinkel bis auf vier Grad verringert. Aus Potentialkurven als Funktion des Verkippungswinkels erhält man die Information, dass diese Auslenkung jenseits der Gültigkeit der harmonischen Näherung liegt. Es ist bei der kurzen Simulationsdauer, die nicht einmal eine volle Schwingung enthält, nicht möglich exakte Aussagen über die Schwingungsfrequenz oder die Gleichgewichtslage zu machen. Unter diesem Vorbehalt lässt sich an dem vorhandenen Teil der Dynamik eine Sinusfunktion mit hoher Korrelation anpassen, der eine Schwingungsfrequenz von $\nu = 3,7 \text{ THz}$, eine Gleichgewichtslage von 12° und eine Auslenkung von $4,8^\circ$ abzulesen ist. Verglichen mit der Schwingungsfrequenz des Dimerwinkels im Grundzustand bei $5 - 6 \text{ THz}$ (Unterkapitel 3.3) ist die Schwingungsfrequenz bei elektronischer Anregung in den Dimerzuständen vermindert.

Die Dynamik der Dimerlänge liegt in einem Bereich von $0,1 \text{ \AA}$ oberhalb der Gleichgewichtslage des Grundzustands von $2,37 \text{ \AA}$ und ist eher schwach angeregt. Tendenziell wird die Dimerbindung durch diese Anregung eher leicht geschwächt.

Wie sich die Energie, die in den kinetischen Anteil der Dynamik transferiert wird, auf die atomaren Freiheitsgrade aufteilt, ist der Abbildung 4.16 zu entnehmen. Die Dimeratome werden als direkte Folge auf den Laserpuls und innerhalb der simulierten 250 fs am

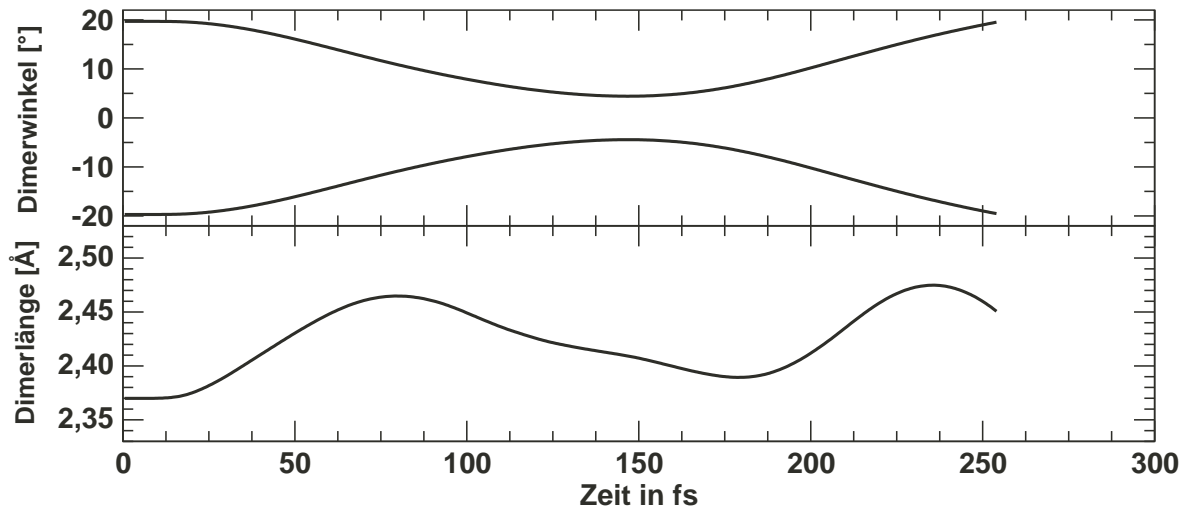


Abbildung 4.15: Dynamik der Dimerverkippung und Dimerbindungslänge nach einem fs-Laserpuls von 90 mJ/cm^2 bei $\lambda = 747 \text{ nm}$.

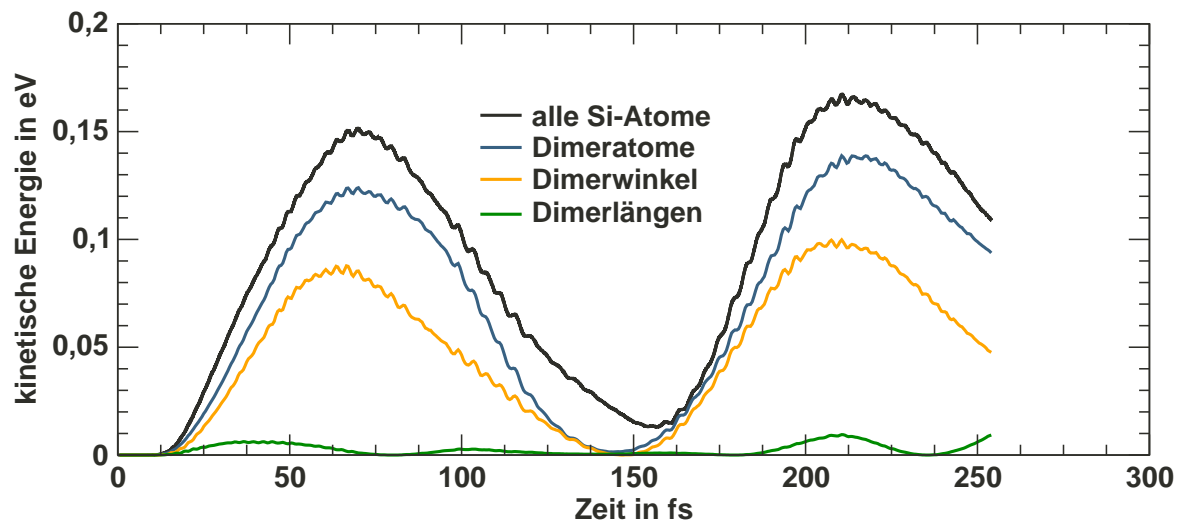


Abbildung 4.16: Aufteilung der kinetischen Energie pro Superzelle auf verschiedene Freiheitsgrade nach dem fs-Laserpuls von 90 mJ/cm^2 bei $\lambda = 747 \text{ nm}$.

stärksten in Bewegung versetzt. Die Ursache hierfür ist die stark an der Oberfläche lokalisierte Anregung. Unter den Dimerfreiheitsgraden Verkippungswinkel, Bindungslänge und Schwerpunkt wird die Dimerverkippungsschwingung am stärksten angeregt. Diese ist in der Abbildung 4.16 in Orange eingezeichnet. In der in grün eingezeichneten Dimerlängenschwingung steckt nur eine geringe kinetische Energie.

Im Fall der Modellanregung kam es zu einer so starken Reaktion des Dimers auf die Anregung, dass ein Vorzeichenwechsel der beiden $p(2 \times 2)$ -Dimerwinkel während der Dynamik stattfand (Abb. 4.2). Dieser Effekt wird hier nicht beobachtet und ist auch mit ähnlichen Laserpulsen nicht zu erreichen⁶. Im Unterschied zu der modellierten Anregung ist für die Anregung durch das Laserfeld die Dispersion der Bänder in der Brillouinzone von großer Bedeutung.

Der Abstand der Oberflächenbänder variiert innerhalb der Brillouinzone, sodass immer nur ein energetisch zur Laserfrequenz passender Bereich der Brillouinzone resonant zwischen den Oberflächenzuständen angeregt werden kann. Um eine Analyse vorzunehmen, wie sich die Anregung auf die Brillouinzone verteilt, wird zu einem Zeitpunkt direkt nach dem Laserpuls bei eingefrorenen Atompositionen das System in den elektronischen Grundzustand auf die BO-Fläche relaxiert. Die Projektion der zeitabhängigen Wellenfunktionen auf die Wellenfunktionen der BO-Fläche nach Formel 4.2 liefert die Verteilung der Anregung in der Brillouinzone wie in Abbildung 4.17 dargestellt. Die volle Brillouinzone (BZ) geht durch einfache Symmetrietransformationen⁷ aus der irreduziblen Brillouinzone (IBZ) hervor. Die folgenden Positionen (links, mitte, rechts) und Erläuterungen sind relativ zur irreduziblen Brillouinzone angegeben.

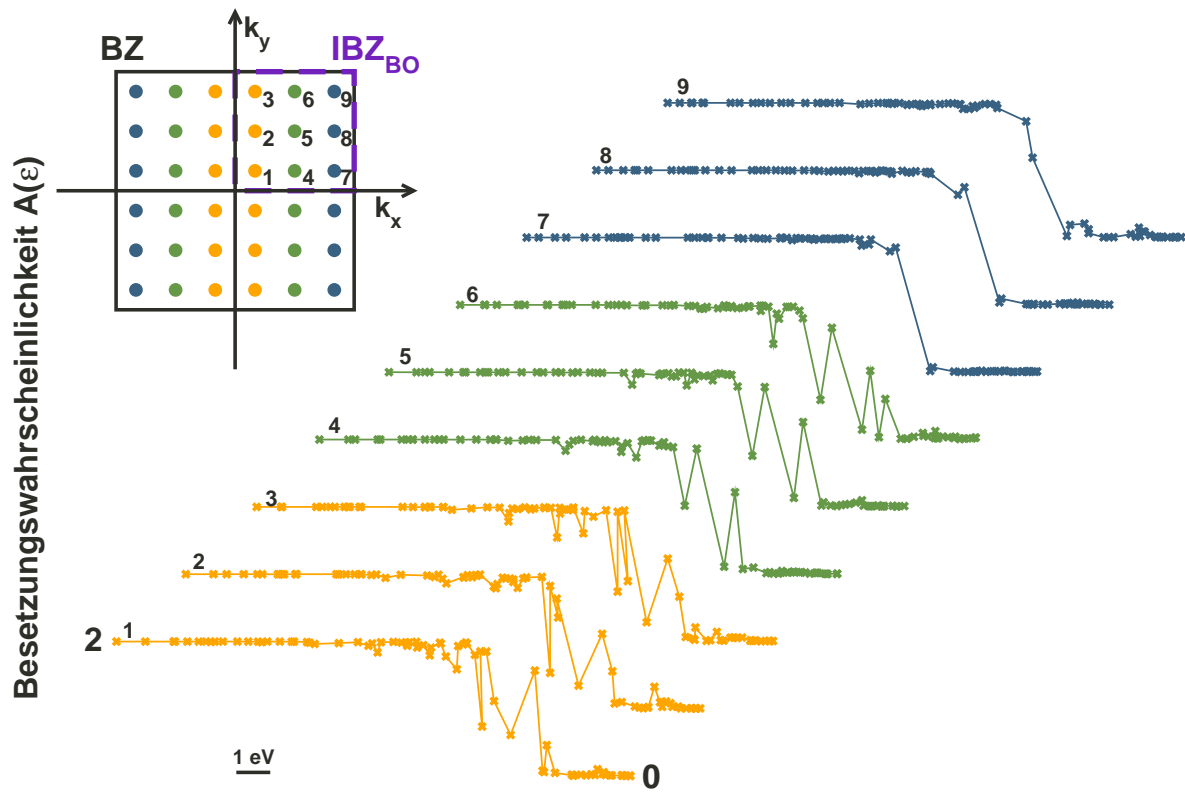
Zunächst einmal fällt auf, dass die Anregungsmuster an unterschiedlichen \mathbf{k} -Punkten längs einer k_y Richtung große Ähnlichkeiten aufweisen, während die Muster längs einer k_x -Linie deutlich variieren. Die Ursache hierfür wird schnell anhand der Bandstruktur und der geometrischen Struktur der Oberfläche klar. Die Dimerreihen liegen längs der x -Koordinate. Da zwischen den Dimeren einer Reihe eine deutliche Wechselwirkung vorhanden ist, ist die Dispersion der Bänder längs der k_x -Richtung groß. Damit kann sich der energetische Abstand der Bänder stark ändern und Grad und Art der Anregung sind für eine feste Laserfrequenz stark unterschiedlich.

Genau anders herum verhält es sich in y -Richtung. Die Dimerreihen sind räumlich deutlicher voneinander getrennt als die Dimere einer Reihe. Es zeigt sich in der Bandstruktur, dass die Wechselwirkung zwischen den Dimerreihen geringer ist, also die Dispersion der Bänder längs k_y -Richtung deutlich schwächer als in der k_x -Richtung ist. Damit variiert die Anregung bei einer festen Laserfrequenz längs k_y -Richtung relativ schwach.

Bezüglich der k_x -Richtung lässt sich die IBZ in drei Zonen aufteilen. Links nahe der $\Gamma - J$ -Linie ist eine starke Anregung zu beobachten, die sowohl Volumenzustände als auch Oberflächenzustände betrifft. In diesem Bereich sind für die Anregungsenergie bei 1,66 eV

⁶Eine systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Laserparametern und Reaktion der Oberfläche wird im Unterkapitel 4.3 präsentiert.

⁷ E, σ_x, i und $i\sigma_x$ auf der Born-Oppenheimer-Fläche, das zeitabhängige System hat keine Inversion.



Eigenwerte ϵ_i durch Kreise markiert

Abbildung 4.17: Besetzungswahrscheinlichkeit der BO-Eigenzustände nach Ende des Laserpulses ($t=26$ fs) für verschiedene \mathbf{k} -Punkte der Brillouinzone. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten ergeben sich nach Formel 4.2. Die verbindenden Linien zwischen den Zuständen dienen der besseren Lesbarkeit.

Übergänge von Volumen- zu Oberflächenzuständen und von Oberflächen- zu Volumen-
zuständen zu beobachten.

In der mittleren k_x -Zone ist ebenfalls eine deutliche Anregung zu erkennen. Eine genauere Betrachtung der zu den angeregten Eigenenergien gehörenden Wellenfunktionen zeigt, dass in diesem Bereich auch direkte Übergänge zwischen den Oberflächenzuständen an den Dimeratomen angeregt werden. Diese Anregung ist nicht direkt vom höchsten besetzten Oberflächenzustand (HOMO) zum niedrigsten unbesetzten Oberflächenzustand (LUMO), sondern vom energetisch niedriger liegenden zweiten besetzten Oberflächenzustand zum höher liegenden zweiten unbesetzten Oberflächenzustand der p(2x2)-Rekonstruktion. Eine Analyse der Übergangsmatrixelemente nach Fermis-Goldener-Regel zeigt, dass der direkte Übergang vom HOMO zum LUMO unwahrscheinlicher ist.

Rechts in der IBZ nahe der $J' - K$ -Linie ist die Anregung eher gering. Die Oberflächenbänder haben längs der $J' - K$ -Linie einen Abstand von etwa 1,2 bis 1,3 eV und liegen damit unterhalb der Laserenergie.

Eine gleichmäßig starke Anregung über die ganze Brillouinzone ist mit Laserpulsen, ähnlich den hier benutzten, aufgrund der Dispersion der Bänder nicht möglich. Damit ist auch eine vollständige Umbesetzung der Oberflächenzustände vom oberen Dimeratom zum unteren Dimeratom nicht auf diese Art zu realisieren.

4.2.3 Berechnung von experimentell zugänglichen Messgrößen

Die bisher gezeigten Werte dienen der Charakterisierung und dem Verständnis der Anregung und der Dynamik nach dem Laserpuls. Die im vorangegangenen Unterkapitel gezeigten Größen sind den Simulationen gut zu entnehmen, aber dem Experiment nicht direkt zugänglich. Aus diesem Grund werden in diesem Unterkapitel noch einige Größen aus der Simulation abgeleitet, die experimentellen Messmethoden besser zugänglich sind. Diese Größen sind der Beitrag des Anfangszustands zur Verschiebung der kernnahen Niveaus der Dimeratome (engl.: Surface Core-Level Shift kurz SCLS) und die direkte KS-Oberflächenbandlücke am Γ -Punkt.

Die folgenden Auswertungen beziehen sich auf eine Simulation mit einem etwas schwächeren Laserpuls als im vorangehenden Unterkapitel. Die maximale Auslenkung des E-Feldes beträgt $1,0 \text{ V/\AA}$ entsprechend einer Laserintensität von $13,3 \text{ TW/cm}^2$ in der Spitze und einer Laserenergie pro Puls von 58 mJ/cm^2 . Die Dynamik an der Oberfläche ist in Abbildung 4.18 zusammengefasst.

Zur weiteren Auswertung sind zu einzelnen Zeiten Energien, Elektronendichten, Potentiale und Bandstrukturdaten auf der BO-Fläche berechnet, die mit der TDDFT-Simulation verglichen werden. Zunächst wird die Stärke der Anregung charakterisiert indem die Anzahl der gegenüber der BO-Fläche angeregten Elektronen bzw. Löcher als Funktion der Zeit bestimmt wird. Dazu werden die Anregungswahrscheinlichkeiten nach Formel 4.2 bestimmt und alle Löcher (Differenzen zur vollen Besetzung des Zustands) bis zur Fermienergie aufaddiert.

Der Abbildung 4.19 ist der ausgewerteten zeitliche Verlauf der angeregten Elektronen und

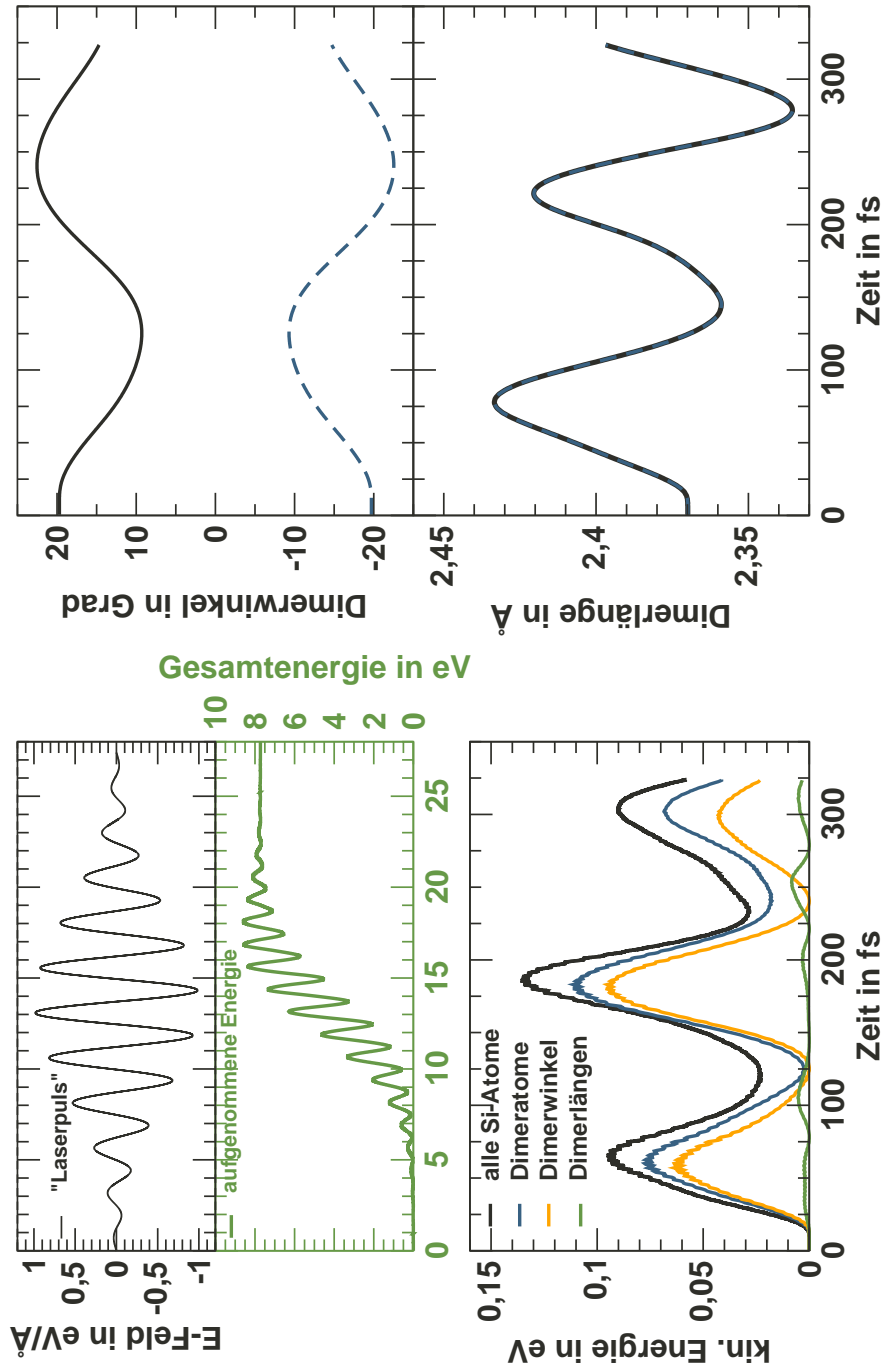


Abbildung 4.18: Überblick über die Dynamik an der Si(001)-Oberfläche nach einem Laserpuls mit einer Energie von 58 mJ/cm^2 . Oben links: E-Feld und vom System im Feld aufgenommene Energie auf einer Zeitskala bis 28 fs. Unten links: Kinetische Energien am Dimer im Vergleich zur gesamten kinetischen Energie. Oben rechts: Verlauf der Dimerverkipfungswinkel. Unten rechts: Dynamik der Dimerbindungslänge.

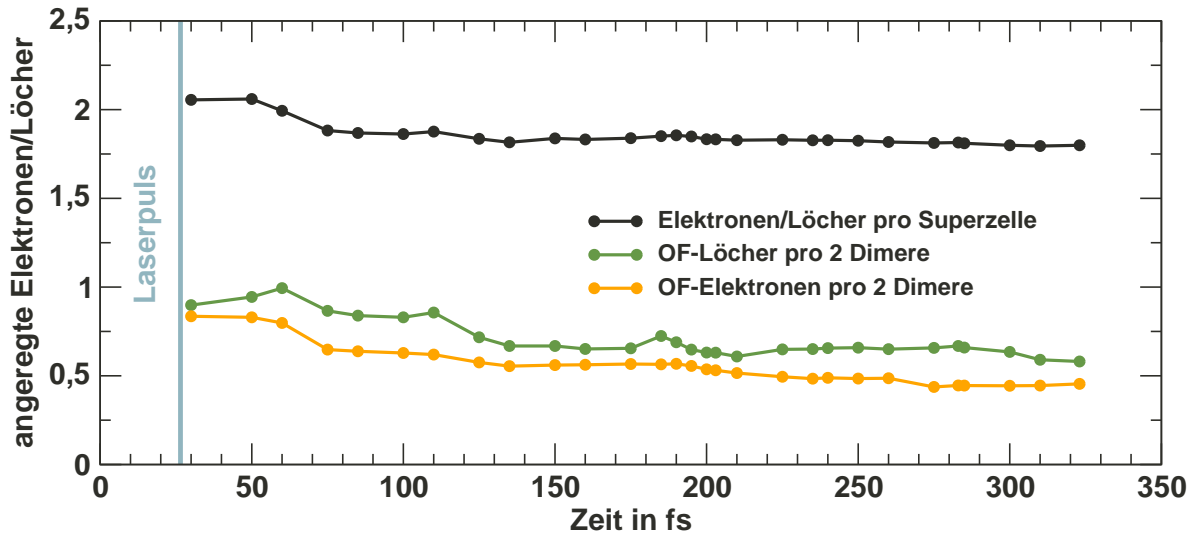


Abbildung 4.19: Zeitlicher Verlauf der Anzahl angeregter Elektronen und Löcher in der Superzelle und in der $p(2 \times 2)$ -Oberfläche.

Löcher zu entnehmen. Nach dem Laserpuls ergibt sich so eine Anregung von gut zwei Elektronen in der Superzelle. Identifiziert man mithilfe der Wellenfunktionen die Oberflächenzustände, können zusätzlich die angeregten Elektronen und Löcher in den Oberflächenzuständen angeben werden. Diese liegen nach dem Laserpuls jeweils bei knapp einem Elektron und Loch verteilt auf die beiden Dimere der $p(2 \times 2)$ -Oberfläche.

Bemerkenswert ist ein schneller Abfall der angeregten Elektronen innerhalb der ersten 40 fs nach dem Laserpuls, der vollständig an den Dimerzuständen stattfindet. Zeitlich passiert dieser Abfall auf genau derselben Zeitskala wie der erste Anstieg bis zum Maximum der kinetischen Energie der Dimerbewegung. Der Energietransfer vom elektronischen System in die Dynamik der Kerne macht sich in einem schnellen Abfall eines Teils der angeregten Elektronen bemerkbar. Die Zeitskala, auf der dies geschieht, ist mit dem experimentellen Befund von 50 bis 250 fs von Voelkmann *et. al.* [113] konsistent.

Durch die Dynamik der Kerne variiert die direkte Oberflächenbandlücke auf der BO-Fläche im Verlauf der Simulation und lässt sich aus einer DFT-Bandstrukturrechnung bei vorgegebenen Kernpositionen und elektronischer Dichte auf der BO-Fläche leicht extrahieren. Die durch die elektronischen Anregung modifizierte Oberflächenbandlücke am Γ -Punkt kann ebenfalls durch eine zusätzliche Bandstrukturrechnung, die statt mit der elektronischen Dichte auf der BO-Fläche mit der nicht-adiabatischen Elektronendichte durchgeführt wird, berechnet werden. So erhält man einen ersten Einblick in die modifizierte KS-Bandstruktur.

Die Verläufe der Bandlücken zwischen Oberflächenzuständen am Γ -Punkt auf der BO-Fläche und unter Berücksichtigung der nicht-adiabatischen Dichte sind in Abbildung 4.20

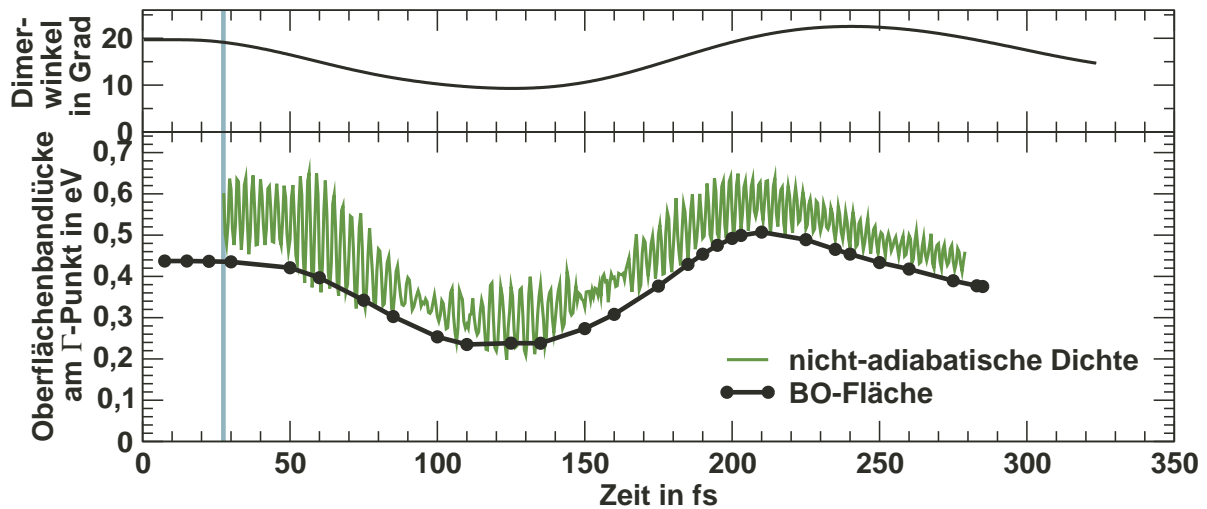


Abbildung 4.20: Bandlücke zwischen Oberflächenzuständen am Γ -Punkt auf der BO-Fläche und infolge der elektronischen Anregung nach dem Laserpuls.

zu finden.⁸ Der Verlauf der Oberflächenbandlücke auf der BO-Fläche korreliert mit dem Dimerverkippungswinkel. Besonders zu Beginn der Dynamik bis zu 200 fs ist der grobe Verlauf gleich. Mit abnehmendem Dimerwinkel verringert sich auch die Bandlücke, wie es zu erwarten ist. Die Oberflächenbandlücke spreizt sich aufgrund der Rehybridisierung der Orbitale der gebrochenen Bindungen an den Dimeratomen; die Rehybridisierung wiederum ist direkt an den Verkippungswinkel gekoppelt. Im Grenzfall symmetrischer Dimere, entsprechend einem Verkippungswinkel von null Grad, ist die Oberfläche metallisch und die Lücke verschwindet vollständig. Soweit kommt es hier jedoch nicht, da der Dimerverkippungswinkel nicht unter 10 Grad sinkt.

Der Verlauf der nicht-adiabatischen Oberflächenbandlücke liegt im Mittel um etwa 70 meV oberhalb des Wertes auf der BO-Fläche. Wobei das Mittel der Differenz zur BO-Fläche auch hier innerhalb der ersten 40 fs nach dem Laserpuls einen verstärkten Abfall zeigt, der zum Verlauf der Anzahl der angeregten Elektronen korreliert ist. Insgesamt bleibt durch die elektronische Anregung die Oberflächenbandlücke vergrößert. Die schnelle Oszillation auf der nicht-adiabatischen Kurve stammt von der schnellen Oszillation der nicht-adiabatischen Elektronendichte, die die Dynamik der elektronischen Anregung wiedergibt.

Die Vergrößerung der Oberflächenbandlücke wird verständlich, wenn man die, durch die angeregte Dichte Δn , induzierte Änderung des effektiven Potentials betrachtet. In Abbildung 4.21 ist die Änderung des effektiven und elektrostatischen Potentials als Konturflächenbild eines Schnittes durch das Dimer gezeigt. Am oberen Dimeratom wird das Potential durch die dort aufgrund der Anregung verringerte Elektronendichte negativer. Am unteren Di-

⁸In einer bezüglich der Schichtdicke konvergierten Oberflächenbandstruktur (Abb. 3.5) verschwindet am Γ -Punkt die Bandlücke in DFT nahezu, da sich besetzte projizierte Volumenbänder oberhalb des höchsten besetzten Oberflächenbandes befinden.

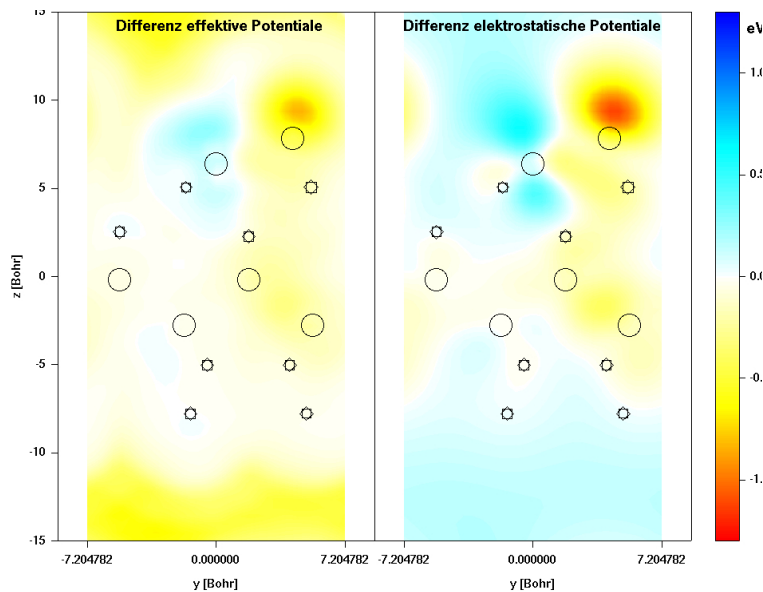


Abbildung 4.21: Differenz $v - v_{BO}$ der effektiven Potentiale (links) und der elektrostatischen Potentiale (rechts) zwischen der zeitabhängigen TDDFT-Simulation und der BO-Fläche nach dem Laserpuls bei 30 fs. Atome in der Ebene sind durch Kreise angedeutet, eine Atomlage vor oder hinter der Ebene durch Rechtecke und gedrehte Rechtecke. Die beiden obersten Kreise geben die Dimeratompositionen an.

meratom wird das Potential durch die hinzukommende Elektronendichte positiver. Die Ursache für diese Änderung im elektrostatischen Potential liegt in der Abschirmung der Kernladungen, die durch die verminderte Elektronendichte ebenfalls verringert wird und umgekehrt stärker wird, an den Stellen die durch die Anregung mehr Elektronendichte aufweisen. Es zeigt sich das diese induzierte Änderung qualitativ für das effektive Potential erhalten bleibt, trotz zusätzlicher Austausch-Korrelationseffekte.

Unter dem Vorbehalt, dass die Änderung des Potentials aufgrund der starken Anregung nicht gerade klein ist, kann man in erster Ordnung Störungstheorie argumentieren, um die Vergrößerung der Oberflächenbandlücke zu verstehen. Auf das Potential in der Nähe des oberen Dimeratoms kommt von der BO-Fläche aus gesehen ein negatives Störpotential hinzu. Dies führt zu einer Absenkung des Eigenwertes des Oberflächenzustands unterhalb der Fermienergie, da die Wellenfunktion dieses Zustands gerade dort am oberen Dimeratom lokalisiert ist. Genau umgekehrt verhält es sich am unteren Dimeratom, wo der Eigenwert in erster Ordnung Störungstheorie durch das positive Störpotential nach oben korrigiert würde. Damit vergrößert sich die Oberflächenbandlücke, wie es in der Simulation beobachtet wird.

Eine vielfach verwendete Methode zur Oberflächenanalyse ist die Messung der Verschiebung von Rumpfniveaus an der Oberfläche (SCLS) [115–120]. Die SCLS berechnet man als Differenz der Energie der Photoelektronen aus Rumpfniveaus zwischen einem Atom an der Oberfläche und einem Atom aus dem Festkörper weit von der Oberfläche entfernt. Die kernnahen Niveaus oder Rumpfniveaus sind empfindlich gegenüber Änderungen der elektronischen Umgebung, wie sie an der Oberfläche vorkommen. So haben die SCLS-Experimente zur Si(001)-Oberfläche schon zur Klärung der Frage beigetragen, ob die Dimere verkippt oder symmetrisch sind [21]. Das Si-2p-Rumpfniveau zeigt unterschiedliche Verschiebungen an den Dimeratomen, die auf ein verkipptes Dimer schließen lassen [119, 121].

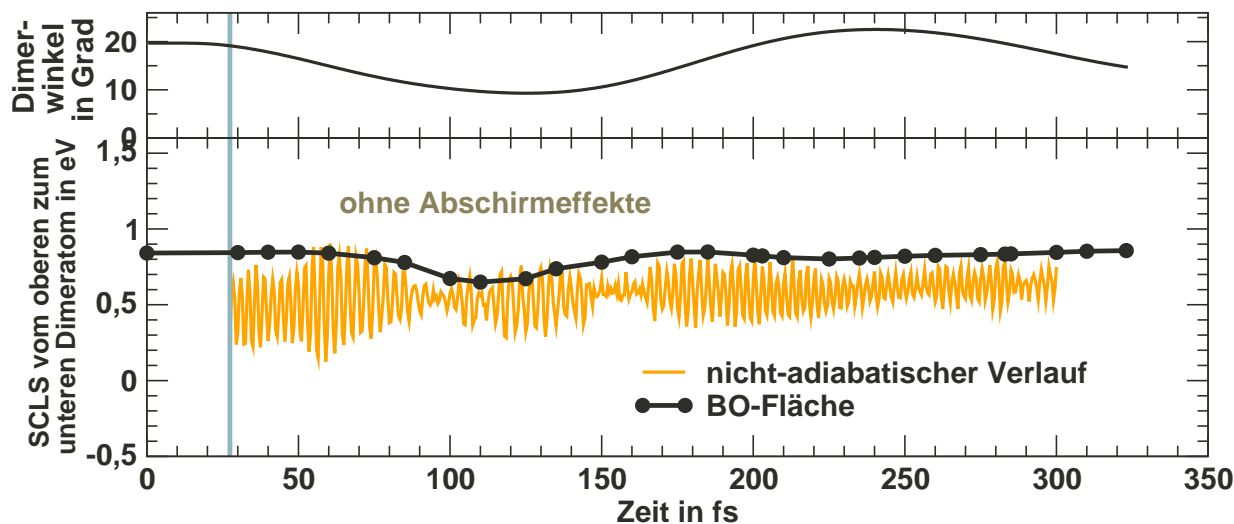


Abbildung 4.22: SCLS zwischen oberem und unterem Dimeratom ohne Abschirmeffekte.

Die DFT-Theorie bietet unterschiedliche Näherungen zur Berechnung der SCLS entsprechend der Fragestellung, welche Prozesse bei Photoemission zur Energie der Photoelektronen beitragen. Bei der Photoemission entsteht zunächst ein Loch an der Stelle, an der zuvor das Photoelektron war. Dieses wird durch die umgebenden Elektronen dynamisch abgeschirmt. Je nachdem wie schnell dies geschieht, wird zusätzliche Energie auf das Photoelektron übertragen. Sind die Abschirmeffekte schnell und tragen somit zur gemessenen Energie des Photoelektrons bei, müssen diese sogenannten Endzustandseffekte berücksichtigt werden, während bei langsamer Abschirmung dieser Energiebeitrag vernachlässigt werden kann und man nur die Anfangszustandseffekte berücksichtigt.

Zur Berechnung von Endzustandseffekten können Pseudopotentiale mit Rumpfloch generiert werden, die die Abschirmeffekte des Lochs beschreiben, welche im Fall der Si(001)-Oberfläche auch zur Energie der Photoelektronen beitragen [119]. Einfacher in der Berechnung sind die SCLS unter Berücksichtigung von Anfangszustandseffekten, wie es Dabrowski *et. al.* [121] für die Dimeratome im elektronischen Grundzustand durchgeführt haben. Hierzu wird das effektive Potential in Kugeln um die betreffenden Atome gemittelt. Die Differenzen dieser gemittelten Potentiale von zwei unterschiedlichen Atomen, im Allgemeinen einem Oberflächen- und einem Volumenatom, können als Anfangszustandseffekt zum SCLS interpretiert werden.

In Abbildung 4.22 ist die Differenz zwischen dem oberen und dem unteren Dimeratom zu sehen, einmal für das Potential auf der Born-Oppenheimer-Fläche und einmal für den nicht-adiabatischen Verlauf des Potentials. Auf der Born-Oppenheimer-Fläche ist die zeitliche Änderung der Differenz der Kernniveaus zwischen den beiden Atomen schwach. Einzig das Minimum im Dimerverkippungswinkel macht sich durch eine Verringerung dieser Differenz bemerkbar. Dies ist für kleinere Verkippungswinkel zu erwarten, da beide Siliziumatome ähnlichere Positionen einnehmen.

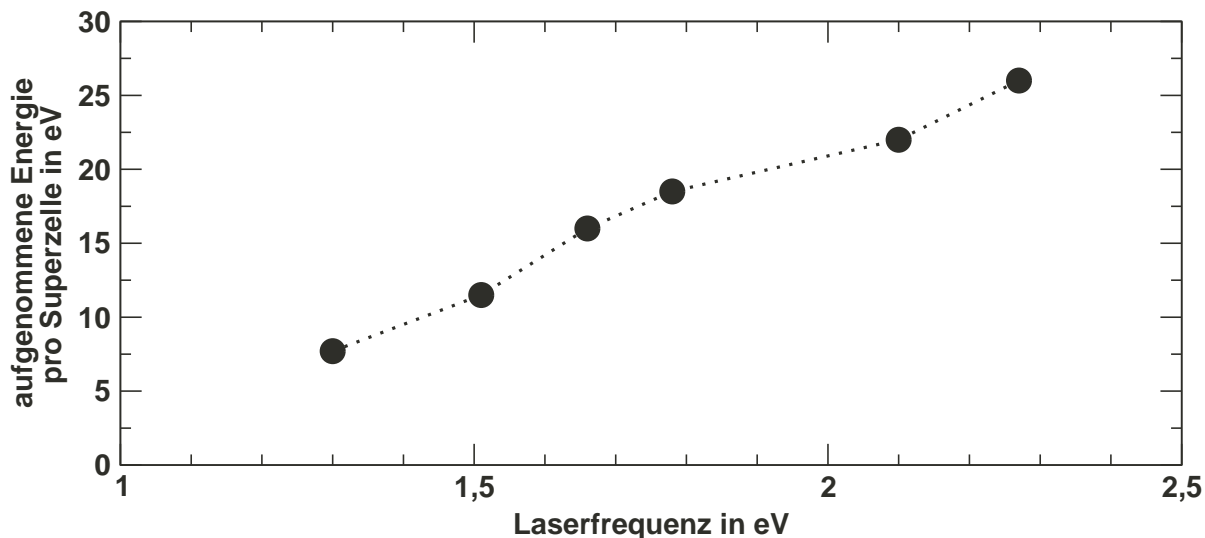


Abbildung 4.23: Durch den Laserpuls in die Superzelle eingebrachte Energie bei variierender Laserfrequenz.

Der Verlauf der Differenz der SCLS unter Berücksichtigung der elektronischen Anregung und des damit modifizierten Potentials liegt unterhalb des Verlaufs der BO-Fläche und zeigt neben der schnellen Oszillation, die von der Dynamik der elektronischen Anregung herrührt, ebenfalls eine geringe Änderung mit der Zeit. Die Verringerung der Differenz gegenüber dem Verlauf auf der BO-Fläche ist durch die Elektronenanregung vom oberen zum unteren Dimeratom zu erklären, die den ursprünglichen Elektronentransfer vom unteren zum oberen Dimeratom durch Dimerverkippung teilweise rückgängig macht.

4.3 Reaktion auf unterschiedliche Laserparameter

Nach der detaillierten Analyse der Dynamik der Oberflächenatome auf zwei ausgewählte Laserpulse, werden im folgenden Teil die Laserfrequenz und Laserintensität variiert und die Reaktion der Siliziumschicht und der Oberflächendimere gezeigt. Dabei ist die Dauer des Laserpulses zunächst fest bei 27,5 fs.

In Abbildung 4.23 ist die von der Superzelle aufgenommene Energie als Funktion der Laserfrequenz aufgetragen für den Bereich von 1,3 bis 2,3 eV. Die Energie steigt im Rahmen der gerechneten Punkte monoton an, mit einer Überhöhung bei 1,7 eV. Der kontinuierliche Anstieg in diesem Bereich ist mit den bei steigender Laserfrequenz hinzukommenden möglichen Übergängen zu erklären. Direkte KS-Übergänge des Volumens sind am Γ -Punkt schon ab 0,6 eV möglich. Danach kommen mit steigender Frequenz Übergänge aus anderen Bereichen der Brillouinzone hinzu (Abb. 3.5). Die Überhöhung bei 1,7 eV ist an die Oberflächenübergänge gekoppelt. Bei dieser Frequenz kann effektiv an den Dimeren elektronisch angeregt werden.

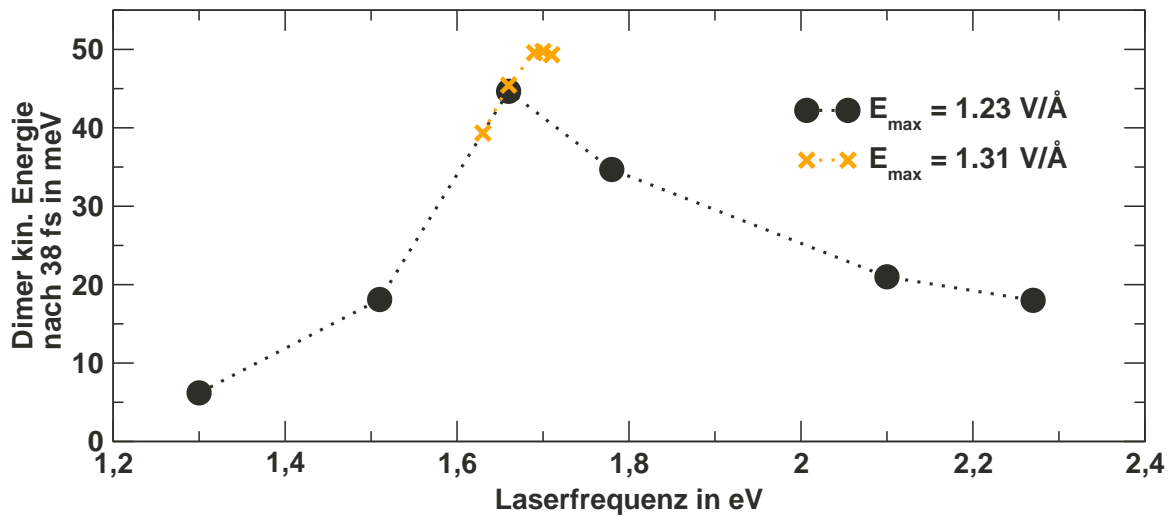


Abbildung 4.24: Kinetische Energie der Dimerverkippungsschwingung nach 38 fs (davon 27,5 fs Laserpuls) für verschiedene Laserfrequenzen und zwei verschiedene Laserintensitäten.

Wie stark die Dynamik der Dimerverkippungswinkel durch die elektronische Anregung angetrieben wird, lässt sich aus der Amplitude der Dimerwinkelschwingung ablesen. Um die Amplitude einigermaßen genau zu bestimmen, wird mindestens eine Simulationsdauer von 150 fs entsprechend der ungefähren Lage des ersten Minimums benötigt. Bei etwa drei Stunden CPU-Zeit pro simulierter Femtosekunde lohnt es sich nach einer anderen Größe zu suchen, um festzustellen, wie stark die Dynamik angetrieben wird. Hierfür eignet sich die kinetische Energie, die sich nach einer bestimmten Zeit in der Dimerverkippungsschwingung befindet. Je stärker die elektronische Anregung desto stärker wird die Dimerbewegung angetrieben und um so höher ist die kinetische Energie zu nahezu jedem Zeitpunkt bis zum ersten Maximum. Das erste Maximum der kinetischen Energie wird frühestens bei etwa 45 fs erreicht (Phonon ohne Laserpuls und elektronische Anregung). In Abbildung 4.24 ist die kinetische Energie des Dimerverkippungsfreiheitsgrades nach 38 fs abgebildet für verschiedene Laserfrequenzen. Während die Energieskala des Verlaufs speziell von der Wahl des Zeitpunktes abhängt, zu dem die kinetische Energie betrachtet wird, sollte der qualitative Verlauf nicht von der speziellen Wahl der 38 fs abhängen. Deshalb wird im Folgenden die kinetische Energie in der Dimerschwingung als Maß dafür benutzt, wie stark die Oberfläche bei unterschiedlichen Laserparametern angeregt wird. Die Abbildung zeigt, dass bei 1,7 eV die Reaktion der Oberflächendimere und damit auch die elektronische Anregung zwischen den beiden Dimeratomen maximal ist. Dies ist konsistent mit den vorangegangenen Schlussfolgerungen aus der Oszillatorstärkefunktion, die ebenfalls bei 1,7 eV ein Maximum zeigt (Abb. 4.11).

Nachdem die optimale Laserfrequenz zur Anregung der Oberfläche bei 1,7 eV gefunden ist, stellt sich die Frage nach der Laserstärke. Lässt sich die Oberfläche beliebig stark anregen

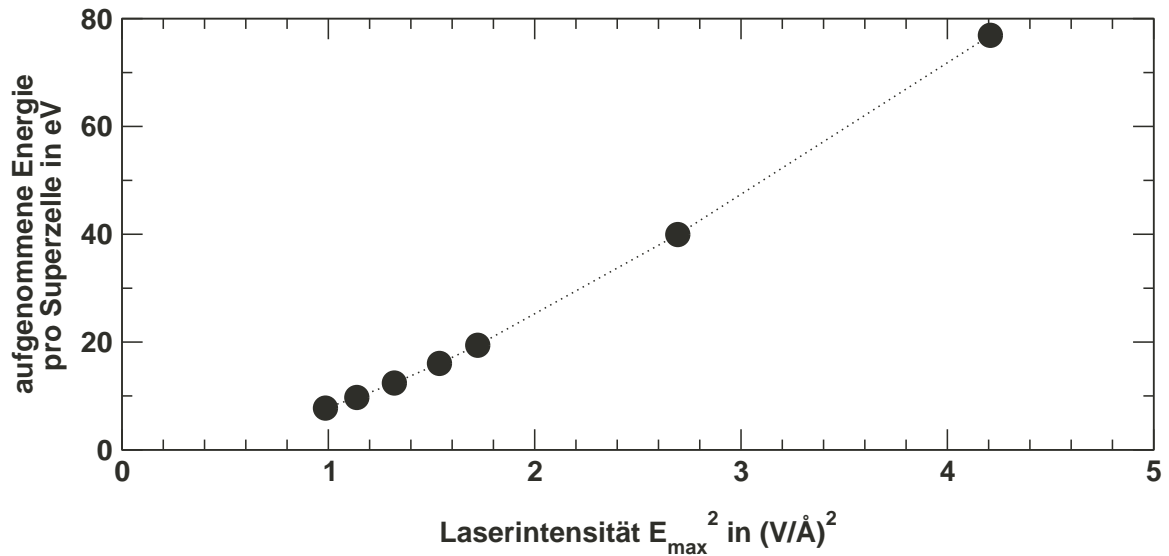


Abbildung 4.25: Durch den Laserpuls in die Superzelle eingebrachte Energie in Abhängigkeit von der Laserintensität bei fester Laserfrequenz von 1,66 eV.

sofern nur die Laserintensität erhöht wird? Ab einer gewissen Laserstärke, die wiederum von der Frequenz abhängt, ist auf jeden Fall mit Zerstörungen an der Oberfläche zu rechnen. In der Literatur sind Si-Dimer-Fehlstellen infolge einer oder mehrerer Laserpulse untersucht worden [122–125]. Ein direkter Vergleich mit den hier benutzten Laserpulsen ist jedoch schwierig, weil die Pulslänge in der Literatur sehr viel länger ist und die Energiekorrekturen von TDDFT zu Quasiteilchenanregungen nicht exakt bekannt sind. Der zweite Punkt macht einen exakten Vergleich der Laserfrequenzen unmöglich.

Kanasaki *et al.* [124] haben die entstehenden Fehlstellen für Laserintensitäten im MW/cm^2 -Bereich und bei Pulslängen von 3 ns gemessen, womit die Laserenergien im Bereich einiger $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ liegen und damit von gleicher Größenordnung, wie die in dieser Arbeit untersuchten Laserpulse sind. Die in dieser Arbeit benutzten Laserpulse liegen also im experimentell zugänglichen Bereich und sind auf der Si(001) von experimentellem Interesse, wenn beispielsweise die elektronische Anregung als Ursache für vereinzelte Dimerfehlstellen auf der Oberfläche diskutiert wird [124]. Der Fokus dieser Arbeit liegt jedoch nicht auf der Ablation von Dimeren, sondern auf dem Ultrakurzzeitverhalten der Dynamik infolge elektronischer Anregung. Das Erzeugen von Dimerfehlstellen oder größeren Zerstörungen auf der Oberfläche wird erst auf längeren Zeitskalen nach dem Laserpuls interessant. Die Abbildung 4.25 zeigt den Anstieg der pro Superzelle aufgenommenen Energie, bei ansteigender Laserintensität. Der Anstieg ist monoton und nicht-linear, was auf Multiphotonenprozesse schließen lässt.

Interessanter ist die Reaktion der Oberfläche auf die unterschiedlichen Laserleistungen. In Abbildung 4.26 ist, analog zur weiter oben untersuchten Frequenzabhängigkeit, die kinetische Energie der Dimerverkippungsbewegung nach 38 fs aufgetragen. Hier zeigt sich ein

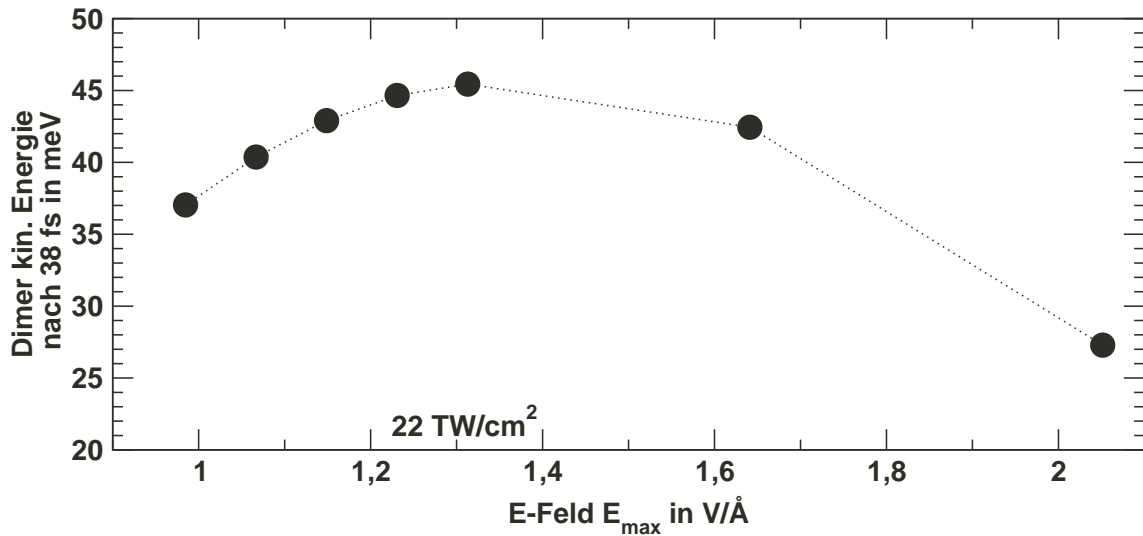


Abbildung 4.26: Kinetische Energie der Dimerverkippungsschwingung nach 38 fs (davon Laserpuls 27,5 fs) für verschiedene Laserintensitäten.

Maximum, bei einem E-Feld von $1,3 \text{ V}/\text{\AA}$ im Maximum des gaussförmigen Laserpulses, entsprechend etwa $22 \text{ TW}/\text{cm}^2$. Bei höherer Intensität ist die Dimerbewegung nicht stärker anzutreiben. Eine nähere Analyse dieses Effekts für die Oberflächenzustände der Si(001)-Oberfläche ergibt sich aus einer Simulation mit einem andauernden Laserpuls geringerer Intensität. Bei fixierten Atomen werden die zeitabhängigen Wellenfunktionen nach den Wellenfunktionen des Grundzustands entwickelt und die Besetzungszahlen bestimmt. Für den \mathbf{k} -Punkt aus der Mitte der IBZ sind die Besetzungszahlen der vier Oberflächenzustände in Abbildung 4.27 aufgetragen. Die Anregung vom besetzten Niveau am oberen Dimeratom zum unbesetzten Niveau am unteren Dimeratom steigt im Laserfeld bis zu einem bestimmten Punkt an. In Konkurrenz dazu findet auch der umgekehrte Vorgang statt: Übergänge vom energetisch oberen Zustand zurück zum unteren Zustand werden durch das Laserfeld induziert und die Anregung nimmt wieder ab. Insgesamt stellt sich so ein oszillatorisches Verhalten der Besetzungszahlen der beiden beteiligten Niveaus ein. Damit lässt sich die Anregung der Si(001)-Oberfläche nicht beliebig durch längere oder stärkere Laserpulse steigern. Ähnliche Beobachtungen sind von Zwei-Niveau-Systemen [126] und Rabi-Oszillationen bekannt, welche zeigen, dass auch eine Abnahme der Anregung im Laserfeld möglich ist.

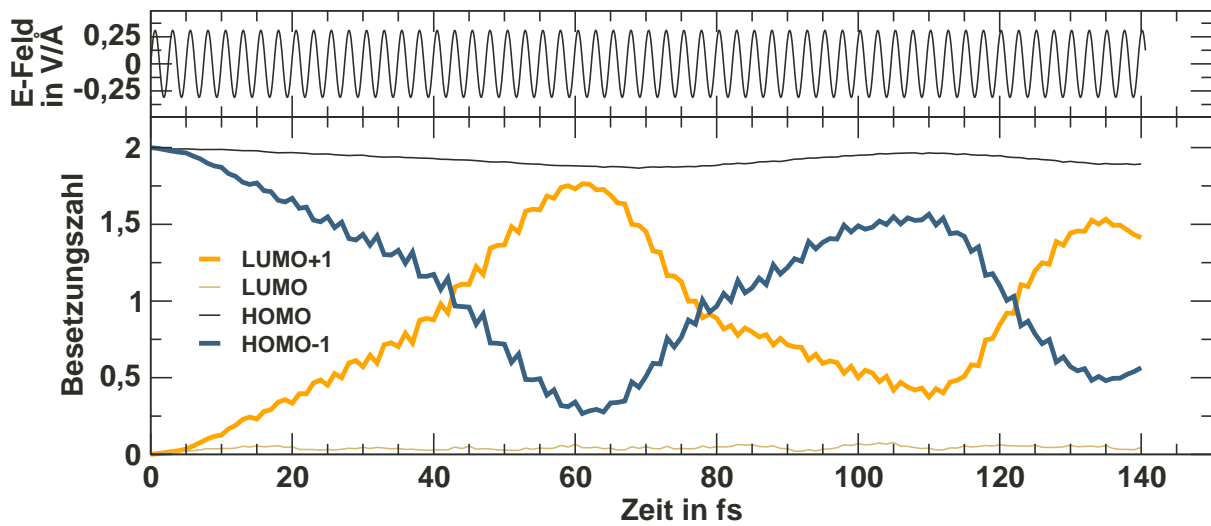


Abbildung 4.27: Besetzungszahlen der vier Oberflächenzustände für den \mathbf{k} -Punkt aus der Mitte der IBZ der $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion; insgesamt liegen 9 \mathbf{k} -Punkte in der IBZ der BO-Fläche. Der kontinuierliche Laserpuls ist oben durch das zugehörige E-Feld dargestellt.

Kapitel 5

Adiabatische Dynamik der Si(001)-Dimere auf ps-Zeitskala

Die bisher gezeigten Resultate auf der Femtosekunden-Zeitskala werden in diesem Kapitel auf die Pikosekunden-Zeitskala erweitert. Dieser Zeitbereich nach der Anregung ist für viele Experimente der Oberflächenphysik derzeit als beste Zeitauflösung zugänglich, auch wenn für die Zukunft sicher höhere Zeitaufösungen zu erwarten sind.

Für die Simulationen auf der ps-Zeitskala werden zwei gut bekannte und bewährte Methoden miteinander verknüpft, die DFT-Molekulardynamik und die Molekulardynamik mit parametrisierten Potentialen. Das so entstehende Verfahren ist dort, wo es nötig ist, in der Lage lokal die elektronische Struktur quantenmechanisch zu beschreiben, und sonst mit den parametrisierten Potentialen große Strukturen zu beschreiben [127–133].

Die detaillierte Untersuchung von phononischen Effekten erfordert eine sehr gute Anpassung der beiden Methoden an der Schnittstelle zwischen dem exakten quantenmechanischen Teil und dem durch das parametrisierte Potential genäherten Teil. Um dies zu gewährleisten, wird in diesem Kapitel ein neues Verfahren präsentiert, das gerade an der Schnittstelle ein übereinstimmendes Schwingungsverhalten der Siliziumatome in beiden Methoden erzeugt. Somit wird die Gesamtsimulation frei von Reflexionen der Phononen an der Schnittstelle der Methoden.

Zur Simulation der Dynamik der Siliziumoberfläche wird die elektronische Struktur der Oberfläche quantenmechanisch mit Dichtefunktionaltheorie beschrieben und das sich darunter anschließende große Siliziumvolumen mit einem geeigneten parametrisierten Potential, sodass beispielsweise oberflächenlokalisierte Anfangsschwingungen korrekt in ein großes Volumen abklingen können.

Eine volle TDDFT-Behandlung der Si(001)-Oberfläche nach Laseranregung bis in den ps-Bereich ist numerisch sehr aufwendig und noch nicht praktikabel. Es ist jedoch möglich, eine Dynamik auf der Born-Oppenheimer-Fläche zu berechnen, in der das elektronische System im Grundzustand adiabatisch den Kernen folgt, für eine Schichtdicke von etwa 8 Lagen auf einer Zeitskala von wenigen zehn Pikosekunden. Mit dieser Methode soll die Zeitkonstante des Abklingens der Dimerschwingung und gegebenenfalls die Ursache dafür untersucht werden. Als Ursache kommen hier insbesondere zwei Mechanismen in Frage:

das Zerfallen eines Oberflächenphonons durch nicht-lineare Effekte in Volumenphononen einerseits sowie der Zerfall der Oberflächenschwingung durch Kohärenzverlust der beteiligten Oberflächenphononenresonanzen andererseits.

Es stellt sich schnell heraus, dass für eine solche Simulation eine sehr viel höhere Anzahl an Lagen benötigt wird, als in einer reinen DFT-Simulation möglich ist. Eine a priori Abschätzung ist mittels der Schallgeschwindigkeit in Silizium möglich. Die Schallgeschwindigkeit von Silizium in [001]-Richtung beträgt rund 10 km/s bzw. 10 nm/ps. Das ergibt für eine Simulationsdauer von 30 ps eine erforderliche Lagenzahl von 1100 atomaren Lagen, um Wechselwirkungen mit der Unterseite der Schicht zu vermeiden. Dies ist weit jenseits dessen, was mit DFT-Molekulardynamik zugänglich ist. Abhilfe verschafft hier die kombinierte Methode aus DFT-Molekulardynamik und einer Molekulardynamik mit parametrisiertem Silizium-Potential. Das Potential ist so konstruiert, dass es für harmonische Auslenkungen im Festkörper eine DFT-Molekulardynamik exakt reproduziert, also die Phononen richtig wiedergibt. Die Parameter des Potentials sind die interatomaren Kraftkonstanten (IFC), die ab-initio bestimmt werden, sodass das gesamte Verfahren seinen ab-initio Charakter behält.

5.1 Kombination quantenmechanischer und klassischer Molekulardynamik

Die beiden Verfahren, die hier zur Beschreibung der ionischen Dynamik der Si(001)-Oberfläche in einer näherungsweise Halbraumgeometrie verwendet werden, sind jedes für sich in der Literatur lange bekannt. Zur Beschreibung der Energien und Kräfte an der Oberfläche wird die DFT-Molekulardynamik auf der BO-Fläche, wie sie im Programmpaket `phi96md` implementiert ist, verwendet. Die Dichtefunktionaltheorie beschreibt die elektronische Struktur der Si(001)-Oberfläche adäquat und gibt damit auch die korrekte geometrische Struktur der Oberfläche wieder. Dies ist mit klassischen an das Si-Volumen angepassten Potentialen nicht ohne weiteres möglich. Solche Potentiale erlauben es jedoch, Molekulardynamik mit sehr vielen Siliziumvolumenatomen effizient durchzuführen. Ein Beispiel für ein solches Potential ist das im Folgenden zur Beschreibung der Energien und Kräfte im Volumenteil der Si-Schicht benutzte Potential, das mit interatomaren Kraftkonstanten (IFC) parametrisiert ist:

Seien $\mathbf{x}(l, k)$ die Vektoren der unausgelenkten Siliziumatome im Diamantgitter mit dem Index l der die 2-Atom-Elementarzellen und dem Index k der die beiden Siliziumatome in jeder dieser Zellen indiziert. Die kartesischen Komponenten dieses Vektors werden im Folgenden durch $x_\alpha(l, k)$ mit ($\alpha = 1, 2, 3$) bezeichnet. Analog seien die Vektoren der Auslenkungen \mathbf{u} aus den Gleichgewichtspositionen und die Vektoren der Atompositionen $\mathbf{r} = \mathbf{x} + \mathbf{u}$ durchnummeriert.

Die potentielle Energie lässt sich nach den kartesischen Koordinaten der Auslenkungen der Atome aus ihren Gleichgewichtspositionen entwickeln. Berücksichtigt man, nachdem die Terme erster Ordnung im Gleichgewicht verschwinden, die Terme bis zur zweiten Ord-

nung, so erhält man die potentielle Energie für harmonische Auslenkungen $u_\alpha(l, k)$:

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{lk} \sum_{l'k'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}(l, l', k, k') u_\alpha(l, k) u_\beta(l', k'), \quad (5.1)$$

mit den zweiten Ableitungen des Potentials

$$\phi_{\alpha\beta}(l, l', k, k') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_\alpha(l, k) \partial r_\beta(l', k')} \right|_{r=x} \quad (5.2)$$

im Gleichgewicht. Die Matrizen $-\phi(l, l', k, k')$ werden als Matrizen der interatomaren Kraftkonstanten (IFCM) bezeichnet. Sie hängen nur von der Entfernung der Elementarzellen $\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}(l')$ ab. Diese sind im Folgenden kurz notiert als Differenz $(l - l')$ und erfüllen die Bedingung

$$\phi_{\alpha\beta}(l - l', k, k') = \phi_{\beta\alpha}(l' - l, k', k). \quad (5.3)$$

Aus der Invarianz der potentiellen Energie gegen Translation des gesamten Kristalls folgt, dass die Summe der interatomaren Kraftmatrizen von einem beliebigen Atom über die IFC-Matrizen aller Nachbaratome verschwindet

$$\sum_{l'k'} -\phi(l - l', k, k') = 0 \quad \text{für alle } l, k. \quad (5.4)$$

Aus der IFC-Matrix

$$-\phi(0, k, k) = \sum_{l', k'}^{l' \neq l \wedge k' \neq k} \phi(l - l', k, k') \quad (5.5)$$

folgt die rücktreibende Kraft auf ein Atom aufgrund seiner Auslenkung vom Gitterplatz. Für die numerische Behandlung tauchen bei dieser Formulierung zwei Probleme auf. Zum einen können Konfigurationen mit großen Auslenkungen aus den Gitterplätzen, aber kleinen Auslenkungen der Atome gegenüber den benachbarten Atomen auftreten. Beispiele hierfür wären eine komplette Verschiebung des Kristalls oder langwellige akustische Wellen durch den Festkörper. In diesen Fällen treten sehr große Summanden in den Beiträgen zur Gesamtkraft auf ein Atom auf, die sich in der Summe weitgehend wegheben und zu einem kleinen residualen Beitrag führen. Bei der numerischen Berechnung mit Fließpunktarithmetik wird in einem solchen Fall leicht Genauigkeit verloren, da die Stellen der Mantissen für die im Grunde irrelevanten großen Einzelbeiträge benutzt werden müssen und viel von den wichtigen hinteren Stellen abgeschnitten wird. Im einfachsten Fall der Verschiebung des Kristalls als ganzes, in der alle Atome gemäß der Verschiebung ausgelenkt sind und damit alle IFC-Matrizen eines Atoms Beiträge liefern, müssen sich diese exakt zu null wegheben. Ein etwas weniger konstruiertes Beispiel ergibt sich bei einem Kristall, der in einem Bereich auf großer Länge gedehnt wird. Auch hier ergeben sich sehr große Auslenkungen aus den Gleichgewichtspositionen, die um Größenordnungen höher sein können als die relativen Auslenkungen gegenüber der Umgebung. In diesem Fall ergibt sich die gesuchte kleine Kraft auf ein Atom infolge der Dehnung aus der Summe großer Kraftbeiträge infolge der artifiziellen Kraft durch die Auslenkung aus dem Gitterplatz.

Das zweite Problem, das deutlich dringender einer Lösung bedarf, geht einher mit der Notwendigkeit sich auf endlich viele IFC-Matrizen beschränken zu müssen. Typischerweise werden nur die Nachbaratome bis zu einer gewissen Schale mitgenommen. Bei dieser Näherung gilt allerdings die Formel 5.4 nur noch näherungsweise und die Invarianz der potentiellen Energie und Kräfte gegen Translationen des gesamten Kristalls geht verloren. Beide Probleme lassen sich durch Umschreiben von Gleichung 5.1 unter Verwendung von 5.4 beheben:

$$\Phi_2 = \frac{1}{4} \sum_{lk} \sum_{l'k'} \sum_{\alpha\beta} (u_\alpha(l, k) - u_\beta(l', k')) \phi_{\alpha\beta}(l, l', k, k') (u_\beta(l', k') - u_\alpha(l, k)). \quad (5.6)$$

In dieser Formulierung gehen nur noch Differenzen von Auslenkungen ein, sodass große künstliche Auslenkungen aus der Gleichgewichtsposition durch die Differenzbildung $(u_\beta(l', k') - u_\alpha(l, k))$ nicht mehr mit den IFC-Matrizen multipliziert und anschließend summiert werden. Die Beschränkung auf Nachbarn bis zu einem gegebenen Grad lässt die potentielle Energie invariant unter Verschiebungen des gesamten Kristalls, sofern Gleichung 5.6 verwendet wird. Damit sind die beiden oben angesprochenen Probleme bei der Übertragung der in der Literatur angegebenen Gleichung 5.1 auf das hier in einer Molekulardynamik verwendete Potential behoben.

Im nächsten Schritt werden die DFT-Molekulardynamik und die Molekulardynamik mit dem IFC-Potential kombiniert. Die oberen Lagen einer sehr dicken Schicht sollen mit DFT auf der BO-Fläche beschrieben werden und die vielen Lagen darunter mit dem IFC-Potential. Um eine physikalisch sinnvolle Dynamik zu beschreiben soll die Gesamtenergie der kombinierten Dynamik erhalten bleiben.

Die im Folgenden präsentierte Methode berechnet die Kräfte und Energie einer sehr dicken Siliziumschicht, benötigt aber für die Berechnungen im DFT-Teil noch eine während der Simulation synchron mitgeführte kleine Schicht. Die kleine Schicht entsteht aus dem oberen, die Oberfläche beinhaltenden Teil der großen Schicht und der Terminierung an der Unterseite, indem die Terminierung um den Vektor \mathbf{H} nach oben verschoben wird. Bedingung für die Verschiebung ist, dass die oberen Siliziumatome der Terminierung mit Volumenatomen unterhalb der Oberfläche bestmöglich übereinstimmen:

$$\mathbf{H}(\mathbf{R}_{\text{int}}^b, \mathbf{R}_{\text{int}}^c, t) = \tilde{\mathbf{H}} \text{ mit } \tilde{\mathbf{H}} \text{ aus} \quad (5.7)$$

$$\min_{\tilde{\mathbf{H}}} \sum_{\nu=1}^4 \left| \mathbf{R}_\nu^b(t) - \mathbf{R}_\nu^c - \tilde{\mathbf{H}} \right|^2 \quad (5.8)$$

Diese Vorgehensweise und die Bezeichnungen der Koordinaten sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Für eine p(2x2)-rekonstruierte Oberfläche ergeben sich vier Atome an der Schnittstelle, die durch den Vektor \mathbf{H} bestmöglich in Deckung gebracht werden sollen.

Für die vollständige große Schicht können mit dem IFC-Potential die Kräfte auf alle Siliziumatome ¹ und die IFC-Gesamtenergie berechnet werden. Die Kräfte und Energien der

¹Die IFC-Rechnungen beinhalten nicht die terminierenden Wasserstoffatome der DFT-Schicht.

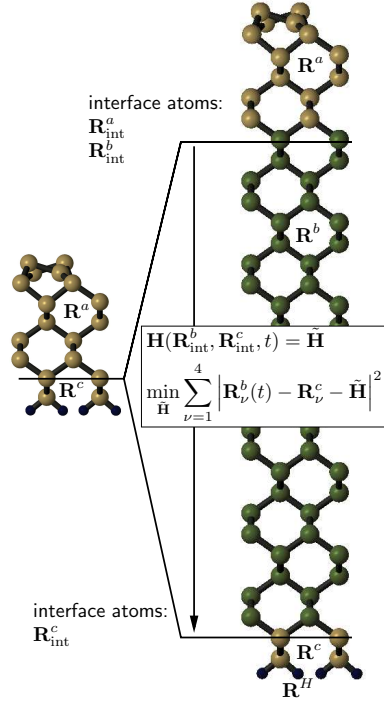


Abbildung 5.1: Atomarer Aufbau der QM/MM-Schicht. Zur Berechnung der großen Schicht wird das IFC-Potential verwendet, die daraus durch Entfernen der grünen Atome hervorgehende kleine Schicht wird sowohl in DFT als auch in IFC berechnet.

Atome der reduzierten Schicht werden sowohl quantenmechanisch in Dichtefunktionaltheorie als auch mit dem IFC-Potential berechnet. Durch Kombination der Beiträge der großen und kleinen Schicht lässt sich ein Gesamtausdruck für die potentielle Energie aufstellen:

$$E(\mathbf{R}^a, \mathbf{R}^b, \mathbf{R}^c, \mathbf{R}^H) = E_{\text{large}}^{\text{IFC}}(\mathbf{R}^a, \mathbf{R}^b, \mathbf{R}^c) - E_{\text{small}}^{\text{IFC}}(\mathbf{R}^a - \mathbf{H}(\mathbf{R}_{\text{int}}^b, \mathbf{R}_{\text{int}}^c), \mathbf{R}^c) + E_{\text{small}}^{\text{DFT}}(\mathbf{R}^a - \mathbf{H}(\mathbf{R}_{\text{int}}^b, \mathbf{R}_{\text{int}}^c), \mathbf{R}^c, \mathbf{R}^H). \quad (5.9)$$

Der Energieausdruck ist so konstruiert, dass sich für die große Schicht die Beiträge der IFC-Energien oben an der Schicht näherungsweise aufheben und der DFT-Teil die Energie beschreibt und darunter die IFC-Simulation der großen Schicht den Energiebeitrag liefert. So ist die große Schicht das System, das eigentlich simuliert wird und die kleine Schicht nur ein Hilfssystem, das nötig ist für die quantenmechanische Beschreibung der Oberfläche der großen Schicht. Die Zuordnung der Koordinaten ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Aus den Ableitungen des Potentials nach den Koordinaten ergeben sich die Kräfte auf die Atome in der kombinierten QM/MM-Dynamik:

$$\vec{F}_i^a = \vec{F}_i^{a,\text{DFT}} \quad (5.10)$$

$$\vec{F}_i^b = \vec{F}_{i,\text{large}}^{b,\text{IFC}} \quad (5.11)$$

für Atome, die genügend weit von der Schnittstelle entfernt liegen und

$$\vec{F}_i^a = \vec{F}_i^{a,\text{DFT}} + \left(\vec{F}_{i,\text{large}}^{a,\text{IFC}} - \vec{F}_{i,\text{small}}^{a,\text{IFC}} \right) \quad (5.12)$$

$$\vec{F}_i^b = \vec{F}_{i,\text{large}}^{b,\text{IFC}} - \frac{1}{N_{\text{int}}^b} \sum_{i=1}^{N^a} \left(\vec{F}_i^{a,\text{DFT}} - \vec{F}_{i,\text{small}}^{a,\text{IFC}} \right) \quad (5.13)$$

für die Atome in Umgebung der Schnittstelle. Die Atome an der Unterseite der Schicht sind fixiert:

$$\vec{F}_i^c := 0 \quad (5.14)$$

$$\vec{F}_i^H := 0. \quad (5.15)$$

Bei diesem kombinierten Verfahren sind zwei Lagenzahl-Konvergenzparameter zu beachten. Zum einen die Anzahl an DFT-Lagen und zum anderen die Gesamtdicke der Schicht. Die benötigte Gesamtdicke lässt sich leicht aus der Schallgeschwindigkeit im Siliziumvolumen abschätzen. Für die [001]-Richtung beträgt sie rund 10 nm/ps. Die im Folgenden verwendete rund 200 nm dicke Schicht lässt also nach einer Anregung an der Oberfläche 40 ps Simulationszeit übrig, bevor mit störenden Reflexionen von der Unterseite zu rechnen ist.

Schwieriger ist die Frage nach der Schichtdicke der DFT-Schicht. Sie muss mindestens so dick sein, dass die Schnittstellenatome über Wechselwirkung nächster Nachbarn nicht mehr mit den stark rekonstruierten Oberflächenatomen verbunden sind. Über diese qualitative Überlegung hinaus ist die Konvergenz numerisch zu prüfen. In Unterkapitel 5.3.2 werden Simulationen mit 8 und 12 Lagen an DFT-Atomen verglichen.

Des Weiteren ist die Konvergenz bezüglich der Reichweite des IFC-Potentials zu prüfen. Im Folgenden wird der Einfluss der Anzahl an wechselwirkenden Nachbarn auf die Phononen untersucht. Die Phononenbandstruktur ergibt sich aus den IFC-Matrizen [134]. Die Bewegungsgleichungen

$$m_k \ddot{u}_\alpha(l, k) + \sum_{l' k'} \sum_{\beta} \phi_{\alpha\beta}(l - l', k, k') u_\beta(l', k') = 0 \quad (5.16)$$

werden mit dem Ansatz

$$u_\alpha(l, k) = c_\alpha(k) \exp(-i\omega t) \exp(-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(l))) \quad (5.17)$$

transformiert

$$m_k \omega^2 c_\alpha(k) - \sum_{k'} \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(q, k, k') c_\beta(k') = 0 \quad (5.18)$$

mit

$$D_{\alpha\beta}(q, k, k') = \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta}(l - l', k, k') \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}(l'))) \quad (5.19)$$

$$= \sum_l \phi_{\alpha\beta}(l, k, k') \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(l)). \quad (5.20)$$

Für die drei kartesischen Raumrichtungen $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ und die beiden Siliziumatome $k, k' = 1, 2$ ergibt sich die 6×6 dynamische Matrix $D(q)$, deren Eigenwerte λ die Phononenfrequenzen $\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\lambda/m}$ als Funktion des Wellenvektors q liefert. Aus der Kristallstruktur und den Kraftkonstanten lässt sich $D(q)$ numerisch aufstellen, diagonalisieren und damit die Phononenbandstruktur ausrechnen.

5.2 Berechnung der interatomaren Kraftkonstanten

Zur Beschreibung eines Hybridverfahrens aus einer DFT-Elektronenstrukturmolekulardynamik und einer Molekulardynamik mit parametrisiertem Potential ist die Schnittstelle zwischen den unterschiedlich beschriebenen Teilen von essenzieller Bedeutung. Eine gute, reflexionsfreie Schnittstelle ergibt sich, wenn beide Verfahren für die Atome an der Schnittstelle für alle Auslenkungen die gleichen Kräfte liefern.

In harmonischer Näherung ist das gleich bedeutend mit der Forderung, dass beide Verfahren die gleiche Volumenphononenbandstruktur besitzen. Benötigt wird also ein Potential, das die gleiche Phononenbandstruktur liefert, wie die DFT-Phononenbandstruktur, die auch die experimentelle Phononenbandstruktur perfekt wiedergibt [88].

Aus der Zeit, als es noch nicht möglich war die Phononenbandstruktur ab-initio zu berechnen, existieren zahlreiche Ansätze empirische Potentiale zu generieren und mit möglichst wenigen Konstanten die experimentelle Phononenbandstruktur anzupassen [134–144]. Dabei hat sich immer wieder gezeigt, dass für eine optimale Anpassung wenige Parameter oder die alleinige Berücksichtigung naher Nachbarn für Silizium nicht genügt. Als Beispiel sei hier das Stillinger-Weber-Potential [145] erwähnt, das die Phononenbandstruktur nur qualitativ wiedergibt [146]. Für viele Anwendungen, die weit über lineare Auslenkungen hinaus gehen, hat sich das Stillinger-Weber-Potential hervorragend bewährt und wird derzeit durchaus für Hybridverfahren verwendet [130–133]. Der große Vorteil dieses Potentials ist, dass es sich sehr effizient berechnen lässt, nur Wechselwirkungen bis zu Nachbarn zweiten Grades enthält und seine Qualität auch über harmonische Auslenkungen bis hin zum Schmelzen des Kristalls behält. Das hier beschriebene Hybridverfahren lässt sich technisch mit dem vollen Stillinger-Weber-Potential genauso betreiben, wie mit dem IFC-Potential. Da das Stillinger-Weber-Potential nicht auf harmonische Auslenkungen beschränkt ist, kommt es leicht als erste Wahl in Betracht. Für harmonische Auslenkungen lässt sich das Stillinger-Weber-Potential durch das IFC-Potential darstellen, indem die Kraftkonstanten aus dem Stillinger-Weber-Potential abgeleitet werden. Zunächst wird daher das Stillinger-Weber-Potential als Kandidat für das Hybridverfahren untersucht.

5.2.1 Stillinger-Weber-Potential

Das Stillinger-Weber-Potential (SW) besteht aus zwei Potentialbeiträgen, dem Zweikörperpotential, das die Bindungslänge beeinflusst und dem Dreikörperpotential, das die Bindungswinkel beeinflusst:

$$v_{\text{SW}} = v_2 + v_3 \quad (5.21)$$

Die dort vorkommenden freien Parameter werden in der Originalarbeit [145] an die Gitterkonstante, die Kohäsionsenergie, die Diamantstruktur als energetisch günstigste Struktur bei niedrigen Drücken, den Schmelzpunkt und die Flüssigphase angepasst.

Das Zweikörperpotential ist durch

$$v_2(r_{ij}) = \varepsilon f_2(r_{ij}/\sigma) \quad (5.22)$$

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp\left(\frac{1}{r-a}\right), & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (5.23)$$

gegeben mit den freien Parametern ε , σ , A , B , p , q und a . Die Parameter ε und σ werden an die Kohäsionsenergie und Gitterkonstante angepasst und geben die Energieeinheit und die Längeneinheit für das SW-Potential. Die Parameter B und p beschreiben den repulsiven Term Br^{-p} , der für Abstände kleiner als die Bindungslänge dominiert. Der Parameter q beschreibt den für Abstände größer als die Bindungslänge attraktiven Beitrag $-r^{-q}$. Beide Terme werden, wenn die Bindungslänge r gegen a geht durch den Exponentialterm stetig abgeschaltet.

Das Dreikörperpotential ist für $r < a$ durch

$$v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \varepsilon f_3(\mathbf{r}_i/\sigma, \mathbf{r}_j/\sigma, \mathbf{r}_k/\sigma) \quad (5.24)$$

$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (5.25)$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij} - a} + \frac{\gamma}{r_{ik} - a}\right) \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3}\right)^2 \quad (5.26)$$

gegeben mit den zusätzlichen freien Parametern λ und γ . Für $r \geq a$ sei das Potential ebenfalls identisch null. Dieses Dreikörperpotential ist minimal und gleich null für die Tetraederwinkel der Diamantstruktur, da $\cos \theta_t = -1/3$ ist.

Dieses Potential liefert nur Beiträge zu den Kraftkonstanten der IFC-Matrizen zu Nachbarn erster und zweiter Ordnung, die durch zwei Parameter F und G mit

$$F = \frac{\varepsilon}{3\sigma^2} \frac{d^2 f_2}{dr^2} \Big|_{r=r_{\min}} \quad (5.27)$$

$$G = \frac{8\varepsilon\lambda}{27\sigma^2 r^2} \exp\left(\frac{2\gamma}{r-a}\right) \quad (5.28)$$

vollständig gegeben sind [146]. Damit ist für harmonische Auslenkungen das SW-Potential auf das IFC-Potential abgebildet und liefert in harmonischer Näherung ein Potential mit zwei Parametern. Die sich daraus ergebende Phononenbandstruktur im Vergleich zur DFT-Phononenbandstruktur ist in Abbildung 5.2 links gezeigt. Anhand dieser Abbildung wird schnell klar, dass das Stillinger-Weber-Potential mit Originalparametern keine gute Wahl für ein Hybridverfahren zur Beschreibung von harmonischen Schwingungen ist, weil die einzelnen Bänder zwar hauptsächlich durch einen Skalenfaktor, aber eben deutlich voneinander abweichen.

Werden die Parameter F und G aus Gleichung 5.28 so angepasst, dass sie exakt die beiden ab-initio Kraftkonstanten zu nächsten Nachbarn wiedergeben und werden die daraus resultierenden Kraftkonstanten zu Nachbarn zweiten Grades berechnet, so ergibt sich eine verbesserte Phononenbandstruktur. Diese ist in Abbildung 5.2 rechts gezeigt. Mit dieser

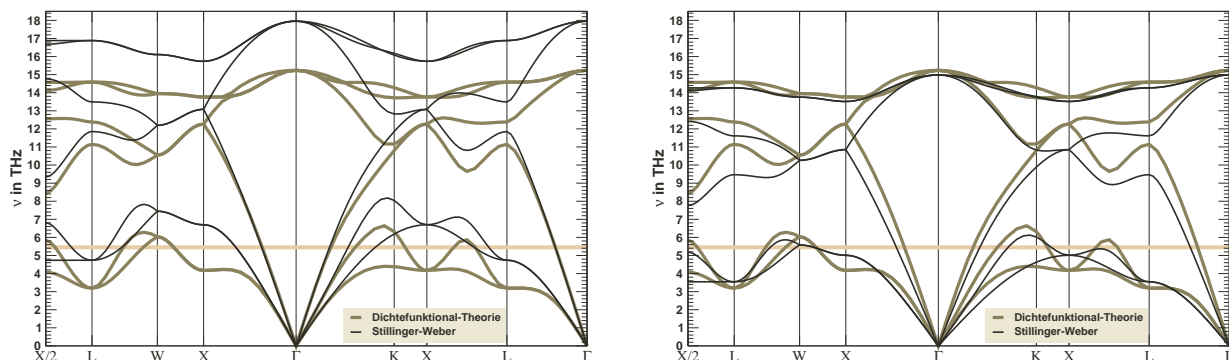


Abbildung 5.2: Phononenbandstruktur von Silizium berechnet mit dem SW-Potential und Originalparametern, aber angepasster Gitterkonstante (links) und mit an DFT-Kraftkonstanten von nächsten Nachbarn (ersten Grades) exakt angepassten Parametern (rechts). In den Grenzen des Stillinger-Weber-Potentials besteht im zweiten Fall für die Nachbarn vom zweiten Grad keine weitere Anpassungsfreiheit. Die Frequenz der Dimerverkipfungsschwingung ist mit einem horizontalen Balken hinterlegt. Die hochsymmetrischen Punkte der Brillouinzone sind in Abbildung 3.3 rechts definiert.

Anpassung wird eine breitere qualitative Übereinstimmung mit der DFT-Phononenbandstruktur erhalten. Einzelne Details der Bandstruktur haben sich jedoch auch verschlechtert, wie die Schallgeschwindigkeiten, die nun deutliche Abweichungen zeigen. Auch in anderen Bereichen bleiben quantitative Abweichungen, die je nach Fragestellung, die mit dem Hybridverfahren untersucht werden soll, Probleme bereiten (Näheres hierzu in Unterkapitel 5.3.3 und Abbildung 5.9).

Die Dimerwinkelschwingung der Si(001)-Oberfläche, deren Abklingen nach lokaler Anregung untersucht werden soll, liegt auf der BO-Fläche bei etwa 5,45 THz. Diese Frequenz ist in der Abbildung 5.2 als horizontaler Balken eingetragen und kann in der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenelementarzelle mit den dort auf die Ebene projizierten Bändern von Γ -X, X-W und X/2-L wechselwirken. Für diese Fragestellung werden große qualitative Unterschiede deutlich. So liegt die Frequenz für das SW-Potential mit angepassten Parametern außerhalb des X/2-L Bandes im Gegensatz zum entsprechenden DFT-Band. Für den X-W-Weg sind die Bandbreiten und Steigungen des Bandes bei den 5,45 THz völlig unterschiedlich, sodass größere quantitative Abweichungen für Wechselwirkungen in diesem Bereich zu erwarten sind. Das Stillinger-Weber-Potential ist demnach nicht geeignet die Phononenbandstruktur in der für diese Arbeit benötigten Qualität wiederzugeben und eignet sich damit nicht für das hier vorgeschlagene Hybridverfahren.

5.2.2 Ab-initio Kraftkonstanten

Eine sehr gute Alternative bieten ab-initio berechnete Kraftkonstanten. Diese lassen sich mit dem von Gonze und Lee angegebenen Verfahren aus der Dichtefunktionaltheorie berechnen [147]; implementiert ist dies in dem DFT-Paket `abinit` [148, 149]. Um eine optimale Anpassung an den DFT-Teil des Hybridverfahrens zu erhalten, werden die Kraftkonstan-

ten mit dem gleichen Pseudopotential, der gleichen oberen Grenzenergie der Entwicklung nach ebenen Wellen und der gleichen Gitterkonstante wie in der DFT-Schicht des Verfahrens berechnet. Zunächst wird die Konvergenz der Phononenbandstruktur bezüglich der Anzahl an Nachbarschalen betrachtet. Mit jeder Nachbarschale wird ein zusätzlicher Satz von Kraftkonstanten dem Potential hinzugefügt. In Abbildung 5.3 sind die Phononenbandstrukturen gezeigt, die sich durch sukzessives Hinzufügen der Kraftkonstanten nachfolgender Nachbarschalen ergeben. Nach Berücksichtigung der achten Nachbarschale ist die Bandstruktur gegen das DFT-Resultat konvergiert. Es fällt auf, dass sich die Übereinstimmung bei Erhöhung der Anzahl der berücksichtigten Schalen nicht kontinuierlich verbessert. Die Bandstruktur bei Betrachtung der Nachbarn bis einschließlich zur zweiten Schale ist qualitativ schon recht gut, zeigt aber noch große Abweichungen bei den Schallgeschwindigkeiten. Werden die Kraftkonstanten der dritten und vierten Schale hinzugefügt, so wird die Bandstruktur wieder schlechter, um dann mit den Kraftkonstanten bis zur fünften Schale deutlich besser als mit den Kraftkonstanten bis zur zweiten Schale zu werden. Werden alle Kraftkonstanten bis zur fünften Schale berücksichtigt, stimmen die Schallgeschwindigkeiten qualitativ mit dem DFT-Ergebnis überein. Ähnliches wiederholt sich bis zur achten Schale; das Hinzufügen der Kraftkonstanten der sechsten und siebten Schale führt zu einer geringeren Verschlechterung der Bandstruktur und das weitere Hinzufügen der Kraftkonstanten der achten Schale bringt eine sehr gute Übereinstimmung mit der DFT-Bandstruktur.

Dieses Verhalten ist leicht zu verstehen, wenn die einzelnen Einträge der IFC-Matrizen zu den unterschiedlichen Schalen betrachtet werden. Die betragsmäßige Größe der Kraftkonstanten in den Matrizen nimmt nicht monoton mit der Ordnung der Schale ab. Es befinden sich gerade auf den Schalen, mit denen sich die Bandstruktur wieder stark verbessert, Einträge die um eine Größenordnung größer sind als in den beiden Schalen zuvor. Eine sich kontinuierlich verbessernde Konvergenz würde vermutlich resultieren, wenn die einzelnen Einträge der betragsmäßigen Größe nach sortiert werden und dann sukzessive hinzugefügt werden. Diese Betrachtungsweise der Konvergenz liefert allerdings keine zusätzlichen Aspekte. In der Literatur wurde weitgehend über den Einfluss der verschiedenen Schalen diskutiert und nicht einzelner Kraftkonstanten und wegen der besseren Anschaulichkeit der Schalenabhängigkeit, wird im Folgenden diese Betrachtungsweise beibehalten. Es sei jedoch noch darauf hingewiesen, dass gerade die Wechselwirkung von zwei Atomen auf der ebenen Zickzack-Bindungsline für relativ große Kraftkonstanten sorgen, was beispielsweise für Atome der zweiten, fünften und achten Schale der Fall ist. Eine detaillierte Auflistung der Kraftkonstanten für die einzelnen Schalen und eine bildliche Darstellung der Atome auf den einzelnen Schalen ist in den Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 gegeben. Der bildlichen Darstellung kann eine wichtige Konvergenzbedingung bezüglich der Lagenanzahl des DFT-Teils entnommen werden. Die Simulation wird schlecht, wenn die Auslenkungen von Nachbaratomen jenseits der harmonischen Näherung liegen². Es ist also zu vermeiden, dass die Atome unmittelbar unter der Schnittstelle mit den Dimeratomen wechselwirken, da diese

²Ausgenommen solche Beiträge heben sich gerade durch die Differenzbildung der Gesamtenergie der großen und kleinen IFC-Schicht wieder weg.

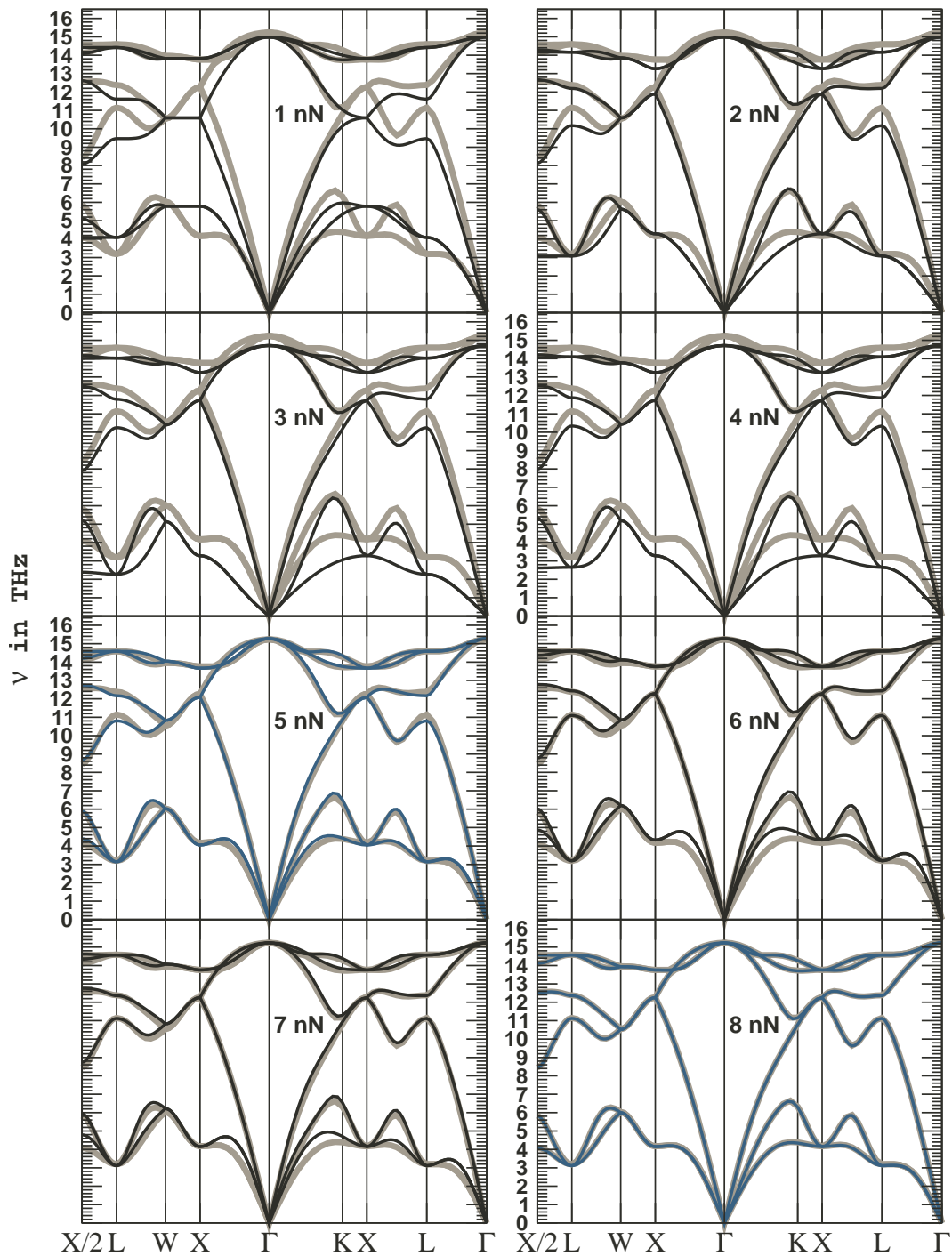


Abbildung 5.3: Ab-initio Phononenbandstruktur von Silizium unter Berücksichtigung unterschiedlich vieler nächsten Nachbarn (nN). Die DFT-Phononenbandstruktur ist jeweils grau hinterlegt. Die in den Simulationen dieser Arbeit verwendeten 5. Nachbar- und 8. Nachbarpotentiale sind dunkelblau markiert.

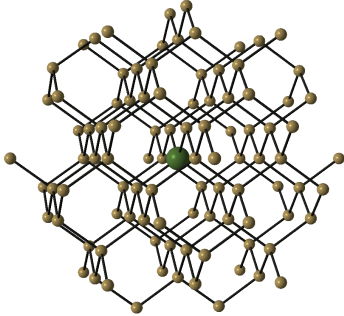
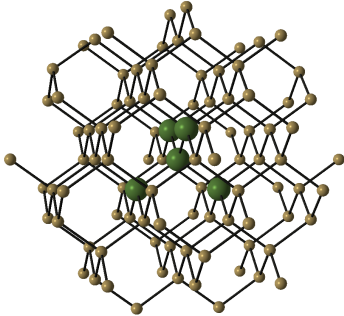
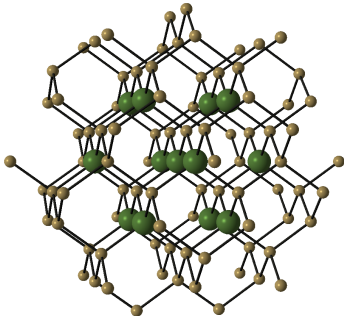
Grad	Kraftkonstanten in Hartree/Bohr	Atompos. in a	Abbildung
0	$- \begin{pmatrix} 0,13738 & 0,00000 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,13738 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,00000 & 0,13738 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	
1	$- \begin{pmatrix} -0,03319 & -0,02329 & -0,02329 \\ -0,02329 & -0,03319 & -0,02329 \\ -0,02329 & -0,02329 & -0,03319 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,25 \\ 0,25 \\ 0,25 \end{pmatrix}$	
2	$- \begin{pmatrix} -0,00216 & -0,00208 & 0,00106 \\ -0,00208 & -0,00216 & 0,00106 \\ -0,00106 & -0,00106 & 0,00439 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,5 \\ 0,5 \\ 0 \end{pmatrix}$	

Tabelle 5.1: Tabelle der Kraftkonstanten für Nachbarn der Ordnung null bis zwei. Dritt- bis achtnächste Nachbarn befinden sich in den beiden folgenden Tabellen (5.2,5.3). Es ist jeweils eine representative Matrix der Kraftkonstanten angegeben mit dem zugehörigen Atom. Alle anderen Atome und zugehörigen Kraftkonstanten mit dem gleichen Nachbarschaftsgrad bzw. der gleichen Entfernung folgen aus einfachen Symmetrietransformationen. In der Abbildung sind jeweils das Bezugsatom im Zentrum und die zu betrachtenden Nachbarn grün gefärbt.

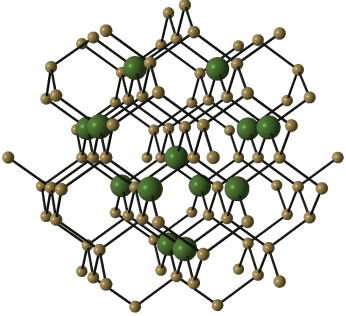
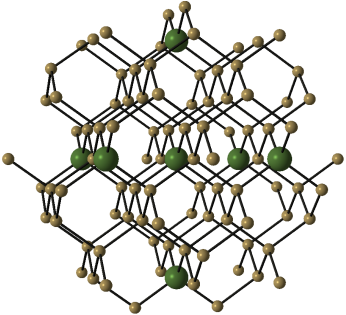
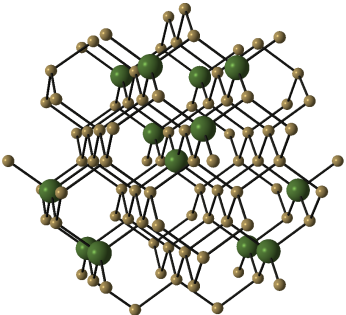
Grad	Kraftkonstanten in Hartree/Bohr	Atompos. in a	Abbildungung
3	$- \begin{pmatrix} 0,00053 & -0,00037 & 0,00034 \\ -0,00037 & 0,00053 & 0,00034 \\ 0,00034 & 0,00034 & 0,00014 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,25 \\ -0,25 \\ -0,75 \end{pmatrix}$	
4	$- \begin{pmatrix} -0,00022 & 0,00000 & 0,00000 \\ 0,00000 & -0,00022 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,00000 & -0,00012 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	
5	$- \begin{pmatrix} -0,00024 & -0,00026 & 0,00029 \\ -0,00026 & -0,00024 & 0,00029 \\ 0,00029 & 0,00029 & -0,00202 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,75 \\ 0,75 \\ 0,25 \end{pmatrix}$	

Tabelle 5.2: Fortsetzung von Tabelle 5.1

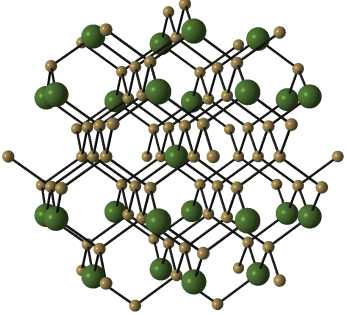
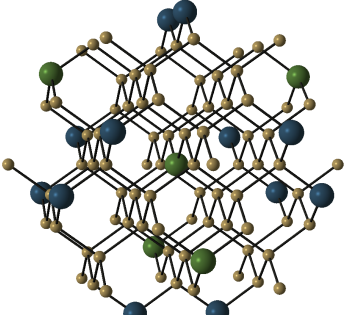
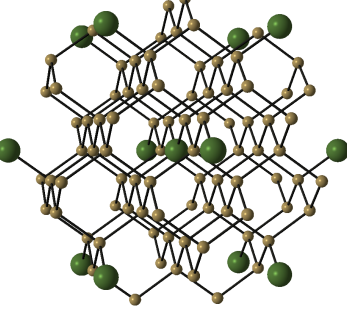
Grad	Kraftkonstanten in Hartree/Bohr	Atompos. in a	Abbildung
6	$- \begin{pmatrix} -0,00018 & 0,00030 & 0,00005 \\ 0,00030 & -0,00018 & 0,00005 \\ -0,00005 & -0,00005 & 0,00001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,5 \\ 0,5 \\ 1 \end{pmatrix}$	
7	$- \begin{pmatrix} 0,00018 & -0,00025 & 0,00025 \\ -0,00025 & 0,00018 & 0,00025 \\ 0,00025 & 0,00025 & 0,00018 \end{pmatrix}$ $- \begin{pmatrix} 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,75 \\ 0,75 \\ -0,75 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1,25 \\ 0,25 \\ 0,25 \end{pmatrix}$	
8	$- \begin{pmatrix} 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,00000 & 0,00096 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	

Tabelle 5.3: Fortsetzung von Tabelle 5.2. Die Nachbarn auf Schale sieben sind nicht alle symmetrieäquivalent. Die grün gefärbten Nachbarn gehören zur oberen und die blau gefärbten zur unteren Sorte von Matrizen. Die Kraftkonstanten die mit den blauen Atomen verbunden sind, tragen im Rahmen der Genauigkeit der berechneten Kraftkonstanten nicht zum Potential bei.

durch Rekonstruktion weit ausgelenkt sind. In geringerem Maß trifft dies auch noch für die Atome der zweiten Lage zu. Werden alle Nachbarn bis zur fünften Schale berücksichtigt, so befindet sich das am weitesten in $[001]$ -Richtung entfernte Atom in der vierten Schale in der vierten (001)-Lage. Eine Simulation mit mindestens 6 DFT-Lagen oberhalb der Schnittstelle ist in diesem Fall nötig, um eine Rückkopplung der Dimere und der zweiten Lage auf die ersten Atome unter der Schnittstellenebene zu vermeiden.

Eine Simulation mit berücksichtigten Nachbarn auf der siebten Schale enthält Atome, die mit der fünften (001)-Lage wechselwirken, gemessen von der Lage des Bezugsatoms. In diesem Fall ist es ratsam, mehr als sechs DFT-Lagen zu verwenden.

Für die folgende Analyse des Abklingverhaltens einer oberflächenlokalisierten Schwingung des Si(001)-Dimers werden im Wesentlichen Rechnungen mit 8 DFT-Lagen (6 Oberhalb der Schnittstelle) und Nachbarn bis zur fünften Schale im IFC-Teil, sowie 12 DFT-Lagen (10 oberhalb der Schnittstelle) mit Nachbarn entweder bis zur fünften oder bis zur achten Lage untersucht.

5.3 Konvergenz und Qualität des Hybridverfahrens für die Si(001)-Oberfläche

Im folgenden Abschnitt wird die Qualität des Hybridverfahrens untersucht. Der grundlegende Indikator für den richtigen Aufbau des Verfahrens und die korrekte Implementation ist der Energieerhalt im Gesamthybridsystem während der Simulation. Die richtige analytische Berechnung der Kräfte im IFC-Teil und die Konvergenz der Kräfte im DFT-Teil lassen sich ebenfalls anhand des Energieerhalts feststellen.

Hinzu kommt die Konvergenz des Systems bezüglich der Lagenzahl im DFT-Teil und Anzahl an Nachbarschalen im IFC-Teil. Die Konvergenz der Lagenzahl wird durch den Vergleich zweier Simulationen mit unterschiedlicher Dicke der DFT-Teilschicht untersucht. Die Anzahl an benötigten Nachbarwechselwirkungen kann schon aus dem vorangehenden Unterkapitel abgeschätzt werden; es werden Kraftkonstanten nötig sein die zu Nachbarn bis zum fünften oder achten Grad gehören.

5.3.1 Energieerhalt als zentrales Qualitätskriterium

Das hier vorgeschlagene Hybridverfahren ist so formuliert, dass die Gesamtenergie der Superzelle während der Simulation erhalten bleibt. Durch die numerischen Näherungen zur Berechnung der Zeitintegration der Bewegungsgleichungen und die durch Laufzeit beschränkte Konvergenz der Kräfte in der DFT-Grundzustandsiteration bleibt der Energieerhalt nur näherungsweise gültig. Die Schrittweite des Integrationsverfahrens ist ein Parameter, von dem der Energieerhalt und damit die Qualität des Verfahrens abhängt. Eine obere Abschätzung der benötigten Schrittweite ergibt sich aus der Phononenbandstruktur. Die schnellste atomare Siliziumschwingung liegt am Γ -Punkt bei rund 15 THz, entsprechend einer vollen Schwingung auf 66 fs. Die optimale Schrittweite wird deutlich darunter liegen und hängt vom Integrationsverfahren ab.

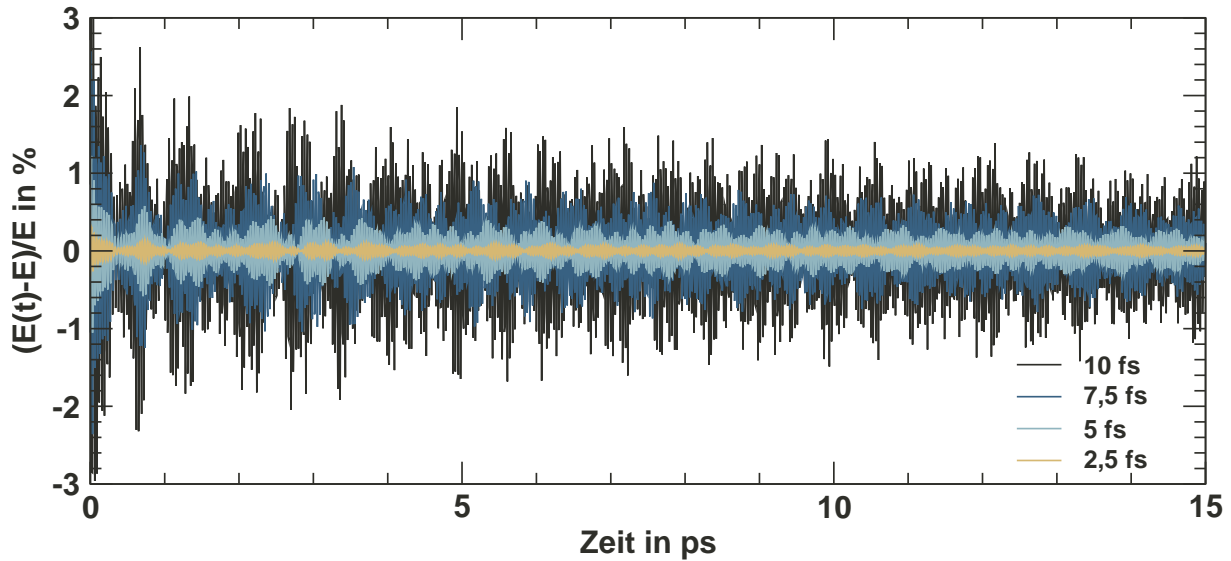


Abbildung 5.4: Gesamtenergie relativ zur deponierten Energie für 6400 Siliziumvolumenatome die alle mit dem IFC-Potential beschrieben werden. Gezeigt sind Gesamtenergieverläufe zu verschiedenen Schrittweiten eines Geschwindigkeitsverlet-Algorithmus.

In Abbildung 5.4 ist der Energieerhalt einer Simulation mit 6400 Siliziumatomen in Diamantstruktur unter Verwendung von unterschiedlichen Schrittweiten gezeigt. Alle Siliziumatome werden durch das IFC-Potential beschrieben und ein Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus [150, 151] zur Integration benutzt. Der Verlauf der Gesamtenergie ist relativ zur im System deponierten Energie zu betrachten. Die Anfangsgeschwindigkeiten wurden der Raumtemperatur entsprechend gewählt, die Anfangsauslenkungen auf null gesetzt³. Wie zu erwarten lässt sich der Energieerhalt durch Herabsetzen der Schrittweite systematisch verbessern. Damit verifizieren diese Simulationen weitgehend die Implementation des parametrisierten Potentials und die Berechnung der Kräfte. Unter Verwendung einer Schrittweite von 5 fs, wie für die folgenden Simulationen benutzt, sinkt der Fehler im IFC-Teil unter ein halbes Prozent. Ein langsamer systematischer Fehler tritt in der Gesamtenergie für eine Schicht, die nur aus Atomen mit IFC-Potential besteht, nicht auf. Für eine spezielle Frequenz ist in Abbildung 5.5 der Einfluss der Schrittweite auf die Frequenz verdeutlicht. Der Fehler in den Atompositionen, der durch den Verlet-Algorithmus verursacht wird, ist zwar lokal von vierter, aber global von zweiter Ordnung [152]. Für die Frequenz ist der globale Fehler ausschlaggebend. Mit einer Polynominterpolation vierter Ordnung lässt sich die Frequenz sinnvoll zur Schrittweite null extrapolieren und ein Fehler abschätzen. Für eine Schrittweite von 5 fs liegt der Fehler zum extrapolierten Wert bei einem viertel Prozent.

Die Genauigkeit der berechneten Kräfte hat einen großen Einfluss auf den Energieerhalt.

³Damit entspricht die Simulation etwa halber Raumtemperatur.

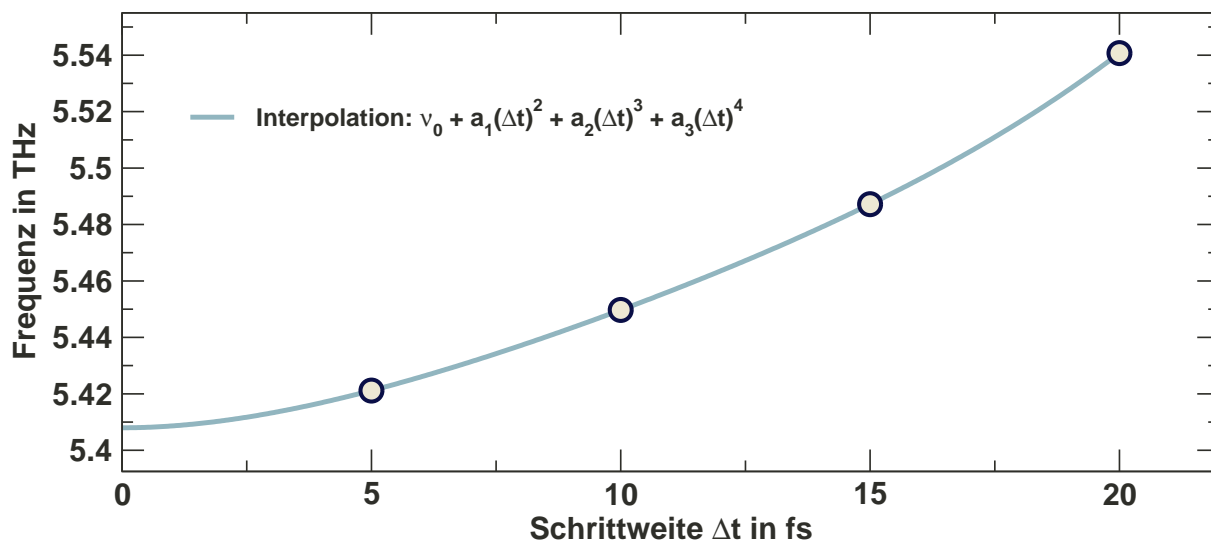


Abbildung 5.5: Fehler in der Frequenz der Dimerverkippungsschwingung durch die Schrittweite Δt der Verlet-Integration. Die Simulationen sind mit der Hybridmethode durchgeführt, bei 6(+2) Lagen DFT-Atomen und 1600 Lagen IFC-Atomen mit Wechselwirkungen bis zu Nachbarn der achten Schale. Der Verlet-Algorithmus hat einen globalen Fehler der $O(\Delta t^2)$ ist und hier für die geringen Abweichungen in der Frequenz verantwortlich ist.

Für die IFC-Kräfte sind keine Probleme zu erwarten, da sie sich direkt analytisch aus dem Potential angeben lassen. Für den DFT-Teil gilt dies nicht. Die Kräfte konvergieren mit der elektronischen Iteration und konvergieren deutlich langsamer als die Gesamtenergie, die im Gegensatz zu den Kräften von quadratischer Ordnung um das Minimum ist. Damit sind deutlich mehr elektronische Iterationen im DFT-Teil nötig, als es für die Berechnung von Energien notwendig wäre.

Als besonders problematisch für die folgende Klasse von Simulationen erweist sich die Tatsache, dass als Ausgangspunkt für die erste elektronische Iteration nach einem Verschieben der Atome die letzten Wellenfunktionen der vorherigen Atompositionen benutzt werden. Im Prinzip ist das ein guter Ausgangspunkt, weil bei nicht zu großer Schrittweite diese elektronische Konfiguration nahe des neu zu suchenden Minimums liegt. Praktisch hat sich gezeigt, dass hierdurch ein systematischer Fehler in den Kräften entsteht. Wird die elektronische Iteration abgebrochen, bevor die Kräfte vollständig konvergiert sind, sind auch die Elektronen noch nicht vollständig von ihrer alten Position zur neuen Konfiguration relaxiert; sie laufen den Atomen quasi hinterher. Dies führt zu einem Kraftanteil, der systematisch der Bewegung der Atome entgegengesetzt ist und damit artifiziell reibend wirkt. Um das Abklingverhalten einer Schwingung zu untersuchen, muss dieser Effekt vermieden werden, da er einen artifiziellen Beitrag zum Abklingen verursachen kann. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Gezeigt sind die Simulationen zu zwei unterschiedlichen Konvergenzkriterien der DFT-Kräfte. Für den Fall weniger elektronischer Iterationen zur Berechnung der Kräfte, sinkt die Gesamtenergie systematisch ab und die gezeigte

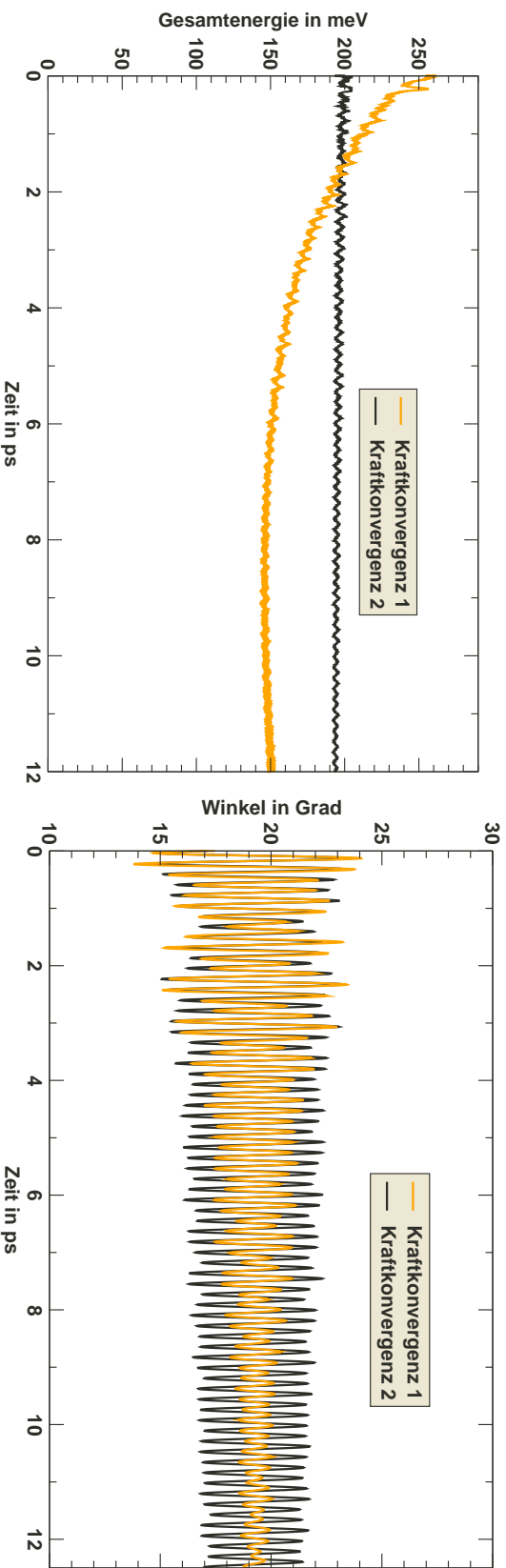


Abbildung 5.6: Simulation zweier DFT-SW-Hybridsimulationen zum Abklingverhalten der Si(001)-Dimerschwungung mit leicht unterschiedlichen Anfangsbedingungen. Der hier wesentliche Unterschied besteht im Abbruchkriterium für die elektronische Iteration zur Berechnung der Kräfte. Bei der ersten Rechnung bricht die Iteration ab, nachdem die Kräfte auf $5 \cdot 10^{-4}$ Hartree/Bohr konvergiert sind. Bei 5 fs ionischer Schrittweite werden hier im Schnitt 100 elektronische Schritte gemacht. Für die zweite Rechnung wurde das Kraftkonvergenzkriterium auf $1 \cdot 10^{-4}$ Hartree/Bohr herabgesetzt und gleichzeitig die maximale Anzahl an Schritten auf 200 begrenzt. Damit ergibt sich eine mittlere Anzahl von 180 elektronischen Schritten pro ionischem Schritt. Links ist die Gesamtenergie aufgetragen, die bei zu wenigen elektronischen Schritten abfällt, weil die Elektronendichte den Ionen systematisch hinterher läuft und einen reibenden Effekt auf die rechts gezeigte Dimerschwungung ausübt. Die hier gezeigte Dimerschwungung entspricht einer Simulation mit dem SW-Potential für die tieferen Lagen und gibt nicht das wahre Abklingverhalten wieder.

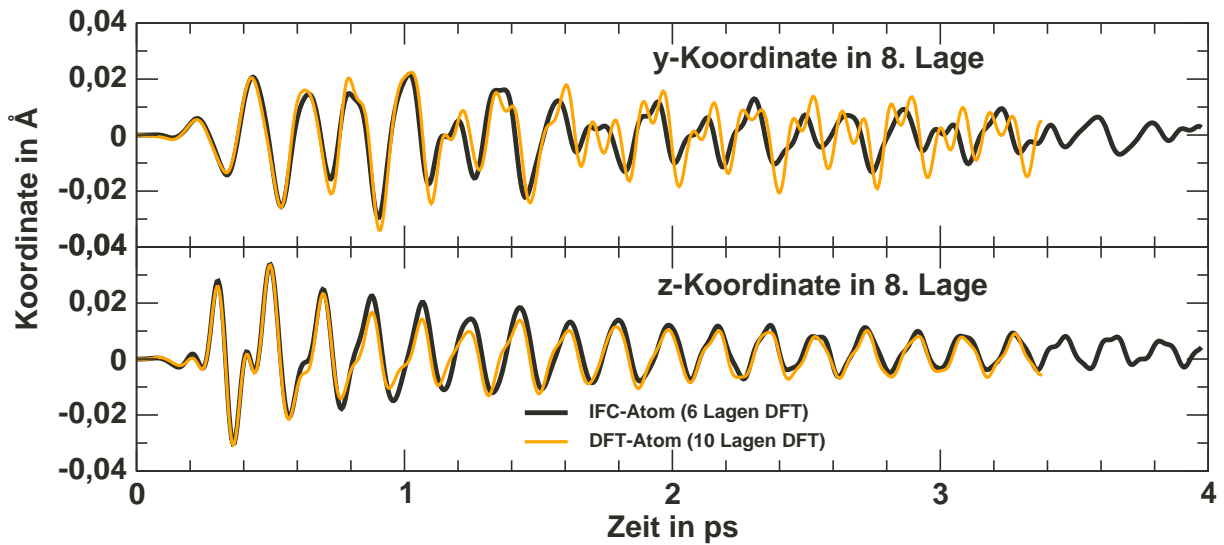


Abbildung 5.7: Relative Variation zweier Koordinaten in der 8. Lage. Es wurden zwei Simulationen durchgeführt: Eine beginnend mit 6 Lagen DFT-Atomen (schwarz) und die andere mit 10 Lagen DFT-Atomen (orange). In der achten Lage werden die Atome folglich einmal mit IFC beschrieben und das andere mal mit DFT.

Schwingung der Kerne fällt deutlich ab. Bei einer deutlichen Erhöhung der elektronischen Iterationsschritte verschwindet diese artifizielle Dämpfung.

Neben der rechenzeitintensiven Möglichkeit genügend viele elektronische Iterationsschritte zu machen, bietet sich die Möglichkeit die Wellenfunktionen von einer ionischen Konfiguration auf die nächste zu extrapolieren. Ein spezielles Extrapolationsverfahren für Wellenfunktionen wurde von Arias *et. al.* angegeben [61]. Damit sollte der systematische Fehler weitgehend in einen statistischen Fehler übergehen, der sich bei der Untersuchung des Abklingverhaltens als weniger deutlich störend erweist. Für einen Teil der folgenden Rechnungen ist das Verfahren in das `fhi96md`-Programm implementiert worden, um zu realisierbaren Rechenzeiten zu gelangen.

5.3.2 Konvergenz: Anzahl der quantenmechanischen Atomlagen

Zur Untersuchung der Konvergenz bezüglich der DFT-Lagenzahl werden zwei Simulationen miteinander verglichen. Eine mit 6 DFT-Lagen und eine mit 10 DFT-Lagen oberhalb der Schnittstelle. Dies entspricht 8 und 12 Atomlagen in der kleinen Schicht. In beiden Fällen hat die Hybridschicht 1608 Lagen. Das IFC-Potential ist nach Wechselwirkungen bis zu Atomen der fünften Schale entwickelt. Für beide Simulationen sind die Schichten in den elektronischen und ionischen Grundzustand relaxiert und starten mit den gleichen Anfangsgeschwindigkeiten der Dimeratome.

In einer vollständig konvergierten Situation würden sich die Atome in beiden Simulationen gleich bewegen. In Abbildung 5.7 sind die y - und z -Koordinate eines Atoms aus der

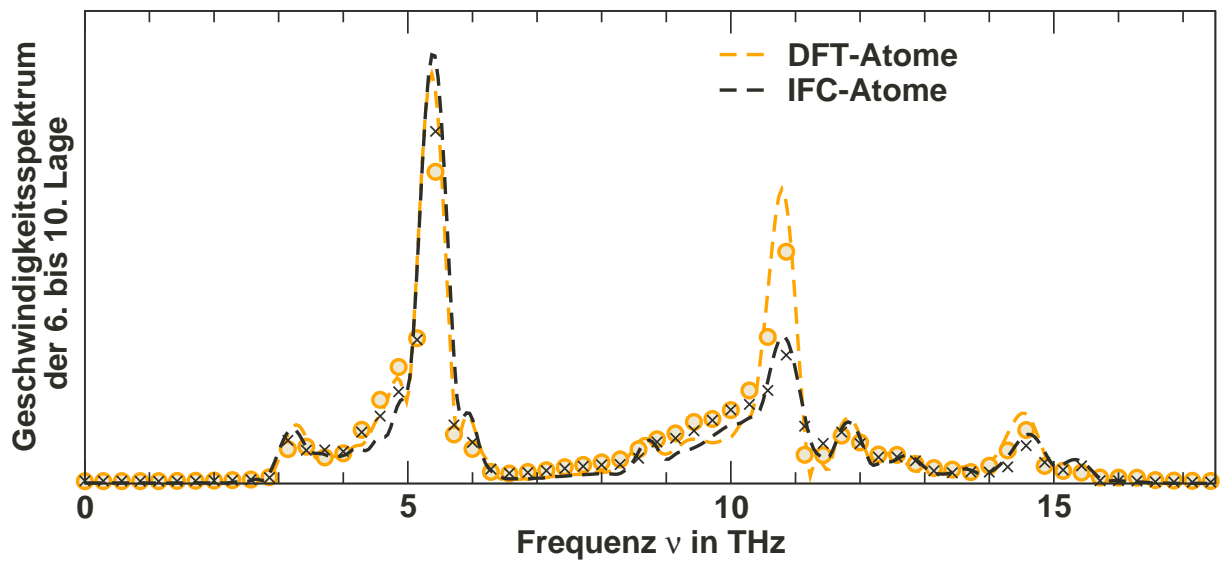


Abbildung 5.8: Vergleich der Geschwindigkeitsspektren aller Atome aus der 6. bis 10. Lage zweier Simulationen mit einmal 6 Lagen DFT-Atomen und das andere mal 10 Lagen DFT-Atomen. Die Kreise entsprechen der Fouriertransformation der Daten bis 3,5 ps. Die gestrichelten Linien entsprechen einer Fourierinterpolation durch Ergänzung des Signals mit Nullen im Zeitsignal. Zusätzlich wurde noch ein Welch-Fenster angewendet um Artefakte in der Interpolation zu unterdrücken.

achten Lage gezeigt. Diese Lage ist besonders interessant, weil sie in der Simulation mit 6 DFT-Lagen nur durch das IFC-Potential beschrieben wird und in der Simulation mit 10 DFT-Lagen hingegen noch voll quantenmechanisch beschrieben wird. Der Abbildung ist eine gute Übereinstimmung der Trajektorien zu entnehmen. Daraus ergeben sich zwei wichtige Ergebnisse: Zum einen der gute Grad der Konvergenz bezüglich der Anzahl der DFT-Lagen und zum anderen der Nachweis, dass die Schnittstelle nur sehr schwache Auswirkungen auf die Dynamik hat.

Die verbleibenden kleinen quantitativen Abweichungen der Trajektorien können unterschiedliche Ursachen haben. Nahe liegt natürlich eine verbleibende nicht vollständige Konvergenz der DFT-Lagenzahl, oder, gleich bedeutend damit, ein verbleibender Einfluss der Oberfläche auf die achte Lage. Als weitere Ursache kommen die sicherlich leicht unterschiedlichen Anfangsbedingungen durch die jeweilige Relaxation in den Grundzustand in Frage. Hiermit eng verknüpft ist dann ein zunehmendes Auseinanderlaufen der Trajektorien für längere Zeiten zu erwarten. Residuelle Reflexionen an der Schnittstelle können eine weitere Ursache sein. Hierzu lohnt es sich einen genaueren Blick auf die Trajektorien in der sechsten bis zehnten Lage zu werfen.

Die Abbildung 5.8 zeigt das Gesamtgeschwindigkeitsspektrum dieser Lagen für die beiden Simulationen. Neben der allgemein guten Übereinstimmung ist eine deutliche Abweichung bei 10,8 THz zu erkennen. Dieser Mode ist im DFT-Bereich stärker angeregt als im vergleichbaren IFC-Bereich. Möglicherweise gibt es bei dieser Frequenz leichte Reflexionen an

der Schnittstelle, die sich auf diese Weise bemerkbar machen. Konsistent zu dieser Überlegung ist das Auftreten geringer, aber qualitativer Abweichungen am L- und am W-Punkt beim Vergleich der DFT-Phononenbandstruktur mit der Bandstruktur aus Nachbarwechselwirkungen bis zum fünften Grad (Abbildung 5.10).

Im für die Dimerverkippungsschwingung wichtigen Bereich zwischen drei und sechs Terahertz ist jedoch eine ausgezeichnete Übereinstimmung im Geschwindigkeitsspektrum zu finden und damit eine konvergierte Beschreibung des Dimerwinkelverhaltens zu erwarten.

5.3.3 Qualität unterschiedlicher Sätze von Kraftkonstanten

Die zentrale Bedeutung der richtigen Beschreibung der Phononenbandstruktur im „klassischen“ Teil des Hybridverfahrens soll in diesem Unterkapitel nochmals durch den Vergleich unterschiedlicher Sätze von Kraftkonstanten hervorgehoben werden. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf dem Bereich um fünf Terahertz, entsprechend der Frequenz der Dimerwinkelschwingung im quantenmechanischen Teil des Hybridverfahrens.

Die Abbildung 5.9 zeigt Dimerverkippungsschwingungen für unterschiedliche Parametrisierungen des Siliziumpotentials. Zum Vergleich stehen das Stillinger-Weber-Potential mit original Parametern und mit angepassten Parametern wie in Unterkapitel 5.2.1 beschrieben, sowie das IFC-Potential mit Entwicklungen bis zu Nachbarn der dritten, fünften und achten Schale bereit. Links ist der Verlauf der Dimerwinkelschwingung gezeigt und rechts die Volumenphononenbandstruktur im Frequenzbereich dieser Schwingung. Blau hinterlegt sind die Bereiche, die zur projizierten Volumenbandstruktur der Oberfläche beitragen: Am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenbrillouinzone finden sich neben dem Γ -Punkt der Volumenbrillouinzone die rückgefalteten Punkte X und der hier mit $X/2$ bezeichnete Punkt, der sich auf halbem Weg entlang Σ von Γ (über K) nach X befindet (Abbildung 3.3). Durch die Projektion auf die Oberflächenbrillouinzone befinden sich die Bänder Γ - X , X - W und $X/2$ - L am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenbrillouinzone und können mit Oberflächenschwingungen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt wechselwirken.

Es fällt auf, dass das Abklingverhalten der Dimerschwingung korreliert ist mit der Lage des (projizierten) X - W -Bandes. Liegt die Dimerfrequenz innerhalb, ist eine Wechselwirkung mit den Volumenphononen möglich und die Oberflächenschwingung ist eine Oberflächenresonanz. Damit wird die Energie ins Volumen getragen und die Schwingung klingt ab. Liegt das Band abseits der Dimerfrequenz verändert sich das Abklingverhalten deutlich zu größeren Zeiten hin und das Abklingverhalten wird durch die Wechselwirkungen mit anderen (projizierten) Bändern gegeben. Hier kann es aber große Abweichung im Abklingverhalten geben, da beispielsweise das auf die $p(2 \times 2)$ -projizierte Γ - X -Band in diesem Bereich eine viel geringere Zustandsdichte erzeugt als etwa das X - W -Band. In der Dimerschwingung macht sich das durch ein stark verringertes Abklingen bemerkbar. Darüber hinaus sind bei Abweichungen in der Bandstruktur Reflexionen an der Schnittstelle zu erwarten, die zu Interferenzerscheinungen führen, wie sie bei der Entwicklung des IFC-Potentials bis zu Nachbarn des dritten Grades auftauchen.

Wegen der Möglichkeit der systematischen Verbesserung wird das Potential am besten durch interatomare Kraftkonstanten beschrieben. Der Vergleich zeigt, dass mindestens die

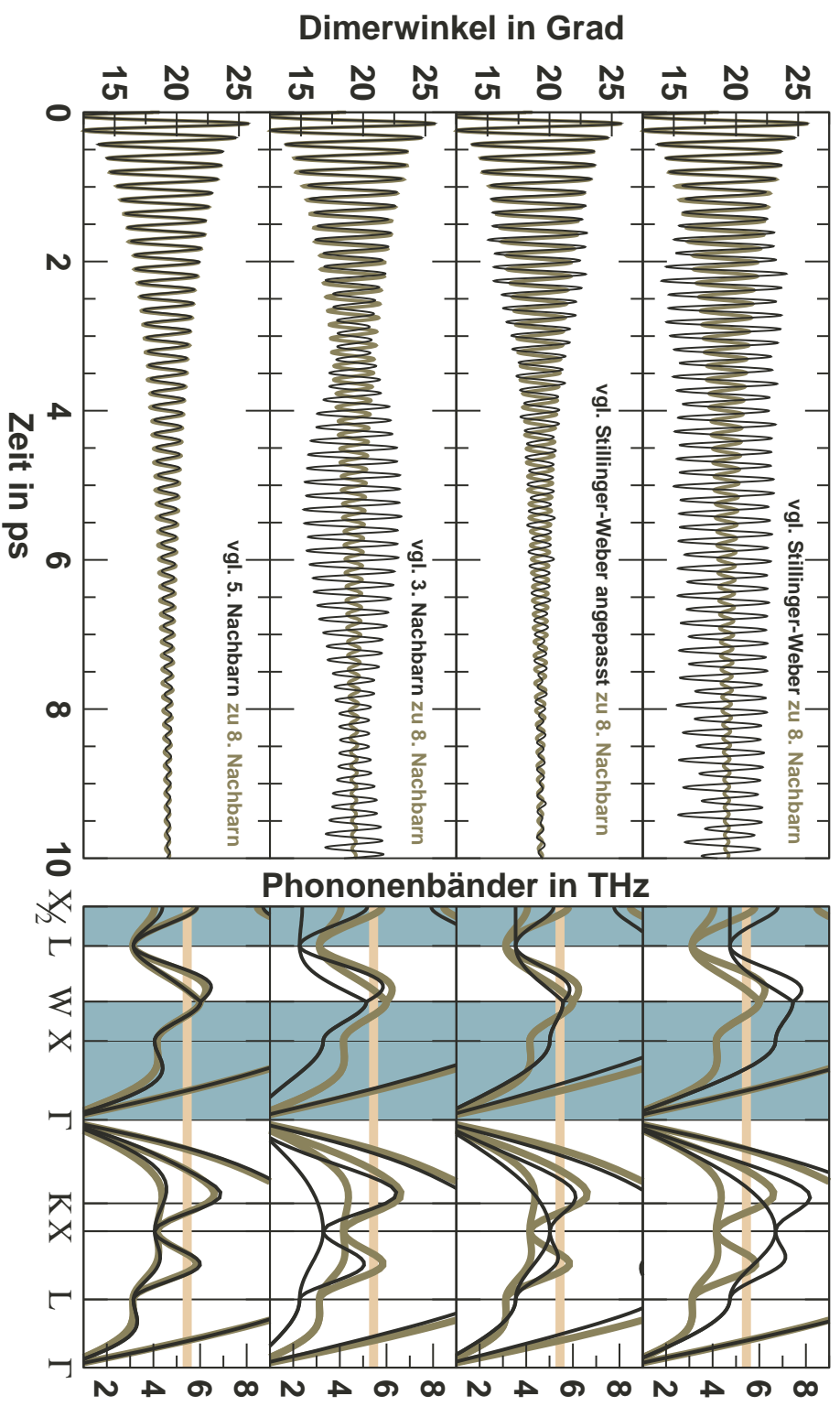


Abbildung 5.9: Simulationen mit verschiedenen Parametrisierungen des Si-Potentials. Links befindet sich der Verlauf der Dimerverkipfungsschwingung, rechts die zugehörige Phononenbandstruktur im relevanten Frequenzbereich. Der horizontale Balken markiert die Frequenz der Schwingung, die unter Berücksichtigung der Nachbarn vom fünften Grad berechnet ist. Blau hinterlegt sind die Ausschnitte, die zur projizierten Phononenbandstruktur am Gammapunkt der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenelementarzelle beitragen.

Berücksichtigung der Nachbarn bis zur fünften Schale nötig ist. Deswegen sind in Abbildung 5.10 nochmal die Phononenbandstruktur für Parameter bis zur fünften und achten Schale untereinander und mit vollständiger DFT direkt verglichen. Im Rahmen der Darstellung stimmt die Phononendispersion bei Berücksichtigung der Nachbarn bis zur achten Schale mit der DFT-Dispersion überein. Die Dispersion, die sich bei Beschränkung bis zur fünften Schale ergibt, ist ebenfalls sehr gut. Bemerkenswert ist jedoch, dass das in der Literatur viel diskutierte Abflachen auf den Wegen Γ -X und Γ -K noch nicht vollständig wiedergegeben wird und erst durch Berücksichtigung aller Nachbarn bis zur achten Schale richtig beschrieben wird. Für das zeitliche Verhalten der Dimerschwingung hat aber die Abbildung 5.9 gezeigt, dass Kraftkonstanten der Nachbarn bis zur fünften Schale für eine quantitativ richtige Beschreibung genügen. Im Bereich von fünf Terahertz ist die Phononenbandstruktur im Bereich der oben angegebenen relevanten Bänder mit Kraftkonstanten bis zur fünften Nachbarschale vergleichbar gut wie die DFT-Phononenbandstruktur.

5.4 Abklingen der Dimerwinkelschwingung

Mit dem bisher charakterisierten neuen ab-initio Hybridverfahren aus Dichtefunktionaltheorie zur vollständigen elektronischen Beschreibung der Oberfläche und dem mit interatomaren Kraftkonstanten parametrisierten Potential für Siliziumatome im Volumen wird nun die Dynamik einer anfänglich oberflächenlokalisierten Schwingung untersucht. Im Fokus der Analyse liegt das Abklingverhalten der Dimerverkippungsschwingung. Diese sollte experimentell am besten zugänglich sein, weil sie die größten Auslenkungen liefert. In der Vergangenheit, während der langen Diskussion um den Grundzustand der Si(001)-Oberfläche, wurde die Verkippung sehr ausführlich sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Somit sind viele, wenn auch zunächst nicht zeitaufgelöste, Methoden entwickelt worden, um Informationen über die Verkippung zu erhalten.

Die folgenden Simulationen sind mit einem Energieabschneideradius von 10 Rydberg und 4 speziellen k -Punkten durchgeführt. Austausch und Korrelation sind durch die LDA genähert. Die kleine Schicht besteht aus 8 Lagen, die oben eine p(2x2)-Rekonstruktion zeigt und unten mit Wasserstoffatomen abgesättigt ist. Die ersten 6 Lagen der kleinen Schicht bilden die Oberseite der Hybridschicht. Die darunter folgenden Atome werden durch das IFC-Potential beschrieben, welches alle Wechselwirkungen bis zu Atomen auf der fünften Schale enthält.

Erhalten die Dimeratome eine Anfangsauslenkung oder, wie hier geschehen, eine Anfangsgeschwindigkeit, so lässt sich die nachfolgende Dynamik in vielerlei Hinsicht analysieren. Die Anfangsgeschwindigkeiten sind in etwa der Bewegung der folgenden Dimerverkippungsschwingung angepasst und deponieren 0,2 eV im System. Sie sind für eines der beiden Dimer in Abbildung 5.13 dargestellt. Das zweite Dimer der p(2x2)-Zelle hat unter Berücksichtigung der umgekehrten Verkippung dieselben Anfangsgeschwindigkeiten. Die folgenden Amplituden der Dimerwinkelschwingung und der Dimerbindungs längenschwingung entsprechen bei den gewählten Anfangsgeschwindigkeiten etwa den Amplituden, die in

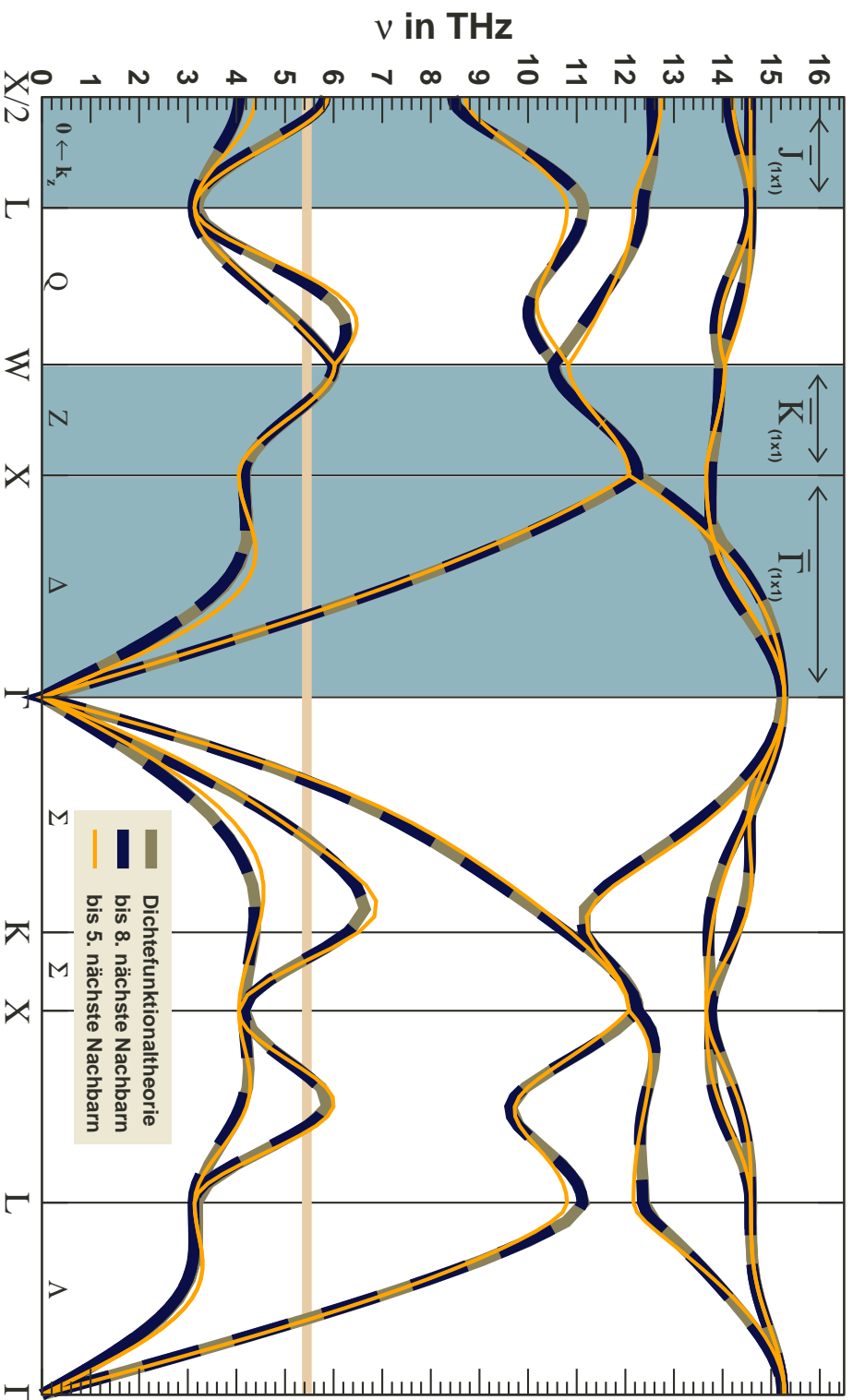


Abbildung 5.10: Ab-initio Phononenbandstruktur von Silizium unter Berücksichtigung von Nachbarn bis zur fünften und bis zur achten Schale. Die DFT-Phononenbandstruktur ist grau hinterlegt und die Lage der Dimerwinkelschwingungsfrequenz ist als horizontaler Balken eingetragen. Blau hinterlegt sind die Bereiche, die die projizierte Phononenbandstruktur am Gamma-punkt der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenelementarzelle ergeben.

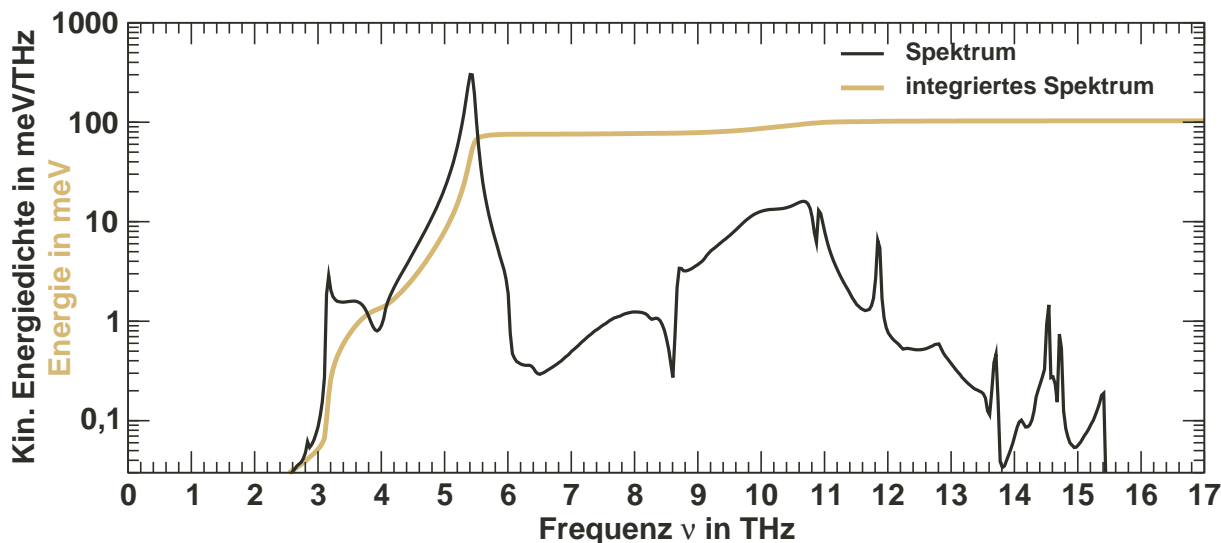


Abbildung 5.11: Die hier gezeigte Frequenzverteilung der logarithmisch aufgetragenen kinetischen Energie ergibt sich aus der Fouriertransformierten der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion. Deren Integral ergibt die mittlere kinetische Energie im System. Die im System zur Anfangszeit rein kinetisch deponierte Gesamtenergie beträgt 200 meV. Die Dimerwinkelschwingung hat eine Frequenz von 5,43 THz und liefert den Hauptbeitrag zur Energie.

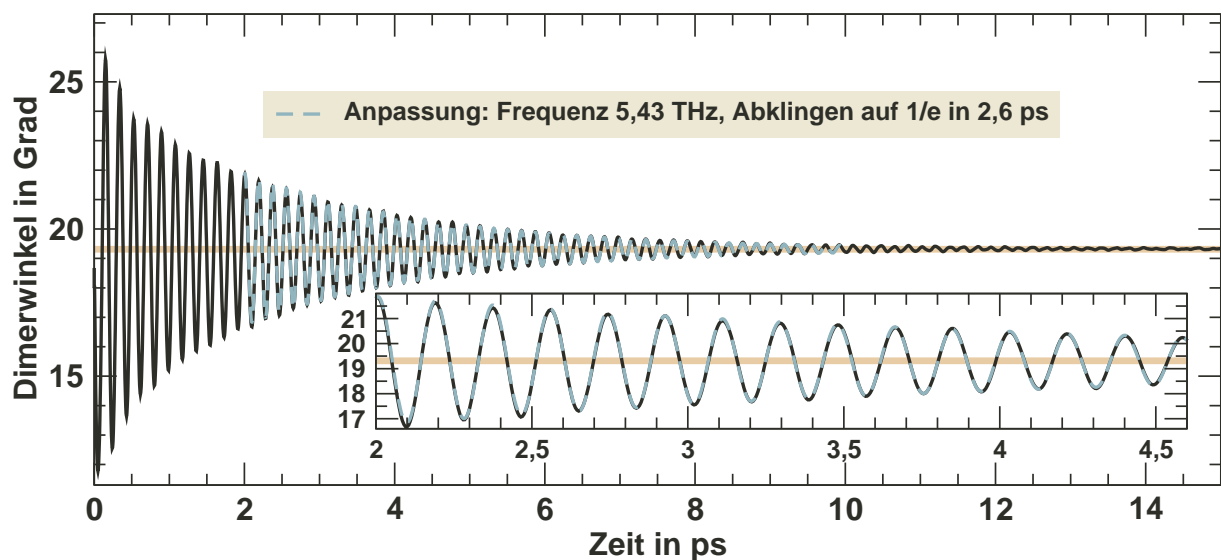


Abbildung 5.12: Verlauf des Dimerverkippungswinkels. Nach Berücksichtigung einer Einschwingzeit wurde zwischen zwei und zehn Pikosekunden eine exponentiell abklingende Sinusfunktion angepasst: $y = a_0 \exp(-t/a_1) \sin(2\pi a_2 t + a_3) + a_4$. Es ergibt sich eine Abklingzeit a_1 von 2,6 ps und eine Frequenz a_2 von 5,43 THz. Der Gleichgewichtswinkel a_4 liegt bei 19,3 Grad.

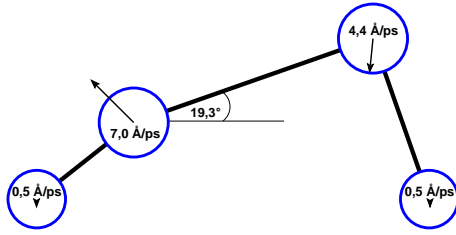


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung der Geschwindigkeiten der Dimeratome und Atome der zweiten Lage zum Beginn der Simulation.

der TDDFT-Molekulardynamik nach dem Laserpuls beobachtet werden.⁴ Wie das Schwingungsspektrum der Simulation aussieht, lässt sich mithilfe der Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeiten studieren. Hierzu wird die Autokorrelationsfunktion g_j der Geschwindigkeit v_j eines jeden Teilchenfreiheitsgrades $j = 1, 2, \dots, 3N$ der Superzelle berechnet

$$g_j(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T v_j(t') v_j(t' + \tau) dt' \quad (5.29)$$

$$g_j(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} g_j(\tau) e^{-2\pi i \nu \tau} d\tau = \frac{1}{T} |v_j(\nu)|^2$$

Dabei ist

$$v(\nu) = \int_0^T v(t) e^{-2\pi i \nu t} dt \quad (5.30)$$

die Fouriertransformierte der Geschwindigkeit, deren Zeitverlauf nur für die Simulationszeit $0-T$ zur Verfügung steht. Daraus lässt sich die spektrale Dichte der kinetischen Energie

$$\epsilon_{\text{kin}}(\nu > 0) = \frac{M_{Si}}{2} \sum_j (g_j(\nu) + g_j(-\nu)) . \quad (5.31)$$

berechnen, die integriert die mittlere kinetische Energie des Systems liefert. Der Abbildung 5.11 lässt sich entsprechend den im System am Anfang deponierten $0,2$ eV eine mittlere kinetische Energie von etwa $0,1$ eV entnehmen, die überwiegend im Schwingungsbereich von $4,2 - 5,5$ THz deponiert ist.

Das dieser Frequenzbereich die Dimerverkippungsschwingung enthält ist der Abbildung 5.12 zu entnehmen, die den Dimerwinkel als Funktion der Zeit zeigt. Die Schwingung lässt sich sehr gut mit einer einzigen exponentiell abklingenden Sinusfunktion anpassen. Dabei ist eine Einschwingzeit von zwei Pikosekunden berücksichtigt, die nicht in die Anpassung eingeht. Der Bereich jenseits von 10 ps bleibt ebenfalls unberücksichtigt, da die Schwingung dort schon verschwindend klein ist. Die beste Anpassung ergibt sich mit einer Abklingkonstanten (auf $1/e$) von $2,6$ ps und einer Frequenz ν von $5,43$ THz (entsprechend $\omega = 34,1$

⁴Werden Auslenkungen und Geschwindigkeiten aus der TDDFT-Simulation als Anfangsbedingung benutzt, induziert man eine zusätzliche Dynamik, da das System plötzlich von einem elektronisch angeregten Zustand auf die BO-Fläche versetzt wird.

THz und $E = 22,5$ meV). Als Ursache für das Abklingen der Schwingung an der Oberfläche liegt ein Transport der Energie in den Kristall nahe. Bei 5,43 THz am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenbrillouinzone liegen verschiedene projizierte Volumenphononenbänder, sodass eine Oberflächenresonanz entstehen kann. Das Abklingen ist in diesem Fall als harmonischer Effekt zu verstehen.

Abbildung 5.14 zeigt die kinetische Energie der Atome, sowohl zeit- als auch lagenaufgelöst. Es ist deutlich zu sehen, wie die Energie in den Kristall transportiert wird. Der schnellste, in dieser Simulation relativ schwach ausgeprägte, Energietransport, der durch die unterste flachste Energiegerade gegeben ist, geht mit Siliziumschallgeschwindigkeit in [001]-Richtung (10 nm/ps). Der stärkste Energiestrom breitet sich mit einer Geschwindigkeit von 3,5 nm/ps aus. Diese Geschwindigkeit ist konsistent mit den Gruppengeschwindigkeiten der Volumenphononen beim Schnitt der Frequenz der Dimerwinkelschwingung mit den projizierten Volumenbändern. Für das X-W-Band liegt die Geschwindigkeit bei 2,97 nm/ps und für das X/2-L-Band liegt sie bei 3,5 nm/ps. Die maximalen Gruppengeschwindigkeiten der beiden Bänder liegen bei 3,3 und 4,4 nm/ps. Da der Großteil der Energie mit einer Geschwindigkeit von 3,5 nm/ps durch die Schicht läuft, die oberhalb der Gruppengeschwindigkeiten des X-W-Bandes liegt, ist eine stärkere Kopplung der Oberflächenschwingung mit den Volumenphononen des X/2-L-Band zu erwarten.

Ursache für das Abklingen der Oberflächenschwingung ist folglich der Energietransport in das Volumen. Richtet man das Augenmerk nochmal für einen Moment auf den Bereich um die sechste und siebte Lage, wo sich die Schnittstelle zwischen DFT und IFC befindet, so lässt sich an dieser speziellen Stelle keine Unstetigkeit erkennen, wodurch diese Abbildung nochmal für die gute Qualität der Methode spricht.

Es bleibt die Frage, ob zugleich anharmonische Effekte zu beobachten sind, die, auf den DFT-Teil der Schicht eingeschränkt, mit der Methode durchaus beschrieben werden können. Um phononisch anharmonische Effekte kenntlich zu machen, wurde die spektrale kinetische Energiedichte durch eine gleitende Fensterfunktion F_T zeitlich aufgelöst. Die Entstehung oder Vernichtung von Phononen mit der Zeit würde sich in der spektralen zeitlichen Energiedichte durch eine Erhöhung oder Verringerung der Intensität bei einer bestimmten Frequenz bemerkbar machen. Es sind verschiedene Fensterfunktionen möglich [153]. Die nahe liegende Rechteckfunktion

$$F_T(t) = \begin{cases} 1 & : 0 \leq t < T \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (5.32)$$

erzeugt durch das abrupte Abschneiden an den Rändern starke Artefakte im Spektrum. Ein weiches Ausschneiden eines Intervalls aus dem Gesamtverlauf der Geschwindigkeit ergibt sich beispielsweise mit dem Welch-Fenster:

$$F_T(t) = \begin{cases} 1 - \left(\frac{2t-T}{T}\right)^2 & : 0 \leq t < T \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} . \quad (5.33)$$

Die Fensterfunktion hängt hier parametrisch von der Länge des gleitenden Intervalls T ab und die Artefakte im Spektrum nehmen zu je kleiner T gewählt wird. Mit der Fensterfunk-

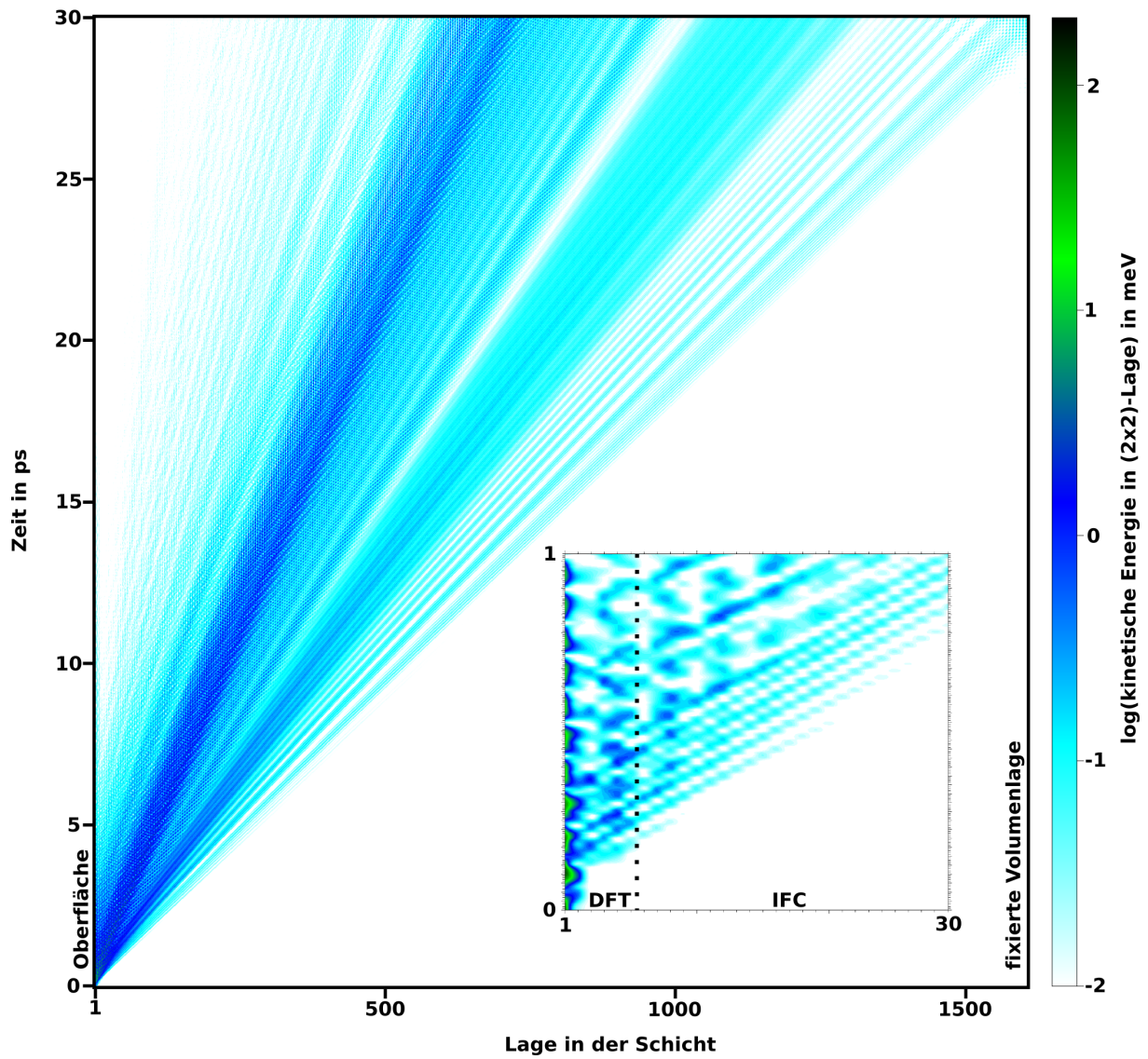


Abbildung 5.14: Kontourplot der logarithmierten kinetische Energie als Funktion der Lage und Zeit. Im Einsatz ist der Abschnitt bis zur 30. Lage und zur ersten Pikosekunde herausvergrößert. Der Übergang von DFT-Atomen zum IFC-Potential ist mit einer gestrichelten Linie markiert.

tion lässt sich die zeitabhängige, spektrale Dichte der kinetischen Energie definieren:

$$\epsilon_{T,\text{kin}}(\nu, t) = \frac{m}{T} \sum_j |v_j(\nu) \otimes F_T(\nu) e^{-2\pi i \nu t}|^2 \quad (5.34)$$

$$F_T(\nu) e^{-2\pi i \nu t} = \int_{-\infty}^{\infty} F_T(t' - t) e^{-2\pi i \nu t'} dt', \quad (5.35)$$

Die zeitlich und spektral aufgelöste kinetische Energiedichte ist der Abbildung 5.15 zu entnehmen. Die Amplitude der Energiedichte ist dort farblich codiert aufgetragen als Funktion der Frequenz und der Anfangszeit des oben angegebenen Zeitintervalls. Die Länge des Zeitintervalls beträgt zwei Pikosekunden. Da sich die Intensitäten im Laufe der Zeit zwischen den Frequenzen nicht verschieben, sondern für jede Frequenz zeitlich konstant sind, tragen anharmonische Effekte nicht zum Abklingen der Dimerwinkelschwingung bei. Somit versteht sich das Abklingverhalten alleine durch den Transport der Energie in das Volumen aufgrund der Dephasierung der aus Oberflächenresonanzen zusammengesetzten anfänglichen Lokalisierung an der Oberfläche.

Wird die Methode der gleitenden Fenster von allen Geschwindigkeiten auf die Geschwindigkeiten der Atome der ersten oberflächennahen Lagen eingeschränkt, so ergibt sich ein Überblick über die verschiedenen in der Simulation angeregten Oberflächenresonanzen und deren Abklingverhalten. In Abbildung 5.16 ist so ein Spektrum für die ersten drei Lagen an der Oberfläche aufgetragen. Neben der Dimerwinkelschwingung bei 5,43 THz⁵ sind noch weitere schwach angeregte Oberflächenfrequenzen zu erkennen. Betrachtet man die Dimerlänge als Funktion der Zeit und dessen Fouriertransformierte in Abbildung 5.17, so lassen sich diese Oberflächenfrequenzen der Dimerlängenschwingung zuordnen.

5.5 Elektronische Anregung der Si(001)-Oberfläche

Bisher wurde das neue Hybridverfahren vorgestellt und auf die Dynamik der Si(001)-Oberfläche auf der Born-Oppenheimer-Fläche des Grundzustands angewendet, um grundsätzliche Informationen über das Abklingverhalten von oberflächenlokalisierten Schwingungen zu erhalten. Dieses Kapitel zeigt, wie sich das Verfahren benutzen lässt, um Informationen über die Dynamik elektronisch angeregter Systeme zu bekommen. Obwohl schon einige Rechnungen präsentiert werden können, hat dieses Kapitel vor allem einen Ausblickcharakter auf die Möglichkeiten zur systematischen Analyse elektronisch angeregter Systeme.

5.5.1 Potentialflächen der angeregten Si(001)-Oberfläche

Eine Alternative zur vollen elektronischen Beschreibung angeregter Systeme, bietet sich mit der Methode der Quasiferminiveaus [57]. Es werden zwei getrennte Fermi-niveaus eingeführt für Elektronen und Löcher. Die Niveaus werden festgelegt durch die Angabe der

⁵Die direkt links und rechts angrenzenden Nebenmaxima sind Artefakte der Fensterfunktion.

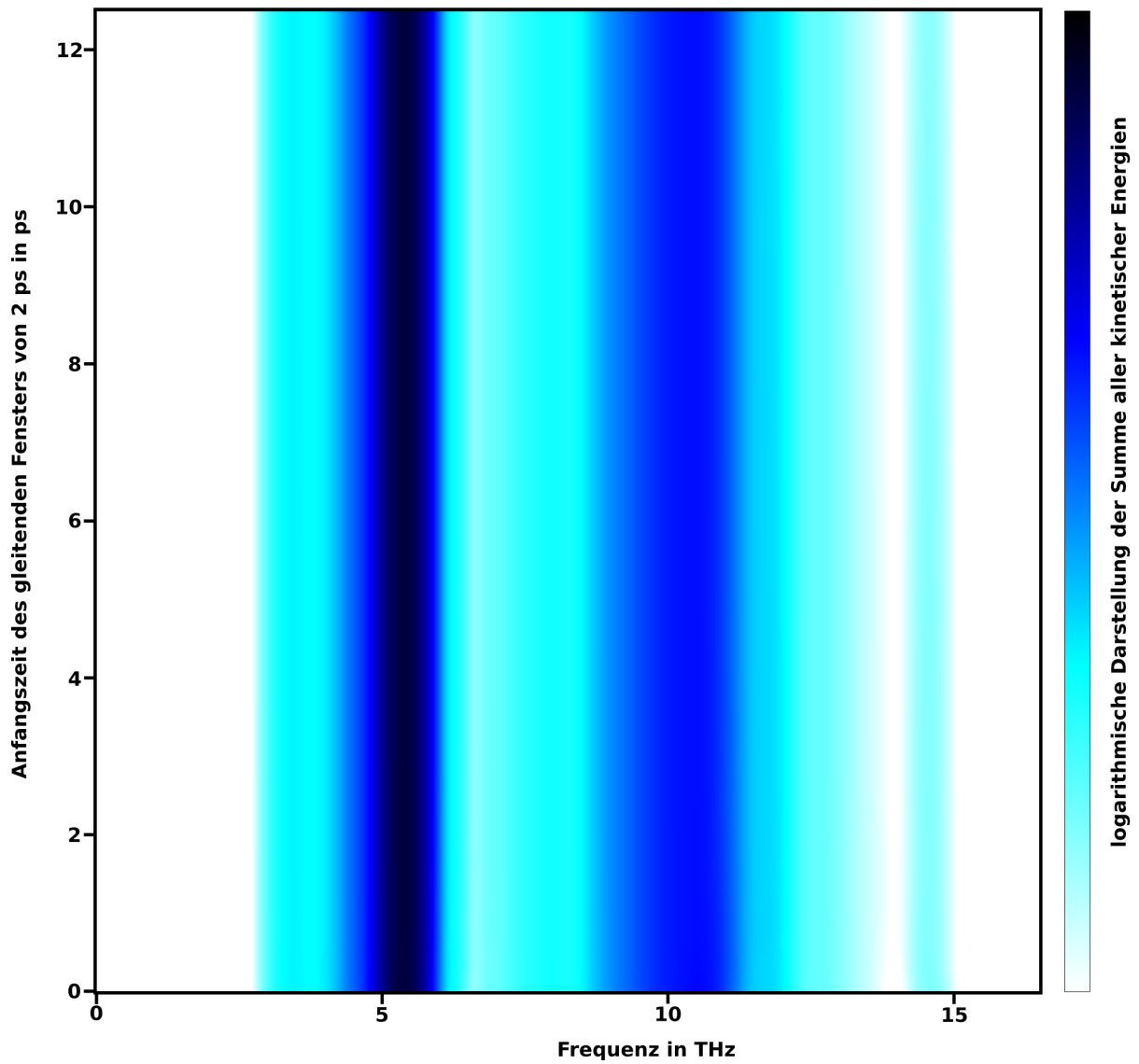


Abbildung 5.15: Kontourplot der logarithmierten und über alle Atome summierten kinetischen Energien zeit- und frequenz aufgelöst nach Formel 5.35 mit dem Welchfenster (Formel 5.33) zur Unterdrückung der Artefakte der Faltung der Fensterfunktion mit dem Frequenzspektrum.

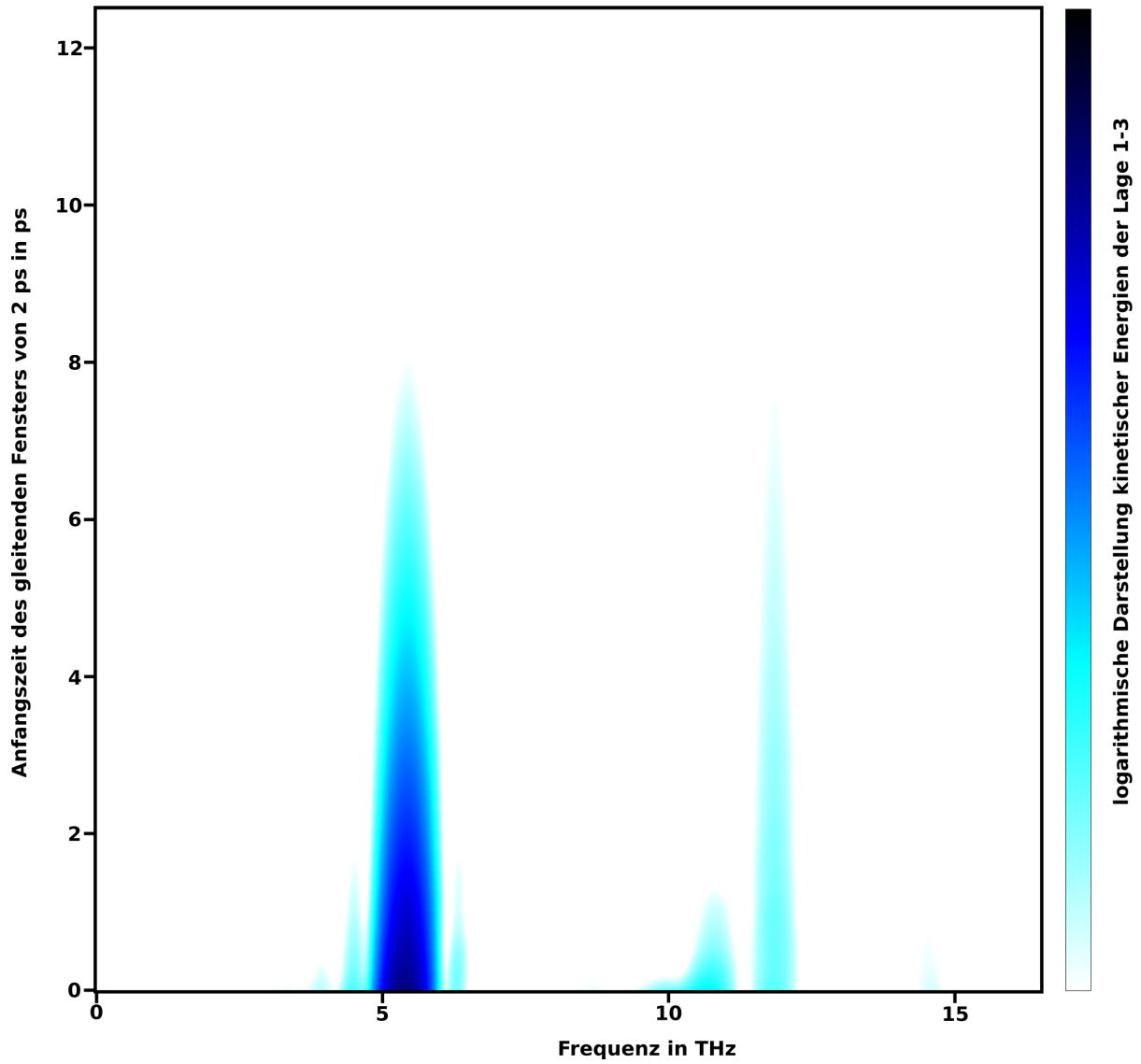


Abbildung 5.16: Kontourplot der logarithmierten und über die ersten drei Lagen summierten kinetischen Energien zeit- und frequenz aufgelöst nach Formel 5.35 mit dem Welchfenster (Formel 5.33) zur Unterdrückung der Artefakte der Faltung der Fensterfunktion mit dem Frequenzspektrum.

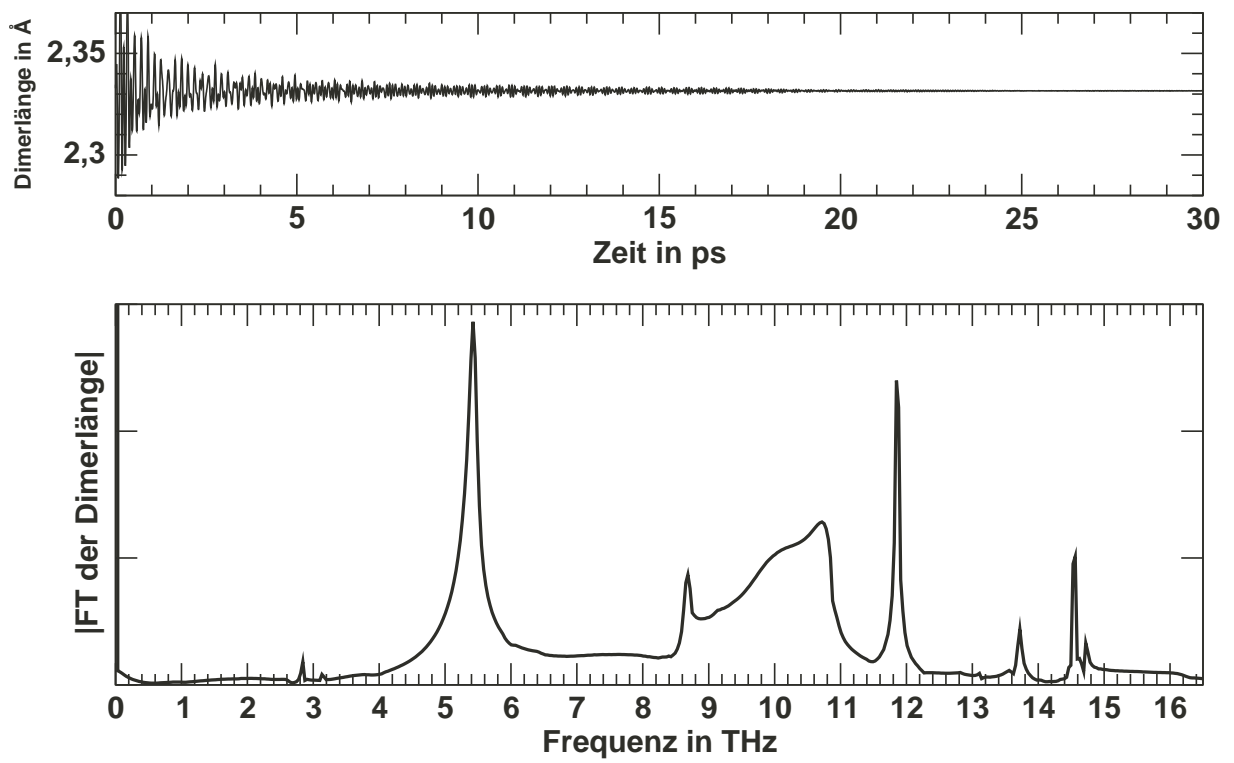


Abbildung 5.17: Verlauf der Dimerbindungs­länge als Funktion der Zeit und das Frequenzspektrum der Dimerbindungs­länge.

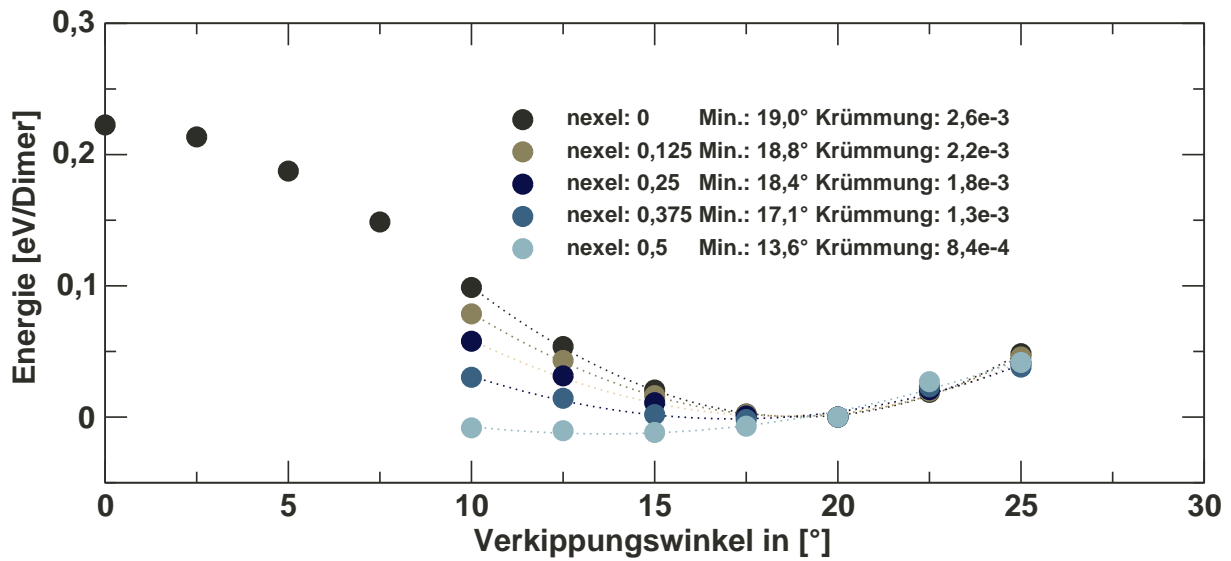


Abbildung 5.18: Mit der Quasifermi-Methode angeregte Potentialflächen der Si(001)-Oberfläche für Anregungen von null bis zu einem halben Elektron pro Dimer (nexel). Die angeregten Potentialflächen werden nur bis zu einem fixierten Verkippungswinkel von zehn Grad berechnet, um im Bereich der halbleitenden elektronischen Struktur zu bleiben. Die Potentialkurven sind bei einem Verkippungswinkel von 20 Grad energetisch aufeinander geschoben. Die Krümmung ist in den Einheiten der Achsen angegeben.

Anzahl der angeregten Elektron-Loch-Paare. Dies entspricht einem Zustand des Systems, in dem nach einer elektronischen Anregung alle angeregten Elektronen bzw. Löcher zum Bandminimum bzw. -maximum relaxiert und dort für sich fermiverteilt sind. Weinelt *et. al.* [31] geben für die Relaxation der Elektronen zum Bandminimum eine Zeit von 1,5 ps an.

Das Verfahren funktioniert nur für halbleitende Strukturen und ist damit auf die Si(001)-Oberfläche mit verkipperten Dimeren anwendbar, solange der Verkippungswinkel nicht unter 10 Grad sinkt. Diese Methode ist im Prinzip genauso schnell wie übliche DFT-Iteration, da sich der Zustand des Systems durch ein leicht gegenüber dem normalen elektronischen Iterationsverfahren modifiziertes Iterationsverfahren berechnen lässt [57].

Zunächst wird die Quasifermi-Methode ohne das Hybridverfahren benutzt, um angeregte Potentialflächen zu berechnen. Dazu werden bei fixiertem Verkippungswinkel alle übrigen Freiheitsgrade relaxiert und die Energie als Funktion des fixierten Verkippungswinkels für unterschiedlich starke elektronische Anregungen berechnet.

Die DFT-Schicht enthält 16 Si-Lagen mit jeweils einer p(2x2)-rekonstruierten Oberfläche auf jeder Seite und 4 fixierten Lagen in der Mitte der Schicht. Die obere Grenzenergie für die Wellenfunktionen beträgt 16 Rydberg und 36 spezielle \mathbf{k} -Punkte repräsentieren die Integrationen über die volle Brillouinzone.

Die sich daraus ergebenden Potentialkurven sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Für zu-

nehmende Anregung nimmt die Position des Minimums der gezeigten Potentialkurve, also der Gleichgewichtsverkipfungswinkel der Dimere zunächst langsam ab. Die Ursache liegt in der teilweisen Aufhebung der Jahn-Teller-Verzerrung. Mit zunehmender (Quasifermi-) Anregung wird der p -artige im Grundzustand unbesetzte Zustand zunehmend besetzt und die Energieabsenkung durch den unbesetzten p -artigen Zustand wird zunehmend aufgehoben, womit der Gleichgewichtsverkipfungswinkel, der an den p -artigen Zustand gekoppelt ist, abnimmt. Im Grenzfall eines mit einem Elektron besetzten p -artigen Zustands ist von diesem kein energetischer Vorteil mehr zu erwarten und das Dimer wird eine unverkippte symmetrische Position einnehmen. Die Löcher werden zunächst in Volumenzuständen angeregt, die sich am Γ -Punkt oberhalb der am oberen Atom besetzten Dimerresonanz nahe der Fermienergie befinden. Eine gezielte Anregung vom besetzten zum unbesetzten Dimerzustand wird mit der Quasifermi-Methode deshalb nicht simuliert.

Ein deutlicherer Effekt zeigt sich in der Änderung der Krümmung der Potentialkurve. Bei zunehmender Anzahl an Elektronen-Loch-Paaren flacht die Potentialkurve deutlich ab. Dies ist ebenfalls Ursache der zunehmenden Aufhebung der Jahn-Teller-Verzerrung, die auch den Energiegewinn durch Verkipfung verringert.

Mit den beiden zentralen Ergebnissen, die den Potentialkurven abzulesen sind, der Änderung des Gleichgewichtsverkipfungswinkels und der Änderung der Krümmung des Potentials, lassen sich Voraussagen für die Dynamik des elektronisch angeregten Systems treffen. Nach Anregung wird das System um einen reduzierten Verkipfungswinkel schwingen und die Schwingungsfrequenz wird deutlich vom Grad der Anregung abhängen. Vermutlich wird sie auch von der Art der Anregung abhängen, also ob die Löcher in Volumenzuständen an der Fermienergie oder in den tiefer liegenden Oberflächenresonanzen liegen. Mit zunehmender Anregung und je stärker die Oberflächenzustände beteiligt sind, um so mehr wird die Frequenz der Dimerverkipfungsschwingung abnehmen. Durch die veränderte Lage der Dimerverkippfungsfrequenz in der projizierten Volumenphononenbandstruktur ist auch ein Einfluss auf das Abklingverhalten der Schwingung denkbar, ist aber im Rahmen der bisher durchgeführten Simulationen, die im nächsten Unterkapitel vorgestellt werden, nicht beobachtet worden.

5.5.2 Dynamik der angeregten Si(001)-Oberfläche

Die Anwendung der Quasifermi-Methode auf die QM/MM-Hybridsimulationen bringt einige zusätzliche Komplikationen mit sich. Da die Methode nur für halbleitende elektronische Strukturen verlässliche Ergebnisse liefert, sollte der Verkipfungswinkel der Dimere in der Simulation nicht unter zehn Grad sinken. Für angeregte Systeme sinkt aber wie in Abbildung 5.18 im vorherigen Unterkapitel gezeigt der Gleichgewichtsverkipfungswinkel selber und das Potential flacht zusätzlich ab mit zunehmender Anregung, wodurch bei gleicher Energie in der Dimerschwingung die Auslenkungen größer werden. Es darf also nur sehr wenig Energie in die Oberfläche eingebracht werden, damit der Dimerverkipfungswinkel über zehn Grad bleibt. Ein Eintrag geringer Energie in die Oberfläche stellt erhöhte Anforderungen an den Gesamtenergieerhalt der Simulation, die somit mehr Rechenzeit erfordert. Speziell für die Si(001)-Oberfläche werden für eine korrekte Simulation quasifermi-ange-

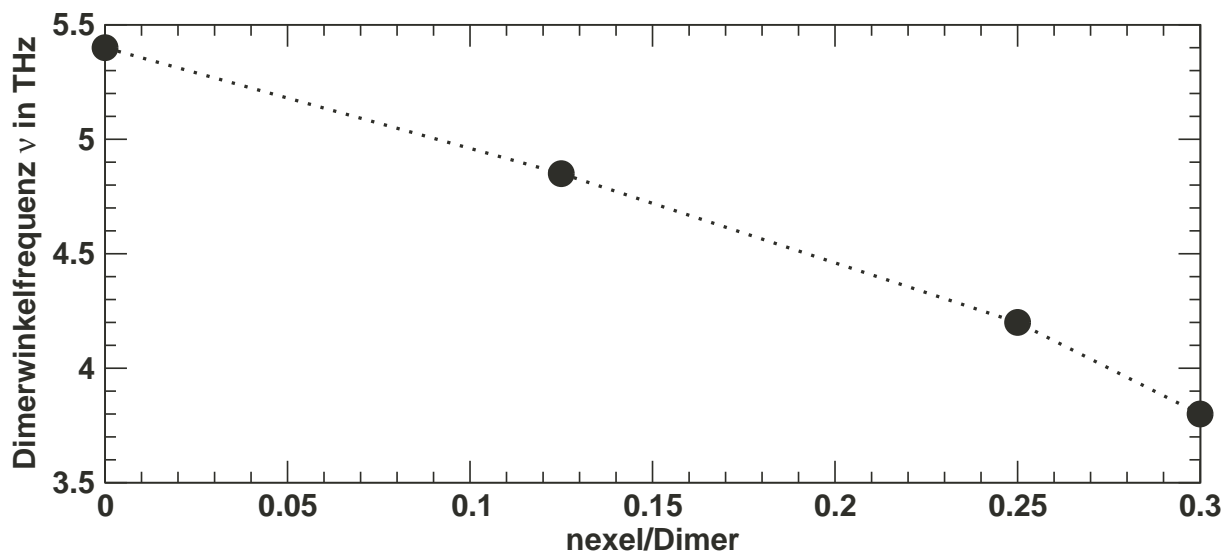


Abbildung 5.19: Veränderung der Frequenz der Dimerwinkelschwingung mit der Anregungsdichte (n_{exel}). Die Frequenzen entstammen Hybridmolekulardynamiksimulationen und einer elektronischen Anregung im DFT-Teil mittels der Quasifermi-Methode.

regter Systeme dicke DFT-Schichten benötigt um die elektronische Struktur an der Valenzbandkante detailliert wiederzugeben. Erst ab 16 Atomlagen beinhaltet die Simulation die Tatsache, dass sich nahe des Γ -Punktes Volumenzustände oberhalb des besetzten Dimerzustandes befinden und der Dimeroberflächenzustand selber zur Oberflächenresonanz wird. Konvergenz mit der Schichtdicke ist folglich erst für relativ dicke Schichten zu erwarten, die die benötigte Rechenzeit zur Simulation der Dynamik derzeit zu lang werden lässt.

Weiterhin ist es eine zusätzliche Herausforderung auch für angeregte Systeme die Schnittstelle richtig zu beschreiben. Einfach ist der Fall einer stark an der Oberfläche lokalisierten elektronischen Anregung, in der die bisherige Methode weiter verwendet werden kann, da an der Schnittstelle das parametrisierte Potential einen unangeregten Volumenfestkörper richtig beschreibt. Andernfalls, wenn die Anregung bis in tiefere Volumenschichten reicht, wäre es vielleicht nötig das parametrisierte Potential an einen angeregten Volumenfestkörper anzupassen.

Die im folgenden präsentierten Ergebnisse sind ein Kompromiss bezüglich Energieerhalt und Schichtdicke (12 Lagen) an die Rechenzeit der Simulation. Außerdem wird eine eventuelle Anregung bis an die Schnittstelle nicht durch ein hieran angepasstes Potential berücksichtigt. In diesem Sinne hat das folgende Ergebnis eher einen qualitativen Charakter und dient als Wegweiser, um die elektronisch angeregte Si(001)-Oberfläche und deren veränderte Ionendynamik auf der ps-Zeitskala zu studieren.

Für Anregungsdichten von 0, 1/8, 1/4, und 0,3 Elektronen pro Dimer in einer 12 Lagen DFT-Schicht sind Quasifermi-Hybridsimulationen durchgeführt worden. Die Frequenzen der Dimerverkippungsschwingungen lassen sich den Simulationen leicht entnehmen

und sind weniger anfällig gegen Abweichungen im Energieerhalt als das Abklingverhalten. In Abbildung 5.19 sind Dimerwinkelfrequenzen gegen die Anregungsdichte aufgetragen. Wie schon im vorangegangenen Unterkapitel mit den Potentialflächen begründet, nehmen die Frequenzen mit der Anregungsdichte ab. Die simulierten Frequenzen sind mit den Krümmungen der Potentialflächen in Abbildung 5.18 konsistent. Aus der Potentialfläche ohne Anregung ergibt sich eine Frequenz von 5,2 THz, aus einer Anregung von 0,125 Elektronen pro Dimer eine Frequenz von 4,8 THz und die Krümmung der Potentialfläche mit einer Anregung von 0,25 Elektronen pro Dimer ergibt eine Frequenz von 4,3 THz.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit ist eine Anregung im elektronischen System und die dadurch induzierte kohärente Oberflächenschwingung an der Si(001)-Oberfläche untersucht worden. Eine ähnliche kohärente Gitterschwingung im Wismutfestkörper ist 2003 von Sokolowski-Tinten *et. al.* [13] erstmals direkt mit einem Anrege-Abfrage-Experiment beobachtet worden. Die direkte Beobachtung einer ähnlichen Oberflächenschwingung steht noch aus. Die Si(001)-Oberfläche ist aufgrund ihrer Oberflächenrekonstruktion besonders gut geeignet, um über eine elektronische Anregung eine atomare Oberflächenschwingung anzufachen. An der Oberfläche befinden sich Reihen aus Siliziumdimeren, in denen jedes Dimer aus zwei miteinander gebundenen Atomen besteht. Diese beiden Atome liegen nicht planar in der Oberfläche, sondern sind gegen die Oberflächenebene um 19 Grad verkippt. Zu jedem Dimeratom gehört eine gebrochene elektronische Bindung. Die für diese Arbeit elementare Besonderheit ist die starke Sensitivität der Dimerverkipfung auf die elektronische Besetzung der gebrochenen Bindungen. Die Verkipfung der Dimere und die elektronische Konfiguration der gebrochenen Bindungen sind über einen energieabsenkenden Jahn-Teller-artigen Effekt miteinander verknüpft. Beim Übergang von symmetrischen, planar in der Oberflächenebene liegenden Dimeren zu asymmetrischen, verkippten Dimere ändern sich die Orbitale der gebrochenen Bindungen. Dies führt dazu, dass der Zustand am oberen Dimeratom energetisch deutlich unterhalb der Fermienergie liegt und vollständig besetzt wird und der Zustand am unteren Dimeratom energetisch über der Fermienergie liegt und vollständig unbesetzt ist [76,85–87]. Eine Anregung der Elektronen vom besetzten zum unbesetzten Zustand würde den Jahn-Teller-Effekt, abhängig vom Grad der Anregung, partiell rückgängig machen und somit auch die damit verbundene Dimerverkipfung zumindest teilweise aufheben. Dynamisch betrachtet führt also eine Anregung in den Dimerzuständen zu einer ausgeprägten Schwingung des Dimerverkipfungswinkels.

Die Dynamik infolge einer elektronischen Anregung ist zunächst modellhaft als direkte elektronische Umbesetzung in den Oberflächenzuständen der Dimere untersucht worden. Eine kohärente Anregung von einem halben Elektron pro Dimer in den Oberflächenzuständen der gebrochenen Bindungen führt zu einer deutlichen Dynamik der Dimeratome. Diese starke durch die elektronische Anregung induzierte Dynamik findet auf der Femtosekunderskala statt und verursacht die größte Amplitude in der Dimerwinkelschwingung. Im Falle

der modellhaften Anregung kann der Verkippungswinkel des Dimers dabei sein Vorzeichen wechseln. Dieser Vorzeichenwechsel findet nach etwa 180 fs statt. Die Dimerlängenschwingung zeigt Auslenkungen von 4% der Grundzustandsbindungslänge. Bei Betrachtung von nach Atomlagen aufgelösten kinetischen Energien, zeigt sich, dass im ersten Maximum etwa 240 meV auf alle Atome der Superzelle verteilt sind. Davon sind 210 meV in der ersten Lage der Dimere und davon wiederum befinden sich 160 meV in den Dimerwinkelschwingungen der beiden Dimere der $p(2 \times 2)$ -Oberflächeneinheit. Dies zeigt, dass die elektronische Anregung an der Si(001)-Oberfläche in erster Linie eine Dimerwinkelschwingung anregt. Elektronische Relaxationseffekte sind während der Laufzeit von etwa einer Pikosekunde nur begrenzt zu beobachten. Die deutlichsten Effekte zeigen sich bei Dimerwinkelstellungen um die null Grad, die mit einer metallischen Oberflächenbandstruktur einhergehen. Wird in einer zusätzlichen Simulation eine anfängliche Lokalisierung der elektronischen Anregung an einem einzelnen Dimer der Oberfläche und in Abwesenheit jeglicher lokalisierter Störung der Oberflächengeometrie untersucht, so findet sich eine schnelle Delokalisation innerhalb weniger Femtosekunden (Unterkapitel 4.1).

Die Frage nach der experimentellen Umsetzung einer solchen Anregung, ist durch Laserpulse, die mit unterschiedlicher Intensität und Frequenz auf die Oberfläche treffen, untersucht worden. Zur Bestimmung der optimalen Laserfrequenz wird die Oszillatorstärkefunktion berechnet, die in Übereinstimmung mit einer laserfrequenzabhängigen Anregung der Siliziumoberfläche ein Maximum im Bereich der Oberflächenübergänge zeigt. Dabei zeigt eine detailliertere Auswertung, dass sich dieses Maximum etwa zur einen Hälfte aus Übergängen zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen und zur anderen Hälfte zwischen Oberflächenzuständen untereinander zusammensetzt. Volumenübergänge sind bei diesem Maximum unterhalb der direkten Bandlücke in Einphotonenprozessen noch nicht möglich. Bei Verwendung der ALDA-Näherung [154] des Austausch-Korrelationspotentials befindet sich dieses Maximum bei 1,7 eV. Bei einem Vergleich mit dem Experiment sind gegebenenfalls noch exzitonische Korrekturen zu berücksichtigen (Unterkapitel 4.2.1).

Ein kurzer Laserpuls von 11,8 fs mit einer Frequenz von 1,66 eV und einer Feldstärke, die einer Intensität von 19 TW/cm^2 entspricht, regt das elektronische System deutlich und überwiegend an der Oberfläche an. Wegen der Dispersion der Oberflächenbänder ist es nicht möglich, in der Brillouinzone überall gleichermaßen anzuregen. Die Brillouinzone lässt sich bei Übergängen von 1,66 eV grob in drei Bereiche einteilen: Ein Bereich ist resonant auf Übergänge zwischen Volumen und Oberflächenzuständen, ein Bereich zeigt Resonanz für Oberflächenübergänge und der dritte Bereich lässt nahezu keine Anregung zu. Infolge der elektronischen Anregung mit einem Laserpuls ist eine starke und zunächst auf die Dimeratome begrenzte Dynamik zu beobachten. Der Dimerverkippungswinkel verringert sich bis auf 5 Grad und die Amplitude der Dimerlängenschwingung beträgt etwa 2% (Unterkapitel 4.2.2). Eine stärkere Anregung der Oberfläche ist nicht möglich. Höhere Feldstärken führen zwar zu einem insgesamt höheren Energieeintrag in das elektronische System, die Anregung in den Oberflächenzuständen nimmt jedoch wieder ab; das Gleiche ergibt sich für längere Laserpulse. Dieses Verhalten ist für 2-Niveau-Systeme gut bekannt und zeigt sich hier ähnlich zu Rabi-Oszillationen in den Besetzungszahlen der Oberflächenzustände (Unterkapitel 4.3).

Für einen speziellen Laserpuls sind Beiträge zur Veränderung der Oberflächenbandlücke am Γ -Punkt und Surface-Core-Level-Shifts berechnet worden. Die Oberflächenbandlücke vergrößert sich in LDA um etwa 70 meV gegenüber dem elektronisch nicht angeregten System. Anhand der durch die angeregte Dichte induzierten Änderung des Potentials lässt sich dieser Effekt gut verstehen. Die Differenz der Surface-Core-Level-Shifts vom oberen zum unteren Dimeratom ist im zeitlichen Verlauf berechnet worden und zeigt eine Verringerung nach der Anregung. Dies ist auf den Elektronentransfer vom oberen zum unteren Dimeratom aufgrund der elektronischen Anregung zurückzuführen. Abschirmeffekte wurden bei der Berechnung der Surface-Core-Level-Shifts nicht berücksichtigt (Unterkapitel 4.2.3). Zur Beschreibung des Langzeitverhaltens der Oberflächenschwingung im Pikosekundenbereich ist ein neues Verfahren zur Kombination von Quantenmolekulardynamik für oberflächennahe Bereiche mit klassischer Molekulardynamik für große unterliegende Volumina implementiert worden. Dabei wurde darauf geachtet, dass auch in der kombinierten Molekulardynamik (QM/MM) die Gesamtenergie erhalten bleibt und das Verfahren insgesamt seinen ab-initio Charakter behält. Die quantenmechanische Molekulardynamik wird dabei adiabatisch auf der Born-Oppenheimer-Fläche durchgeführt. Die klassische Molekulardynamik wird mit einem Silizium-Potential verwirklicht, das durch interatomare Kraftkonstanten (IFC) parametrisiert ist. Die interatomaren Kraftkonstanten beschreiben die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen im Festkörper, die harmonisch ausgelenkt sind. Diese sind ab-initio mit Dichtefunktionaltheorie bestimmt worden, mit den gleichen technischen Konvergenzparametern, wie sie in der DFT-Molekulardynamik des Hybridverfahrens verwendet werden. Eine Konvergenzuntersuchung bezüglich der Anzahl an Kraftkonstanten, die nach der Reichweite der Wechselwirkung geordnet worden sind, stellt sich als entscheidend für die Güte des Verfahrens heraus. Um die harmonischen Schwingungen richtig zu beschreiben, muss die Bandstruktur bezüglich der Anzahl an Kraftkonstanten konvergiert sein. Konvergenz wird erhalten ab einer Berücksichtigung von Nachbaratomen bis zur achten Schale¹. Es stellt sich heraus, dass dies eine weitgehend reflexionsfreie Schnittstelle zwischen den beiden Methoden im Verfahren garantiert (Unterkapitel 5.2.2 und 5.3). Mit diesem QM/MM-Hybridverfahren ist das Abklingverhalten der Dimerwinkelschwingung auf der Born-Oppenheimer-Fläche untersucht worden. Das Verfahren ermöglicht eine Simulationszeit von bis zu 30 ps. Die klassische Molekulardynamik erlaubt dabei die Beschreibung eines nahezu beliebig großen Volumenbereichs unterhalb der in DFT beschriebenen Oberfläche. In dieser Arbeit sind 6400 Atome verteilt auf 220 nm Schichtdicke verwendet worden. So können sich Schwingungen ungestört und ohne Reflexionen an einer artifiziellen Schichtunterseite im Silizium verteilen. Eine Simulation mit Anfangsgeschwindigkeiten am Dimer, wie sie nach Laseranregungen auftreten, zeigt eine Abklingkonstante von 2,6 ps bei einer Schwingungsfrequenz des Dimerwinkels von $\nu = 5,43$ THz. Das Abklingen der Dimerwinkelschwingung hat seine Ursache in der Dephasierung der aus Oberflächenresonanzen zusammengesetzten anfänglichen Lokalisierung an der Oberfläche (Unterkapitel 5.4).

Erste Simulationen zur Analyse der Dimerverkippungsschwingung unter Berücksichtigung

¹Dies sind alle Nachbaratome bis zu einem Gleichgewichtsabstand von $\sqrt{2}$ fcc-Gitterkonstanten.

einer elektronischen Anregung sind mit einer Quasi-Fermi-Methode, die keine echte Elektronendynamik, aber eine feste Anzahl an angeregten Elektron-Lochpaaren ermöglicht, im QM/MM-Hybridverfahren durchgeführt worden. In diesen Simulationen mit Anregungen bis zu 0,3 Elektronen pro Dimer zeigt sich vor allem eine deutliche Verringerung der Winkelschwingungsfrequenz auf unter 4 THz (Unterkapitel 5.5).

In Zukunft wird es möglich sein, an das Studium der Pikosekundendynamik anzuschließen und systematisch das Abklingverhalten bei unterschiedlicher elektronischer Anregung der Oberfläche zu untersuchen. Dabei wäre es wünschenswert, die elektronische Anregung nach Einwirken eines Laserpulses möglichst gut mithilfe eines Quasi-Fermi-Verfahrens zu modellieren. Dies ist aufgrund der stark nicht-thermischen Anregung der Elektronen und Löcher direkt nach dem Laserpuls sicherlich schwierig. Denkbar sind längere TDDFT-Simulationen, die bis zu zwei oder drei Pikosekunden beschreiben, um zu einem elektronischen Zustand zu kommen, der sich besser approximieren lässt.

TDDFT-Simulationen auf dieser Zeitskala werfen jedoch das Problem auf, dass nur Si-Schichten mit wenigen Elektronen und somit wenigen Atomlagen gerechnet werden können. Dadurch entstehen bei einer Beschränkung auf drei bewegliche Lagen schon nach 200 fs für das Abklingverhalten störende Reflexionen an der unteren Terminierung der dünnen Schicht. Zur Vermeidung der phononischen Reflexionen bietet das in Kapitel 5 vorgestellte Hybridverfahren eine Lösung, die sich direkt auf die TDDFT-Methode übertragen und in den TDDFT-Programmcode implementieren lässt. Es ergibt sich dann eine echte Elektronendynamik an der Oberfläche in voller quantenmechanischer Beschreibung für wenige Pikosekunden, kombiniert mit der klassischen Molekulardynamik für tausende Volumenelemente (TD-QM/MM).

Wenn das Abklingverhalten der Oberflächenschwingungen für unterschiedlich starke Laserpulse und elektronische Anregungen an der Oberfläche bis zu hundert Pikosekundenskala analysiert ist, lassen sich aus den Daten auf Oberflächenschwingungen sensitive Messgrößen, wie beispielsweise die Surface-Core-Level-Shifts ableiten und gegebenenfalls mit dem Experiment vergleichen.

Eine weitere Möglichkeit an die hier präsentierten Simulationen und Ergebnisse anzuknüpfen bieten die Simulationen von Anrege-Abfrage-Experimenten. Mit einem niederfrequenten Laserpuls wird zunächst die Oberfläche elektronisch angeregt und im Anschluss werden zeitverzögert mit einem hochfrequenten Laserpuls Elektronen in das Vakuum emittiert.

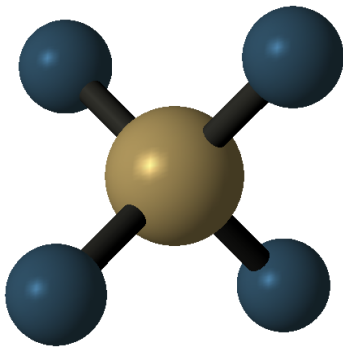
Für diese Art von Simulationen sind einige gut realisierbare Erweiterungen des Programms notwendig. Aufgrund der Superzellegeometrie ist es notwendig, in einem gewissen Abstand zur Oberfläche im Vakuumbereich ein absorbierendes Potential einzufügen, das effektiv alle emittierten Elektronen vernichtet und so eine Wechselwirkung der Oberfläche mit emittierten Elektronen der gegenüberliegenden Oberfläche unterdrückt. Die Wahl und Charakterisierung solch eines Potentials wird zurzeit in der Arbeitsgruppe untersucht. Für die Elektronenemission ist es außerdem erforderlich, zunächst auf die Selbstkonsistenz zu verzichten. Die Elektronendichte muss entweder auf der Born-Oppenheimerfläche festgehalten oder im Rahmen einer zweiten TDDFT-Simulation parallel mitgerechnet werden. Ausgehend von dieser Dichte wird das zeitabhängige Potential berechnet und damit syn-

chron die TDDFT-Simulation zur Elektronenemission durchgeführt.

Mit dieser Methode lässt sich der zeitabhängige Zusammenhang zwischen der angeregten Oberfläche nach dem Laserpuls und dem Spektrum der emittierten Elektronen direkt studieren, da beide Informationen — Anregung und Spektrum — gleichermaßen zugänglich sind. Insbesondere stellt die Photoemission aus hoch angeregten Oberflächen ein Forschungsgebiet dar, in dem noch viele Fragen offen sind. Nachdem die Methode im Bereich der Einphotonen-Photoemission getestet worden ist, sind Simulationen zur Mehrphotonen-Photoemission möglich. Dies wäre sehr hilfreich zur Interpretation experimentell gemessener Spektren, wie sie am geplanten XFEL (X-ray free-electron laser) in Hamburg möglich werden. Aufgrund der hohen Feldstärken werden dort Experimente zur Mehrphotonen-Photoemission einen Schwerpunkt finden. Gleichzeitig ermöglicht die Kürze der vom XFEL erzeugten Laserpulse (unter 100 fs) zeitaufgelöste Experimente in der für die Dynamik von Oberflächen relevanten und gleichzeitig für die TDDFT zugänglichen Größenordnung.

Anhang A

Testrechnung: Oszillatorstärkefunktion des Silan-Moleküls (SiH_4)



lans ist die Tetraedergruppe T_d und die elektronische Konfiguration lässt sich wie folgt notieren [156]:

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_2)^6 (3a_1)^2 (2t_2)^6. \quad (\text{A.1})$$

a_1 bezeichnet die eindimensionale Darstellungen der Punktgruppe und t_2 ist eine dreidimensionale Darstellung der Punktgruppe mit Charakteren $3, 0, -1, -1, 1$ für die Symmetrieklassen $E, 8C_3, 3C'_2, 6S_4, 6\sigma_d$ [157]. In der Simulation wird das Pseudopotential für Silizium verwendet. Insbesondere sind also die energetisch niedrigsten 10 Elektronen herausprojiziert und die verbleibenden vier Elektronen werden als Valenzelektronen behandelt. Damit werden von den besetzten Zuständen nur die Zustände

$$(3a_1)^2 (2t_2)^6 \quad (\text{A.2})$$

explizit behandelt. Diese Zustände tragen hauptsächlich zur Wasserstoff-Silizium-Bindung im Silanmolekül bei [156]. Eine einfache spinunpolarisierte DFT-Rechnung liefert zum

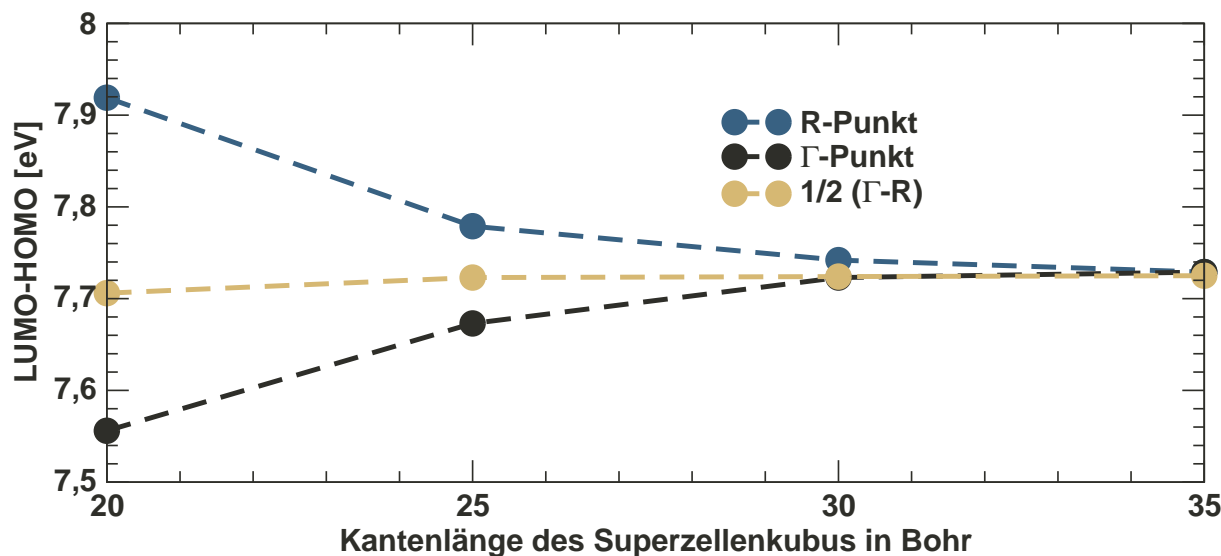


Abbildung A.1: Konvergenz des HOMO zu LUMO KS-Eigenwertabstandes mit der Größe der kubisch gewählten Superzelle. Je nach Wahl des k -Punktes in der Brillouinzone, Mittelpunkt oder Rand, ergibt sich eine Unter- oder Überschätzung der Eigenwertdifferenz. Die durch die obere Grenzenergie der Entwicklung nach ebenen Wellen gegebene Größe des Basissatzes beträgt 20 Rydberg. Der Wasserstoff zu Silizium Abstand ist jeweils relaxiert.

niedrigsten KS-Eigenwert eine einzelne Wellenfunktion mit a_1 -Symmetrie und energetisch darüber einen dreifach entarteten KS-Eigenwert mit zugehörigen Wellenfunktionen, die sich nach t_2 ineinander transformieren. Der energetische Abstand beträgt 5,0 eV.

Die Oszillatorstärkefunktion beschreibt, wie das Molekül auf eine äußere Anregung reagiert, wenn die Anregung nur harmonische Auslenkungen im elektronischen System hervorruft und keine Frequenz bevorzugt. Einen qualitativen Eindruck der Oszillatorstärkefunktion bekommt man schon aus den KS-Eigenwerten einer zeitunabhängigen DFT-Rechnung. Da diese numerisch schnell durchzuführen sind, eignen sie sich für Konvergenzuntersuchungen. Die Abbildung A.1 zeigt, wie die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO), dem $3t_2$ -Zustand, und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) von der Größe der Superzelle abhängt. Die obere Grenzenergie der Entwicklung der Wellenfunktionen nach ebenen Wellen beträgt für alle Werte 20 Rydberg. Es wurden zum Vergleich drei verschiedene k -Punkte in der Brillouinzone des Superelementkubus gewählt. Im Grenzfall der bezüglich seiner Größe konvergierten Superzelle, die keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen in benachbarten Zellen mehr zulässt, führen alle k -Punkte zum gleichen Ergebnis und die Dispersion der Eigenwerte verschwindet. Wählt man den Γ -Punkt in einer nicht vollständig konvergierten Superelementgröße, so wird es je nach Ausdehnung der Wellenfunktion zu einem KS-Eigenwert eine Energieabsenkung durch bindende Überlagerung der Wellenfunktionen zu benachbarten Superelementen geben. Wählt man den k -Punkt am Zonenrand bei $\pi/a(1,1,1)$, hier mit R bezeichnet, so bekommt

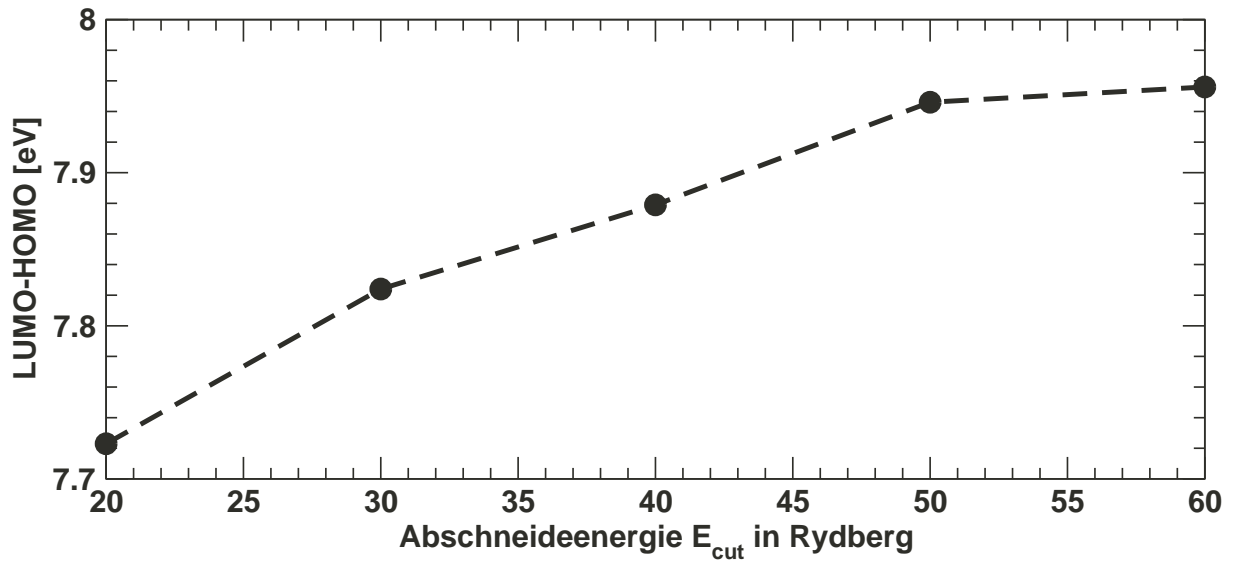


Abbildung A.2: Konvergenz des energetischen HOMO zu LUMO Abstandes der KS-Eigenwerte mit der obere Grenzenenergie der Entwicklung der Wellenfunktionen nach ebenen Wellen. Die Kantenlänge der kubischen Superzelle beträgt 30 Bohr. Der Wasserstoff zu Silizium Abstand ist jeweils relaxiert.

man durch antibindende Überlagerung der Wellenfunktionen benachbarter Moleküle einen Energieanstieg des zugehörigen Eigenwerts. Dies ist in Abbildung A.1 sehr gut zu beobachten. Der dritte eingetragene k -Punkt befindet sich auf halbem Weg vom Γ -Punkt in der Mitte der Brillouinzone zum R-Punkt am Rand der Brillouinzone. Somit haben die Wellenfunktionen keinen eindeutig bindenden oder antibindenden Charakter und der Einfluss auf die Eigenwerte ist geringer.

Die Γ -Punkt Rechnungen nähern sich mit ansteigender Superzellengröße energetisch ansteigend dem konvergierten Wert und die R -Punkt Rechnungen nähern sich energetisch absinkend dem konvergierten Wert. Für die Energie des ersten Anregungsübergangs aus KS-Eigenwerten erhält man Konvergenz bezüglich der Superzellengröße bei einer Kantenlänge des Kubus von 35 Bohr. Die folgenden Rechnungen sind bei 30 Bohr Kantenlänge durchgeführt, da der Konvergenzfehler mit etwa 5 meV klein ist und der numerische Aufwand deutlich sinkt.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die obere Grenzenenergie der Entwicklung der Wellenfunktionen nach ebenen Wellen. Die Konvergenz der ersten möglichen Anregung bezüglich dieses Parameters ist in Abbildung A.2 dargestellt. Ab 50 Rydberg erhält man hier einen akzeptablen Konvergenzfehler von etwa 10 meV. Die Untersuchung wurde bei einer Kantenlänge der Superzelle von 30 Bohr durchgeführt. Damit lässt sich in sehr guter Übereinstimmung mit analogen Rechnungen aus der Literatur [158] eine Anregungsenergie von 7,96 eV für den ersten Übergang aus KS-Eigenwerten bestimmen. Ergebnisse aus den KS-Eigenwerten können jedoch nur eine qualitative Näherung für die wahren Anregungs-

energien liefern. Das liegt hauptsächlich daran, dass die KS-Eigenwerte nicht den Quasiteilchenenergien entsprechen.

Eine im Prinzip exakte Beschreibung der Anregungsenergien ergibt sich aus der TDDFT, die, sofern nur das exakte Austauschkorrelationsfunktional bekannt wäre, die wahre Zeitentwicklung der Dichte liefert. Nach einem deltaförmigen elektrischen Anfangsimpuls lassen sich aus der Zeitentwicklung der Dichte die Anregungsenergien berechnen. Das implementierte externe Potential, das den Anfangsimpuls erzeugt, hat die Form

$$v_{\text{ext}} = \mathcal{E}_0 z \delta(t). \quad (\text{A.3})$$

Die dynamische Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$, die Oszillatorstärkefunktion $S(\omega)$ oder den Absorptionsquerschnitt $\sigma(\omega)$ [48, 159]

$$\frac{\sigma(\omega)}{\alpha_{\text{F}}} = 2\pi^2 S(\omega) = 4\pi\omega \text{Im } \alpha(\omega) = -\frac{4\pi\omega}{\mathcal{E}_0} \text{Im } p_z(\omega) \quad (\text{A.4})$$

bekommt man aus dem fouriertransformierten zeitabhängigen elektrischen Dipolmoment

$$p_z(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} p_z(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A.5})$$

$$p_z(t) = \int z \delta n(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \quad (\text{A.6})$$

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) - n(\mathbf{r}, 0). \quad (\text{A.7})$$

Die Oszillatorstärke erfüllt die Summenregel:

$$\int_0^{\infty} S(\omega) d\omega = \text{Anzahl der Elektronen}. \quad (\text{A.8})$$

Für das Silanmolekül hängt die Dipolantwort nicht von der Richtung des anregenden Feldvektors ab.

In der Praxis zeigt sich für das Silanmolekül eine deutliche Abweichung der TDDFT-Ergebnisse von dem Experiment oder anderen Theorien wie Bethe-Salpeter (BSE) oder Quanten-Monte-Carlo (QMC). Es liegen jedoch in der Literatur für das Silan viele Ergebnisse vor, die mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie in Linearer-Antwort-Näherung (TDDFT-LR) berechnet sind oder auch die zeitabhängigen KS-Gleichungen lösen [48, 159–165]. Diese eignen sich gut zum Vergleich mit der in dieser Arbeit implementierten TDDFT-MD, da sie im Rahmen der selben Theorie beschrieben werden. Abweichungen durch die kontrollierbaren Konvergenzparameter wie obere Grenzenergie oder Superzellengröße sind unterhalb der Ionisierungsenergie nur in sehr geringem Maße zu erwarten, da der numerische Aufwand eine gute Konvergenz erlaubt. Oberhalb des Ionisierungspotentials von 8,5 eV (in LDA) treten Probleme durch die artifiziellen Randbedingungen auf. Diese lassen sich durch absorbierende Randbedingungen zwar weitgehend unterdrücken [159], die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht implementiert sind. Das experimentelle Ionisierungspotential liegt bei 12,36 eV [166] und resultiert aus DFT-Rechnungen nur für XC-Potentiale,

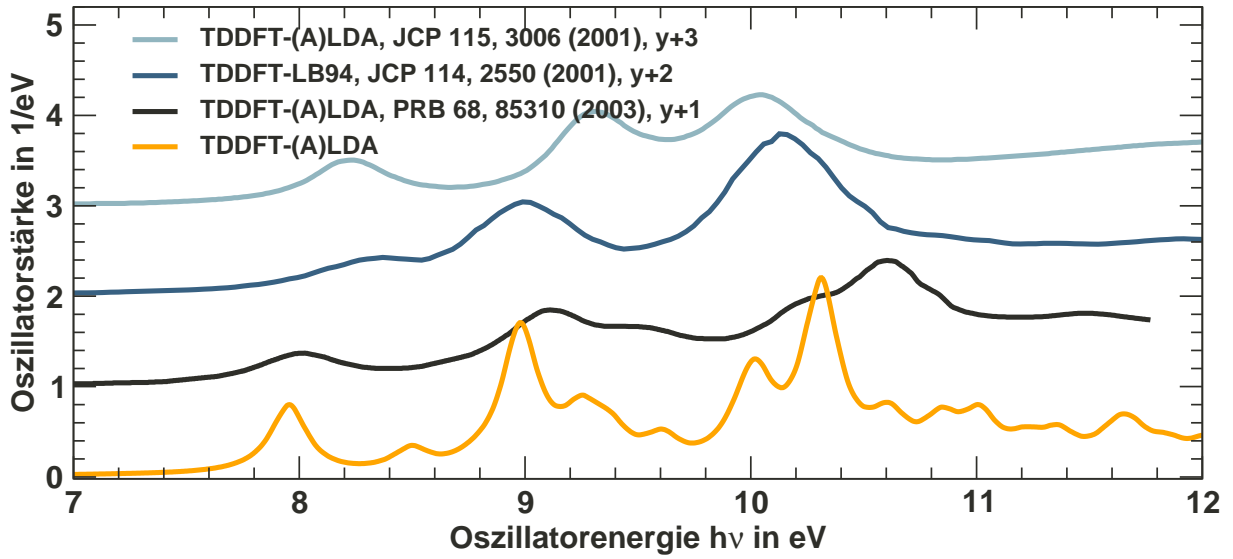


Abbildung A.3: Oszillatorstärke als Funktion der Oszillatorenergie im Vergleich mit der Literatur. Die Literaturdaten sind zur besseren Übersicht um ein, zwei und drei inverse Elektronenvolt nach oben verschoben. Von oben nach unten sind die Kurven aus den Artikeln [48], [159] und [160] abgezeichnet. Der Wasserstoff zu Silizium Abstand ist aus Gründen der Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten dem experimentellen von $1,48 \text{ \AA}$ [155] angepasst. Die Abweichung zum konvergierten theoretischen Wert von $1,49 \text{ \AA}$ ist gering. Die Breiten der Maxima sind alleine durch die Fouriertransformation des endlichen Zeitsignals gegeben.

die ein korrektes asymptotisches Verhalten $-1/r$ für $r \rightarrow \infty$ haben (LDA verläuft exponentiell). Deutliche Abweichungen bis zu $0,5 \text{ eV}$ der zentralen Maxima im Absorptionsquerschnitt ergeben sich auch für unterschiedliche Austauschkorrelationsfunktionale [48]. Einigkeit herrscht in allen theoretischen Ansätzen und den Experimenten über drei Hauptmerkmale der Oszillatorstärkefunktion unterhalb der experimentellen Ionisationsgrenze. Es gibt drei Hauptmaxima, die sich in energetischer Reihenfolge den Übergängen $2t_2 \rightarrow 4s$, $2t_2 \rightarrow 4p$ und $2t_2 \rightarrow 4d$ zuordnen lassen. Die Rydberg-Notation der angeregten Zustände kommt von einer Ähnlichkeit des Silanmoleküls zum Argon [167]. Die Intensität der drei Hauptmaxima steigt außerdem in den meisten Berechnungen mit der Energie an. In Abbildung A.3 ist die Oszillatorstärkefunktion aufgetragen, wie sie in dieser Arbeit berechnet wurde und aus drei Artikeln [48, 159, 160] zum Vergleich. Die Ergebnisse stimmen qualitativ überein. Die erste Anregungsfrequenz liegt bei $8,0 \text{ eV}$ und stimmt unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Details der konkreten Methoden gut mit der Literatur überein. Oberhalb des Ionisationspotentials von $8,5 \text{ eV}$ sind Artefakte im Spektrum zu erwarten durch Zustände, die aus den Randbedingungen der Superzelle geometrie resultieren [159]. Dadurch können zum einen zusätzliche Frequenzen auftauchen und zum anderen Frequenzverschiebungen durch bindende ($k=0$) oder allgemeiner wechselwirkende Zustände, die zwischen den Superzellen entstehen. Die beiden weiteren starken Maxima bei $9,0 \text{ eV}$ und $10,3 \text{ eV}$ befinden sich bis auf ca. 300 meV an denselben Stellen wie in der Literatur und ha-

ben vergleichbare Intensitäten. Die verbleibenden quantitativen Abweichungen, die auch zwischen den verschiedenen Veröffentlichungen zu beobachten sind, sind auf die oben genannten Probleme und unterschiedlichen Details der konkreten Methoden zurückzuführen. Die Summenregel ergibt bei einer Integration der Oszillatorstärkefunktion bis 40 eV eine Summe von 7,2 der 8 Valenzelektronen.

Die Rechnung zur Oszillatorstärke des Silanmoleküls bestätigt damit die korrekte Implementation der TDDFT-MD und des externen Potentials zur Simulation eines Laserfeldes.

Anhang B

Konvergenzanalyse zur Brillouinonenintegration

Zur Berechnung des Grundzustands oder der zeitlichen Entwicklung eines Festkörpers sind verschiedene Integrale über die erste Brillouinzone auszuwerten:

$$\int_{\Omega_{\text{BZ}}} f(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k}. \quad (\text{B.1})$$

Die unter dem Integral auftauchenden Funktionen $f(\mathbf{k})$ sind periodisch im reziproken Raum und symmetrisch unter der Punktgruppe \mathcal{G} des Kristalls:

$$f(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad \text{für alle reziproken Gittervektoren } \mathbf{G} \quad (\text{B.2})$$

$$f(\mathbf{k}) = f(\hat{\alpha}\mathbf{k}) \quad \text{für alle } \hat{\alpha} \in \mathcal{G}. \quad (\text{B.3})$$

Ein Beispiel für ein solches Integral ist die Berechnung der symmetrisierten Elektronendichte:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{2}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_j \int_{\Omega_{\text{BZ}}} \underbrace{f_F\left(\frac{\varepsilon_j(\mathbf{k}) - \mu}{k_B T}\right) \frac{1}{|\mathcal{G}|} \sum_{\hat{\alpha} \in \mathcal{G}} |\psi_j(\hat{\alpha}\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2}_{f(\mathbf{k})} d^3\mathbf{k}. \quad (\text{B.4})$$

Die hier auftauchende Fermifunktion f_F zur Modifikation der Besetzungszahlen gemäß einer Elektronentemperatur T ist ursprünglich als technischer Trick eingeführt, um die \mathbf{k} -Punkt-Konvergenz zu verbessern und die Stabilität des Minimierungsalgorithmus zu erhöhen. Die Temperatur wird im Allgemeinen später wieder herausgerechnet, indem die berechnete Gesamtenergie wieder nach $T = 0$ K extrapoliert wird. Andere Größen wie die Kräfte müssten im Prinzip auch wieder nach $T = 0$ K extrapoliert werden, dies ist jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht implementiert und für nicht zu hohe (fiktive) Elektronentemperaturen auch nicht nötig. In dieser Arbeit wurden alle mit TDDFT-Simulationen verknüpfte Rechnungen mit einer kleinen Elektronentemperatur von einem Millielektronenvolt durchgeführt, sodass im Bereich halbleitender Oberflächen die Besetzungszahlen,

wie bei $T = 0$ K entweder null oder zwei ¹ sind.

Aufgrund der Symmetrie von $f(\mathbf{k})$ genügt es, das Integral über den bezüglich \mathcal{G} irreduziblen Teil der Brillouinzone (IBZ) auszuführen²:

$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} f(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k} = \frac{1}{\Omega_{IBZ}} \int_{IBZ} f(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k}. \quad (\text{B.5})$$

Zur numerischen Berechnung werden die Integrale durch gewichtete Summen über Funktionswerte an speziellen \mathbf{k} -Punkten ersetzt:

$$\frac{1}{\Omega_{IBZ}} \int_{IBZ} f(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k} \approx \sum_{i=1}^N w_i f(\mathbf{k}_i) \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^N w_i = 1 \quad (\text{B.6})$$

Chadi und Cohen [58] sowie Monkhorst und Pack [59] haben spezielle Verfahren entwickelt, mit denen man Integrale der Form B.6 effektiv durch eine geringe Anzahl an \mathbf{k} -Punkten approximieren kann. Die in dieser Arbeit verwendeten \mathbf{k} -Punkte sind nach dem Verfahren von Monkhorst und Pack generiert. Die Grundidee des Verfahrens von Monkhorst und Pack und die Konvergenzuntersuchung bezüglich der Anzahl an \mathbf{k} -Punkten, obere Grenzenergie der Entwicklung nach ebenen Wellen, Vakuumdicke und Schichtdicke, die für die Si(001)-Oberfläche in DFT-Grundzustandssimulationen benötigt werden, sind in meiner Diplomarbeit [168] im Anhang B dargelegt.

Brillouinzon-Integrationen bei halbleitende Si(001)-Oberflächenstrukturen, wie im Falle der p(2x2) mit alternierend verkippten Dimeren, können im Allgemeinen schon mit vier oder neun \mathbf{k} -Punkten pro IBZ der p(2x2) durchgeführt werden. Für BZ-Integrationen metallischer Si(001)-Strukturen, wie sie für kleine Dimerverkippungswinkel auftreten, sind mindestens 9 \mathbf{k} -Punkten pro IBZ der p(2x2) nötig. In der Literatur findet man sehr detaillierte Konvergenzanalysen zu Si(001)-Grundzustandsrechnungen bei Ramstad, Brocks und Kelly [76].

Im Falle der TDDFT-Simulationen muss die \mathbf{k} -Punkt-konvergenzfrage neu untersucht werden. Es sind zwei Effekte, die die Konvergenzfrage komplizierter machen.

Zum einen folgen die Kerne einer Dynamik. Wenn man also mit einer halbleitenden Bandstruktur mit deutlicher Bandlücke startet, ist nicht sicher gestellt, dass dies während der Simulation auch so bleibt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Energie als Funktion des Verkippungswinkels berechnet (Abbildung 5.18). Untersucht man die elektronische Struktur zu den verschiedenen Verkippungswinkeln der Dimere, so stellt man fest, dass unter 10 Grad Neigung gegen die Oberfläche, die Oberflächenbandstruktur metallisch wird. Die in dieser Arbeit betrachteten Dynamiken führen zu Dimerverkippungswinkeln bis unter 10 Grad. Somit sind sicherlich mindestens neun \mathbf{k} -Punkte in der IBZ der p(2x2) nötig, ähnlich zu den metallischen Oberflächenrekonstruktionen.

¹Für spinentartete Rechnungen ist die maximale Besetzung zwei.

²Die für die Berechnung der Grundzustände übliche Berücksichtigung der Äquivalenz von \mathbf{k} und $-\mathbf{k}$ durch Zeitinversion gilt nicht für die TDDFT-Simulationen.

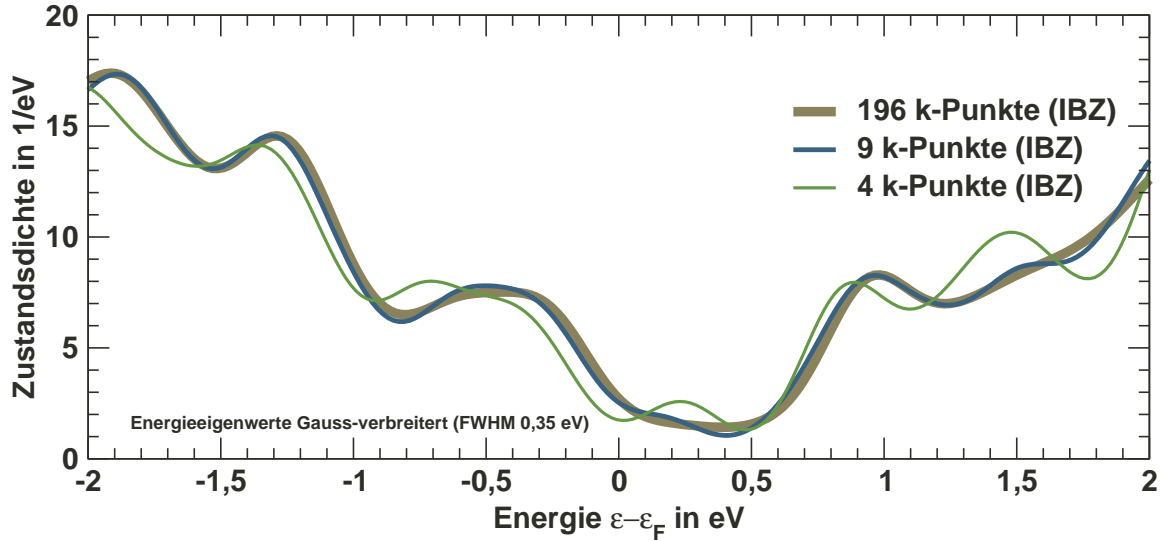


Abbildung B.1: Zustandsdichte der in den Simulationen zur Laseranregung benutzten Si(001)-Schicht bei vier, neun und 169 \mathbf{k} -Punkten. Die Eigenwerte sind mit einer Gaussfunktion verbreitert. Die Verbreiterung wurde gemäß der spektralen Breite eines Laserpulses (Gauss-einhüllter Sinuspuls) mit einer Länge von 11,8 fs (FWHM) gewählt. Die spektrale Breite ist $\hbar\Delta\omega = 0,35$ eV.

Zum anderen hat der Laserpuls einen großen Einfluss auf die Mindestzahl an \mathbf{k} -Punkten zur Beschreibung der Dispersion der Bänder. Durch die Laserfrequenz und die spektrale Breite des Laserpulses werden in der Brillouinzone bestimmte Bereiche resonant angeregt. Je schärfer die spektrale Breite des Laserpulses ist, desto lokalisierter ist die Anregung in der Brillouinzone, und damit um so höher die benötigte Zahl der \mathbf{k} -Punkte in der Simulation.

Die benötigten \mathbf{k} -Punkte, um die Anregung des Laserpulses in der Brillouinzone vollständig aufzulösen, werden aus einigen Grundzustandssimulationen abgeschätzt. Man bekommt einen Eindruck, ob ein gegebener \mathbf{k} -Punktsatz die Anregung vom Laserpuls auflösen kann, indem man die \mathbf{k} -Punktconvergenz der Zustandsdichte $\mathcal{N}(\varepsilon)$ berechnet, mit einer Verbreiterung der einzelnen Energieeigenwerte $\varepsilon_{k,i}$, die der spektralen Breite des Laserpulses $\Delta\omega$ entspricht:

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \sum_{k,i} 2 \cdot w_k \cdot g\left(\varepsilon - \varepsilon_{k,i}, \frac{\hbar\Delta\omega}{2\sqrt{-2\ln(1/2)}}\right) \quad (\text{B.7})$$

$$g(x, a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}a} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \quad (\text{B.8})$$

Das Ergebnis für \mathbf{k} -Punktsätze mit vier, neun und 169 \mathbf{k} -Punkten einer Si(001)-Schicht mit 6 atomaren Lagen, wie sie bei den Simulationen zur Laseranregung benutzt wird, ist in Abbildung B.1 zu sehen. Vier \mathbf{k} -Punkte (IBZ) sind bei gegebener Verbreiterung nicht ausreichend um die \mathbf{k} -Punkt-convergierte Zustandsdichte überzeugend wiederzugeben. Aus

diesem Grund und wegen des oben beschriebenen möglichen Auftauchens von metallischen Oberflächengeometrien während der Simulation ist eine höhere Anzahl an \mathbf{k} -Punkten nötig. Die niedrigste Anzahl an \mathbf{k} -Punkten zur Beschreibung metallischer Oberflächengeometrien liegt bei neun \mathbf{k} -Punkten (IBZ). Für diesen findet sich auch eine hinreichend gute Wiedergabe der Zustandsdichte, sodass die Anregung mit einer bestimmten Laserfrequenz nicht mehr zu stark von den speziellen \mathbf{k} -Punkten ab hängt, sondern für die gesamte Brillouinzone repräsentativ ist.

Ein weiterer deutlich aufwendigerer Konvergenztest ist durch den direkten Vergleich einer Laseranregung bei zwei unterschiedlichen \mathbf{k} -Punkt-Sätzen möglich. Es sind zwei Simulationen, eine mit 36 \mathbf{k} -Punkten und eine mit 64 \mathbf{k} -Punkten in der BZ (9 und 16 in der IBZ des Grundzustands) durchgeführt worden. In Abbildung B.2 sind einige die Dynamik charakterisierende Energien im direkten Vergleich zwischen den beiden \mathbf{k} -Punkt-Sätzen aufgetragen. Der Vergleich zeigt überwiegend geringe Abweichungen, die im Maximum der kinetischen Energie bis etwa 9% betragen.

Die Verläufe des Dimerverkipfungswinkels und der Dimerbindungslänge sind zum Vergleich in Abbildung B.3 dargestellt. Die Reaktion in den für diese Arbeit wichtigen Koordinaten Dimerwinkel und Dimerlänge sind weitgehend in Übereinstimmung und der verbleibende sichtbare Konvergenzfehler wird zugunsten der Simulationszeit hingenommen. Die Simulationen zur Laseranregung wurden sämtlich mit 36 speziellen \mathbf{k} -Punkten in der Brillouinzone durchgeführt. Dies entspricht 9 \mathbf{k} -Punkten in der irreduziblen Brillouinzone des Grundzustands.

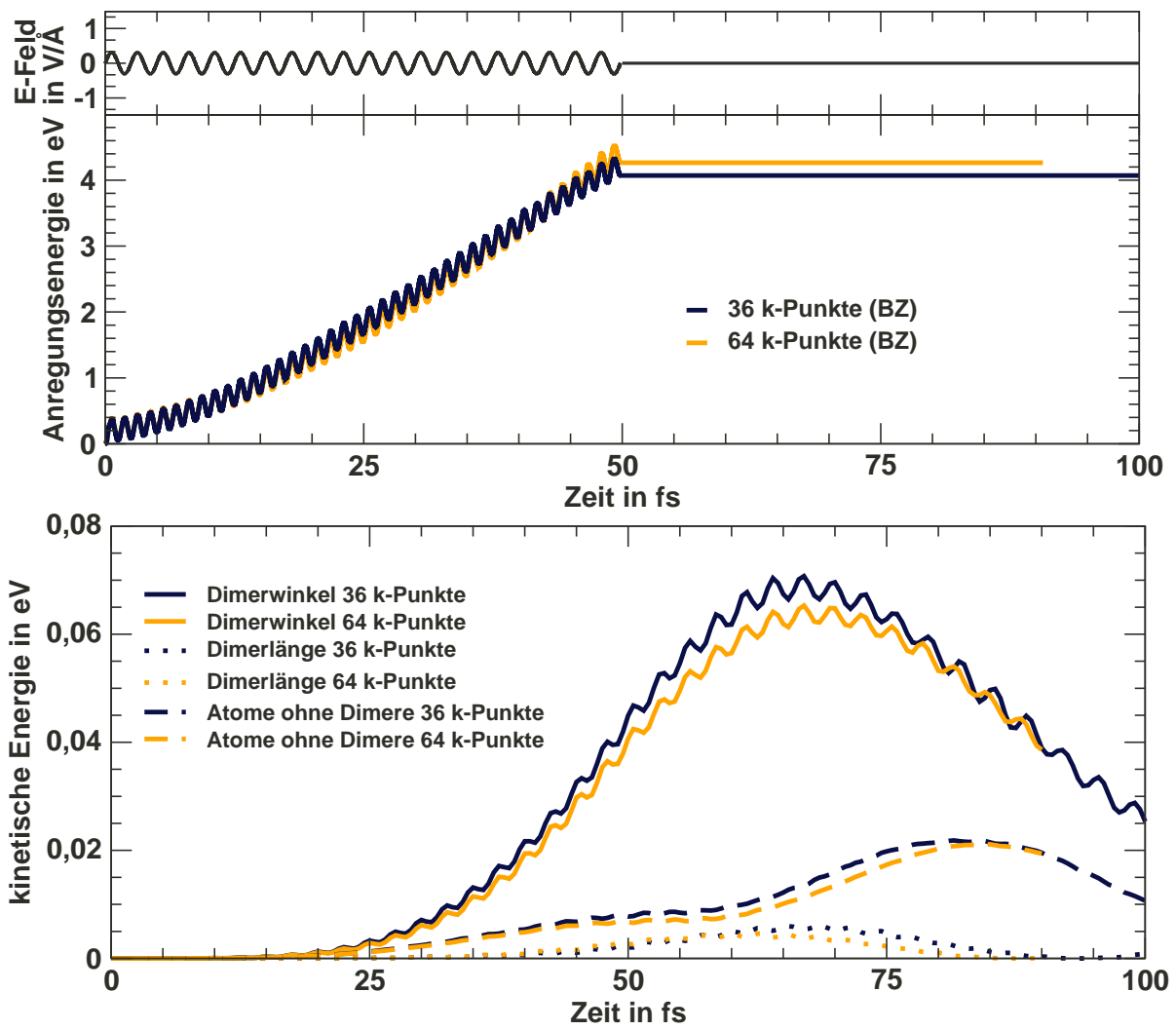


Abbildung B.2: In das System eingebrachte Energie und kinetische Energien zum direkten Vergleich zweier k -Punktsätze mit unterschiedlich vielen k -Punkten.

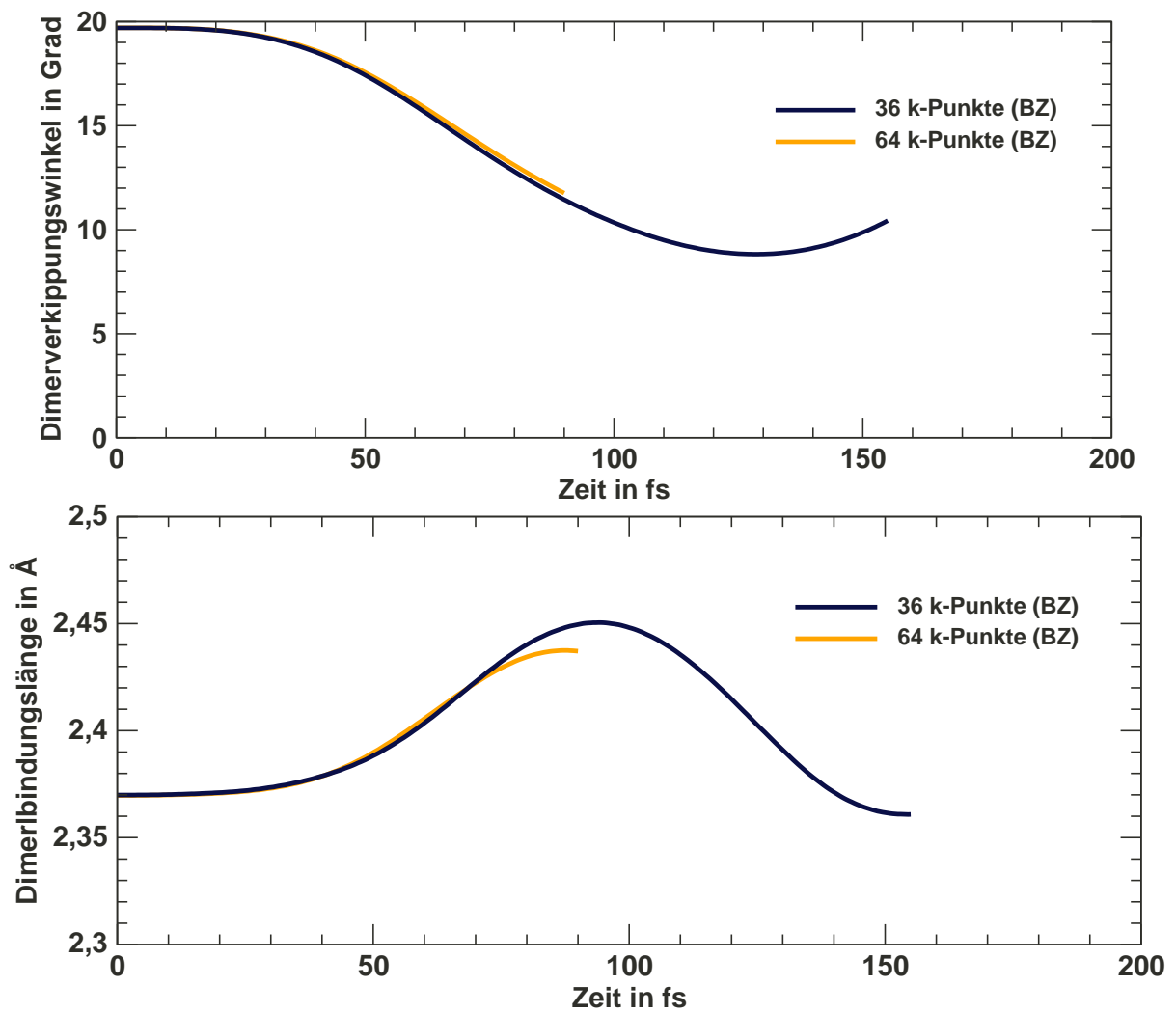


Abbildung B.3: Dimerverkippungswinkel und Dimerbindungslänge zum direkten Vergleich zweier k -Punktsätze mit unterschiedlich vielen k -Punkten.

Literaturverzeichnis

- [1] DANTUS, MARCOS, MARK J. ROSKER und AHMED H. ZEWEIL: *Real-time femto-second probing of "transition states" in chemical reactions*. The Journal of Chemical Physics, 87(4):2395–2397, 1987.
- [2] ZEWEIL, A. H.: *Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers - (Nobel lecture)*. Angewandte Chemie-International Edition, 39(373):2587–2631, 2000.
- [3] ZEWEIL, A.H.: *Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond*. Journal of Physical Chemistry A, 104(24):5660–5694, 2000.
- [4] ZEWEIL, A. H.: *Femtochemistry. Past, present, and future*. Pure and Applied Chemistry, 72(12):2219–2231, 2000.
- [5] BASKIN, J.S., L. BANARES, S. PEDERSEN und A.H. ZEWEIL: *Femtosecond real-time probing of reactions. 20. dynamics of twisting, alignment, and IVR in the trans-stilbene isomerization reaction*. Journal of Physical Chemistry, 100(29):11920–11933, 1996.
- [6] BALZANI, VINCENZO, MIGUEL CLEMENTE-LEON, ALBERTO CREDI, BELEN FERRER, MARGHERITA VENTURI, AMAR H. FLOOD und J. FRASER STODDART: *Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 103(5):1178–1183, 2006.
- [7] KELLY, T. ROSS, HARSHANI DE SILVA und RICHARD A. SILVA: *Unidirectional rotary motion in a molecular system*. Nature, 401:150–152, 1999.
- [8] KOUMURA, NAGATOSHI, ROBERT W. J. ZIJLSTRA, RICHARD A. VAN DELDEN, NOBUYUKI HARADA und BEN L. FERGINGA: *Light-driven monodirectional molecular rotor*. Nature, 401:152–155, 1999. 10.1038/43646.
- [9] LEIGH, DAVID A., JENNY K. Y. WONG, FRANCOIS DEHEZ und FRANCESCO ZERBETTO: *Unidirectional rotation in a mechanically interlocked molecular rotor*. Nature, 424:174–179, 2003.
- [10] BALZANI, V., A. CREDI und M. VENTURI: *Molecular devices and machines*. Nano Today, 2:18–25, 2007.

- [11] SHIRAI, Y., J. F. MORIN, T. SASAKI, J. M. GUERRERO und J. M. TOUR: *Recent progress on nanovehicles*. Chemical Society Reviews, 35(59):1043–1055, 2006.
- [12] FRITZ, D. M., D. A. REIS, B. ADAMS, R. A. AKRE, J. ARTHUR, C. BLOME, P. H. BUCKSBAUM, A. L. CAVALIERI, S. ENGEMANN, S. FAHY, R. W. FALCONE, P. H. FUOSS, K. J. GAFFNEY, M. J. GEORGE, J. HAJDU, M. P. HERTLEIN, P. B. HILLYARD, M. HORN-VON HOEGEN, M. KAMMLER, J. KASPAR, R. KIENBERGER, P. KREJCIK, S. H. LEE, A. M. LINDENBERG, B. MCFARLAND, D. MEYER, T. MONTAGNE, E. D. MURRAY, A. J. NELSON, M. NICOUL, R. PAHL, J. RUDATI, H. SCHLARB, D. P. SIDONS, K. SOKOLOWSKI-TINTEN, TH. TSCHENTSCHER, D. VON DER LINDE und J. B. HASTINGS: *Ultrafast Bond Softening in Bismuth: Mapping a Solid's Interatomic Potential with X-rays*. Science, 315(5812):633–636, 2007.
- [13] SOKOLOWSKI-TINTEN, K., C. BLOME, J. BLUMS, A. CAVALLERI, C. DIETRICH, A. TARASEVITCH, I. USCHMANN, E. FORSTER, M. KAMMLER, M. HORN-VON HOEGEN und D. VON DER LINDE: *Femtosecond X-ray measurement of coherent lattice vibrations near the Lindemann stability limit*. Nature, 422(21):287–289, 2003.
- [14] SOKOLOWSKI-TINTEN, KLAUS und DIETRICH VON DER LINDE: *Ultrafast phase transitions and lattice dynamics probed using laser-produced x-ray pulses*. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(49):R1517–R1536, 2004.
- [15] LAUE, MAX VON: *Concerning the detection of X-ray interferences*. Nobel Lectures, 1915.
- [16] BRAGG, LAWRENCE: *The diffraction of X-rays by crystals*. Nobel Lectures, 1922.
- [17] SOKOLOWSKI-TINTEN, KLAUS und DIETRICH VON DER LINDE: *Momentbilder atomarer Strukturen*. Physik Journal, 12:49, 2004.
- [18] YOKOYAMA, TAKASHI und KUNIO TAKAYANAGI: *Anomalous flipping motions of buckled dimers on the Si(001) surface at 5 K*. Physical Review B, 61(8):R5078–R5081, 2000.
- [19] ENTA, Y., S. SUZUKI und S. KONO: *Angle-resolved-photoemission study of the electronic structure of the Si(001)c(4×2) surface*. Physical Review Letters, 65(21):2704–2707, 1990.
- [20] SHKREBTII, A. I. und R. DEL SOLE: *Microscopic calculation of the optical properties of Si(100)2×1: Symmetric versus asymmetric dimers*. Physical Review Letters, 70(17):2645–2648, 1993.
- [21] BULLOCK, E. L., R. GUNNELLA, L. PATTHEY, T. ABUKAWA, S. KONO, C. R. NATOLI und L. S. O. JOHANSSON: *Surface core-level photoelectron diffraction from Si dimers at the Si(001)-(2×1) surface*. Physical Review Letters, 74(14):2756–2759, 1995.

- [22] TROMP, R. M., R. J. HAMERS und J. E. DEMUTH: *Si(001) dimer structure observed with scanning tunneling microscopy*. Physical Review Letters, 55(12):1303–1306, 1985.
- [23] WOLKOW, ROBERT A.: *Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature*. Physical Review Letters, 68(17):2636–2639, 1992.
- [24] CHADI, D. J.: *Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) surfaces*. Physical Review Letters, 43(1):43–47, 1979.
- [25] APPELBAUM, JOEL A., G. A. BARAFF und D. R. HAMANN: *Si(100) Surface reconstruction: Spectroscopic selection of a structural model*. Physical Review Letters, 35(11):729–732, 1975.
- [26] HEALY, SORCHA B., CLAUDIA FILIPPI, P. KRATZER, E. PENEV und M. SCHEFFLER: *Role of electronic correlation in the Si(100) reconstruction: A quantum Monte Carlo study*. Physical Review Letters, 87(1):016105, 2001.
- [27] GUNNELLA, R., E. L. BULLOCK, L. PATTHEY, C. R. NATOLI, T. ABUKAWA, S. KONO und L. S. O. JOHANSSON: *Surface-core-level-shift low-energy photoelectron diffraction: The 2×1 -Si(001) surface*. Physical Review B, 57(23):14739–14748, 1998.
- [28] JANZEN, A., B. KRENZER, O. HEINZ, P. ZHOU, D. THIEN, A. HANISCH, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF, D. VON DER LINDE und M. HORN VON HOEGEN: *A pulsed electron gun for ultrafast electron diffraction at surfaces*. Review of Scientific Instruments, 78(1):013906, 2007.
- [29] JANZEN, A., B. KRENZER, P. ZHOU, D. VON DER LINDE und M. H. V. HOEGEN: *Ultrafast electron diffraction at surfaces after laser excitation*. Surface Science, 600:4094–4098, 2006.
- [30] KRENZER, B., A. JANZEN, P. ZHOU, D. VON DER LINDE und M. HORN-VON HOEGEN: *Thermal boundary conductance in heterostructures studied by ultrafast electron diffraction*. New Journal of Physics, 8(9):190, 2006.
- [31] WEINELT, MARTIN, MICHAEL KUTSCHERA, THOMAS FAUSTER und MICHAEL ROHLFING: *Dynamics of exciton formation at the Si(100) $c(4\times 2)$ Surface*. Physical Review Letters, 92(12):126801, 2004.
- [32] *Electronic structure of Si(100) at high laser intensities: A time resolved photoemission study using the BESSY low- α mode*. http://www.bessy.de/announcements/workshops/ultrashort/ultrashort_2005.pdf, 2005.
- [33] GIESSEL, T., D. BROCKER, P. SCHMIDT und W. WIDDRA: *Time-resolving and energy-dispersive photoelectron detector for combined laser and synchrotron radiation experiments*. Review of Scientific Instruments, 74(11):4620–4624, 2003.

- [34] HOHENBERG, P. und W. KOHN: *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [35] RUNGE, ERICH und E. K. U. GROSS: *Density-functional theory for time-dependent systems*. Physical Review Letters, 52(12):997, 1984.
- [36] LINDENBLATT, M. und E. PEHLKE: *Time-dependent density-functional molecular-dynamics study of the isotope effect in chemisorption*. Surface Science, 600(26):5068–5073, 2006.
- [37] LINDENBLATT, M. und E. PEHLKE: *Ab initio simulation of the spin transition during chemisorption: H/Al(111)*. Physical Review Letters, 97(21):216101, 2006.
- [38] LINDENBLATT, M., J. VAN HEYS und E. PEHLKE: *Molecular dynamics of non-adiabatic processes at surfaces: Chemisorption of H/Al(111)*. Surface Science, 600(27):3624–3628, 2006.
- [39] HEYS, J. VAN, M. LINDENBLATT und E. PEHLKE: *Molecular-dynamics simulations of non-adiabatic processes at surfaces*. Phase Transitions, 78(51):773–786, 2005.
- [40] NIENHAUS, H.: *Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces*. Surface Science Reports, 45(349):3–78, 2002.
- [41] KOHN, W. und L. J. SHAM: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [42] WAGNER, F., TH. LALOYLAUX und M. SCHEFFLER: *Errors in Hellmann-Feynman forces due to occupation-number broadening and how they can be corrected*. Physical Review B, 57(4):2102–2107, 1998.
- [43] FILIPPI, CLAUDIA, SORCHA B. HEALY, P. KRATZER, E. PEHLKE und M. SCHEFFLER: *Quantum Monte Carlo calculations of H₂ dissociation on Si(001)*. Physical Review Letters, 89(16):166102, 2002.
- [44] PEHLKE, E. und M. SCHEFFLER: *Theory of adsorption and desorption of H₂/Si(001)*. Physical Review Letters, 74(6):952–955, 1995.
- [45] MOLL, N., M. BOCKSTEDTE, M. FUCHS, E. PEHLKE und M. SCHEFFLER: *Application of generalized gradient approximations: The diamond β -tin phase transition in Si and Ge*. Physical Review B, 52(4):2550–2556, 1995.
- [46] FUCHS, M., M. BOCKSTEDTE, E. PEHLKE und M. SCHEFFLER: *Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange correlation*. Physical Review B, 57(4):2134–2145, 1998.
- [47] JUAN, YU-MIN und EFTHIMIOS KAXIRAS: *Application of gradient corrections to density-functional theory for atoms and solids*. Physical Review B, 48(20):14944–14952, 1993.

- [48] MARQUES, M. A. L., ALBERTO CASTRO und ANGEL RUBIO: *Assessment of exchange-correlation functionals for the calculation of dynamical properties of small clusters in time-dependent density functional theory*. The Journal of Chemical Physics, 115(7):3006–3014, 2001.
- [49] TULLY, JC: *Molecular-Dynamics with electronic-transitions*. Journal of Chemical Physics, 93(65):1061–1071, 1990.
- [50] LEEUWEN, ROBERT VAN: *Causality and symmetry in time-dependent density-functional theory*. Physical Review Letters, 80(6):1280–1283, 1998.
- [51] ONIDA, GIOVANNI, LUCIA REINING und ANGEL RUBIO: *Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches*. Review of Modern Physics, 74(2):601–659, 2002.
- [52] REINING, LUCIA, VALERIO OLEVANO, ANGEL RUBIO und GIOVANNI ONIDA: *Excitonic effects in solids described by time-dependent density-functional theory*. Physical Review Letters, 88(6):066404, 2002.
- [53] PECHUKAS, PHILIP und JOHN C. LIGHT: *On the exponential form of time-displacement operators in quantum mechanics*. The Journal of Chemical Physics, 44(10):3897–3912, 1966.
- [54] SUZUKI, M.: *General nonsymmetric higher-order decomposition of exponential operators and symplectic integrators*. Journal of the physical Society of Japan, 61(13):3015–3019, 1992.
- [55] SUZUKI, MASUO und TAKASHI YAMAUCHI: *Convergence of unitary and complex decompositions of exponential operators*. Journal of Mathematical Physics, 34(10):4892–4897, 1993.
- [56] SUGINO, OSAMU und YOSHIYUKI MIYAMOTO: *Density-functional approach to electron dynamics: Stable simulation under a self-consistent field*. Physical Review B, 59(4):2579–2586, 1999.
- [57] PEHLKE, ECKHARD. Private Mitteilung.
- [58] CHADI, D. J. und MARVIN L. COHEN: *Special points in the brillouin zone*. Physical Review B, 8(12):5747–5753, 1973.
- [59] MONKHORST, HENDRIK J. und JAMES D. PACK: *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 13(12):5188–5192, 1976.
- [60] BOCKSTEDTE, M., A. KLEY, J. NEUGEBAUER und M. SCHEFFLER: *Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics*. Computers Physics Communications, 107(58):187–222, 1997.

- [61] ARIAS, T. A., M. C. PAYNE und J. D. JOANNOPOULOS: *Ab initio molecular-dynamics techniques extended to large-length-scale systems*. Physical Review B, 45(4):1538–1549, 1992.
- [62] BARTH, U. VON und C. D. GELATT: *Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations*. Physical Review B, 21(6):2222–2228, 1980.
- [63] BACHELET, G. B., D. R. HAMANN und M. SCHLÜTER: *Pseudopotentials that work: From H to Pu*. Physical Review B, 26(8):4199–4228, 1982.
- [64] KLEINMAN, LEONARD und D. M. BYLANDER: *Efficacious form for model pseudopotentials*. Physical Review Letters, 48(20):1425–1428, 1982.
- [65] FUCHS, M. und M. SCHEFFLER: *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory*. Computer Physics Communications, 119(60):67–98, 1999.
- [66] GONZE, XAVIER, ROLAND STUMPF und MATTHIAS SCHEFFLER: *Analysis of separable potentials*. Physical Review B, 44(16):8503–8513, 1991.
- [67] MAHAJAN, SUBASH und K. S. SREE HARSHA: *Principles of growth and processing of semiconductors*. McGraw-Hill, 1998.
- [68] APPELBAUM, JOEL A., G. A. BARAFF und D. R. HAMANN: *The Si (100) surface: A theoretical study of the unreconstructed surface*. Physical Review B, 11(10):3822–3831, 1975.
- [69] APPELBAUM, JOEL A., G. A. BARAFF und D. R. HAMANN: *The Si (100) surface. II. A theoretical study of the relaxed surface*. Physical Review B, 12(12):5749–5757, 1975.
- [70] APPELBAUM, JOEL A., G. A. BARAFF und D. R. HAMANN: *The Si (100) surface. III. Surface reconstruction*. Physical Review B, 14(2):588–601, 1976.
- [71] LI, YAN JUN, HIKARU NOMURA, NAOYUKI OZAKI, YOSHITAKA NAITOH, MASAMI KAGESHIMA, YASUHIRO SUGAWARA, CHRIS HOBBS und LEV KANTOROVICH: *Origin of $p(2\times 1)$ phase on Si(001) by Noncontact Atomic Force Microscopy at 5 K*. Physical Review Letters, 96(10):106104, 2006.
- [72] YOSHIDA, SHOJI, TOMOHIKO KIMURA, OSAMU TAKEUCHI, KENJI HATA, HARUHIRO OIGAWA, TOSHIHIKO NAGAMURA, HIROSHI SAKAMA und HIDEMI SHIGEKAWA: *Probe effect in scanning tunneling microscopy on Si(001) low-temperature phases*. Physical Review B, 70(23):235411, 2004.

- [73] DUBOIS, M., L. PERDIGAO, C. DELERUE, G. ALLAN, B. GRANDIDIER, D. DERESMES und D. STIEVENARD: *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of reconstructed Si(100) surfaces*. Physical Review B, 71(16):165322, 2005.
- [74] PENNEC, Y., M. HORN VON HOEGEN, XIAOBIN ZHU, D. C. FORTIN und M. R. FREEMAN: *Dynamics of an ising chain under local excitation: A scanning tunneling microscopy study of Si(100) dimer rows at 5 K*. Physical Review Letters, 96(2):026102, 2006.
- [75] MADELUNG, OTFRIED (Herausgeber): *Semiconductors Basic Data*. Springer-Verlag, 1996.
- [76] RAMSTAD, A., G. BROCKS und P. J. KELLY: *Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction*. Physical Review B, 51(20):14504–14523, 1995.
- [77] GAVIOLI, LUCA, MARIA GRAZIA BETTI und CARLO MARIANI: *Dynamics-Induced Surface Metallization of Si(100)*. Physical Review Letters, 77(18):3869–3872, 1996.
- [78] CHO, JUN-HYUNG und JUNG-YUP LEE: *Origin of surface metallization of Si(001) at high temperatures*. Physical Review B, 71(7):075307, 2005.
- [79] SEINO, K., W. G. SCHMIDT und F. BECHSTEDT: *Energetics of Si(001) surfaces exposed to electric fields and charge injection*. Physical Review Letters, 93(3):036101, 2004.
- [80] SCHMIDT, W. G. und K. SEINO: *Si(001) $c(4\times 2)$ - $p(2\times 2)$ surface phase transitions induced by electric fields and doping*. Current Applied Physics, 6:331–333, 2006.
- [81] SAGISAKA, KEISUKE, DAISUKE FUJITA und GIYUU KIDO: *Phase manipulation between $c(4\times 2)$ and $p(2\times 2)$ on the Si(100) surface at 4.2 K*. Physical Review Letters, 91(14):146103, 2003.
- [82] SAGISAKA, KEISUKE, DAISUKE FUJITA, GIYUU KIDO und NOBUYUKI KOGUCHI: *Temperature dependence of the phase manipulation feasibility between $c(4x2)$ and $p(2x2)$ on the Si(100) surface*. Surface Science, 566-568:767–771, 2004.
- [83] KAWAI, H., O. NARIKIYO und K. MATSUFUJI: *Structural phase transition between $c(4x2)$ and $p(2x2)$ structures on Si(001) surface under observation by scanning tunneling microscopy*. Journal of Physical Society of Japan, 76(44), 2007.
- [84] ROHLFING, MICHAEL, PETER KRÜGER und JOHANNES POLLMANN: *Quasiparticle band-structure calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using Gaussian-orbital basis sets*. Physical Review B, 48(24):17791–17805, 1993.
- [85] ROHLFING, MICHAEL, PETER KRÜGER und JOHANNES POLLMANN: *Metallic nature of the symmetric dimer model of Si(001)- (2×1)* . Physical Review B, 52(19):13753–13756, 1995.

- [86] ROHLFING, MICHAEL, PETER KRÜGER und JOHANNES POLLMANN: *Efficient scheme for GW quasiparticle band-structure calculations with applications to bulk Si and to the Si(001)-(2×1) surface*. Physical Review B, 52(3):1905–1917, 1995.
- [87] NORTHROP, JOHN E.: *Electronic structure of Si(100)c(4×2) calculated within the GW approximation*. Physical Review B, 47(15):10032–10035, 1993.
- [88] GIANNOZZI, PAOLO, STEFANO DE GIRONCOLI, PASQUALE PAVONE und STEFANO BARONI: *Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors*. Physical Review B, 43(9):7231–7242, 1991.
- [89] DOLLING, G.: *Microscopic origins of stress on semiconductor surfaces*. In: EKLAND, S. (Herausgeber): *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids*, Band 2, 1963.
- [90] NILSSON, G. und G. NELIN: *Study of the homology between silicon and germanium by thermal-neutron spectrometry*. Physical Review B, 6(10):3777–3786, 1972.
- [91] HOLT, M., Z. WU, HAWOONG HONG, P. ZSCHACK, P. JEMIAN, J. TISCHLER, HAYDN CHEN und T.-C. CHIANG: *Determination of phonon dispersions from X-ray transmission scattering: The example of silicon*. Physical Review Letters, 83(16):3317–3319, 1999.
- [92] AOUISSI, M., I. HAMDI, N. MESKINI und A. QTEISH: *Phonon spectra of diamond, Si, Ge, and alpha-Sn: Calculations with real-space interatomic force constants*. Physical Review B, 74(5):054302, 2006.
- [93] DUTCHER, J. R., S. LEE, B. HILLEBRANDS, G. J. McLAUGHLIN, B. G. NICKEL und G. I. STEGEMAN: *Surface-grating-induced zone folding and hybridization of surface acoustic modes*. Physical Review Letters, 68(16):2464–2467, 1992.
- [94] TAKAGI, N., S. SHIMONAKA, T. ARUGA und M. NISHIJIMA: *Surface phonons of the Si(001)(2×1) surface*. Physical Review B, 60(15):10919–10925, 1999.
- [95] ALLAN, DOUGLAS C. und E. J. MELE: *Surface vibrational excitations on Si(001) 2×1*. Physical Review Letters, 53(8):826–829, 1984.
- [96] MAZUR, A. und J. POLLMANN: *Surface vibrational excitations on Si(001)-(2×1)*. Physical Review Letters, 57(14):1811, 1986.
- [97] ALLAN, D. C. und E. J. MELE: *Allan and Mele respond*. Physical Review Letters, 57(14):1812, 1986.
- [98] ALERHAND, O. L. und E. J. MELE: *Surface reconstruction and vibrational excitations of Si(001)*. Physical Review B, 35(11):5533–5546, 1987.
- [99] MAZUR, A. und J. POLLMANN: *Anisotropy of the mean-square displacements at the Si(001)-(2x1) surface*. Surface Science, 225(25):72–80, 1990.

- [100] TÜTÜNCÜ, H. M., S. J. JENKINS und G. P. SRIVASTAVA: *Theoretical studies of atomic vibrations on the Si(001)(2×1) surface*. Physical Review B, 56(8):4656–4664, 1997.
- [101] FRITSCH, J. und P. PAVONE: *Ab initio calculation of the structure, electronic states, and the phonon dispersion of the Si(100) surface*. Surface Science, 344(60):159–173, 1995.
- [102] STIGLER, W., P. PAVONE und J. FRITSCH: *Structural and dynamical properties of Ge(001) in comparison with Si(001) and C(001)*. Physical Review B, 58(20):13686–13697, 1998.
- [103] SRIVASTAVA, G. P.: *Geometry, electrons, phonons and reactions on Si(001) surfaces*. Computer Physics Communications, 137(81):143–162, 2001.
- [104] FRITSCH, J. und U. SCHRODER: *Density functional calculation of semiconductor surface phonons*. Physics reports-review section of physics letters, 309(398):209–331, 1999.
- [105] DABROWSKI, JAROSLAW und MATTHIAS SCHEFFLER: *Self-consistent study of the electronic and structural properties of the clean Si(001)(2 x 1) surface*. Applied Surface Science, 56-58:15–19, 1992.
- [106] KENTSCH, CARSTEN, MICHAEL KUTSCHERA, MARTIN WEINELT, THOMAS FAUSTER und MICHAEL ROHLFING: *Electronic structure of Si(100) surfaces studied by two-photon photoemission*. Physical Review B, 65(3):035323, 2001.
- [107] ROHLFING, MICHAEL und STEVEN G. LOUIE: *Electron-hole excitations and optical spectra from first principles*. Physical Review B, 62(8):4927–4944, 2000.
- [108] WEINELT, M., M. KUTSCHERA, R. SCHMIDT, C. ORTH, T. FAUSTER und M. ROHLFING: *Electronic structure and electron dynamics at Si(100)*. Applied Physics A-materials science & Processing, 80(68):995–1003, 2005.
- [109] FAUSTER, T. und M. WEINELT: *Carrier dynamics on surfaces studied by two-photon photoemission*. Surface Science, 593(30):1–11, 2005.
- [110] PERDIGAO, L., D. DERESMES, B. GRANDIDIER, M. DUBOIS, C. DELERUE, G. ALLAN und D. STIEVENARD: *Semiconducting surface reconstructions of p-type Si(100) substrates at 5 K*. Physical Review Letters, 92(21):216101, 2004.
- [111] FUKAYA, Y. und Y. SHIGETA: *Phase transition from asymmetric to symmetric dimer structure on the Si(001) surface at high temperature*. Physical Review Letters, 91(12):126103, 2003.

- [112] UDA, T., H. SHIGEKAWA, Y. SUGAWARA, S. MIZUNO, H. TOCHIHARA, Y. YAMASHITA, J. YOSHINOBU, K. NAKATSUJI, H. KAWAI und F. KOMORI: *Ground state of the Si(001) surface revisited - is seeing believing?* Progress in Surface Science, 76(47):147–162, 2004.
- [113] VOELKMANN, C., M. REICHEL, T. MEIER, S. W. KOCH und U. HOFER: *Five-wave-mixing spectroscopy of ultrafast electron dynamics at a Si(001) surface*. Physical Review Letters, 92(12):127405, 2004.
- [114] EGGERT, PHILIPP: *Theoretische Untersuchung von Vielteilcheneffekten auf Silizium-Halbleiteroberflächen*. Doktorarbeit, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Berlin, 2005.
- [115] GOMOYUNOVA, M. V. und I. I. PRONIN: *Photoelectron spectroscopy of atomic core levels on the silicon surface: A review*. Technical Physics, 49(199):1249–1279, 2004.
- [116] MACHIDA, S., M. NAGAO, S. YAMAMOTO, Y. KAKEFUDA, K. MUKAI, Y. YAMASHITA und J. YOSHINOBU: *Electronic states and chemical reactivity of Si(100)c(4 × 2) surface at low temperature studied by high resolution Si 2p core level photoelectron spectroscopy*. Surface Science, 532(33):716–720, 2003.
- [117] KOH, H., J. W. KIM, W. H. CHOI und H. W. YEOM: *Reinvestigation of the Si 2p photoemission line shape from a clean Si(001)c(4 × 2) surface*. Physical Review B, 67(7):073306, 2003.
- [118] LANDEMARK, ERIK, C. J. KARLSSON, Y.-C. CHAO und R. I. G. UHRBERG: *Core-level spectroscopy of the clean Si(001) surface: Charge transfer within asymmetric dimers of the 2 × 1 and c(4 × 2) reconstructions*. Physical Review Letters, 69(10):1588–1591, 1992.
- [119] PEHLKE, E. und M. SCHEFFLER: *Evidence for site-sensitive screening of core holes at the Si and Ge (001) surface*. Physical Review Letters, 71(14):2338–2341, 1993.
- [120] ROHLFING, MICHAEL, PETER KRÜGER und JOHANNES POLLMANN: *Quasiparticle calculations of surface core-level shifts*. Physical Review B, 56(4):2191–2197, 1997.
- [121] DABROWSKI, J., E. PEHLKE und M. SCHEFFLER. In: JIANG, P. und H.-Z. ZHENG (Herausgeber): *Proceedings of the 21st International Conference on the Physics of Semiconductors*. World Scientific, Singapore, 1992.
- [122] KANASAKI, J., K. KATOH, Y. IMANISHI und K. TANIMURA: *Electronic bond rupture of Si-Dimers on Si(001)-(2 × 1) induced by pulsed laser excitation*. Applied Physics A-materials science & Processing, 79(14):865–868, 2004.
- [123] XU, JUN, S. H. OVERBURY und J. F. WENDELKEN: *Selective laser removal of the dimer layer from Si(100) surfaces revealed by scanning tunneling microscopy*. Physical Review B, 53(8):R4245–R4248, 1996.

- [124] KANASAKI, J., M. NAKAMURA, K. ISHIKAWA und K. TANIMURA: *Primary processes of laser-induced selective dimer-layer removal on Si(001)-(2×1)*. Physical Review Letters, 89(25):257601, 2002.
- [125] KANASAKI, J. und K. TANIMURA: *Laser-induced electronic bond breaking and desorption on Si(001)-(2 × 1)*. Surface Science, 528(18):127–131, 2003.
- [126] GÓMEZ-ABAL, R. und W. HÜBNER: *Simple model for laser-induced electron dynamics*. Physical Review B, 65(19):195114, 2002.
- [127] GAO, J und X XIA: *A priori evaluation of aqueous polarization effects through Monte Carlo QM-MM simulations*. Science, 258(5082):631–635, 1992.
- [128] MERCER, I. P., I. R. GOULD und D. R. KLUG: *Optical properties of solvated molecules calculated by a QMMM method - Chlorophyll a and bacteriochlorophyll a*. Faraday Discussions, (24):51–62, 1997.
- [129] MERCER, I.P., I.R. GOULD und D.R. KLUG: *A quantum mechanical/molecular mechanical approach to relaxation dynamics: Calculation of the optical properties of solvated bacteriochlorophyll-a*. Journal of Physical Chemistry B, 103(36):7720–7727, 1999.
- [130] CSANYI, GABOR, T. ALBARET, M. C. PAYNE und A. DE VITA: *“Learn on the fly”: A hybrid classical and quantum-mechanical molecular dynamics simulation*. Physical Review Letters, 93(17):175503, 2004.
- [131] PAYNE, M. C., G. CSANYI, T. ALBARET und A. DE VITA: *A novel quantum/classical hybrid simulation technique*. ChemPhysChem, 6(18):1731–1734, 2005.
- [132] MORAS, G., G. CSANYI, M. C. PAYNE und A. DE VITA: *A novel molecular dynamics approach to large semiconductor systems*. Physica B: Condensed Matter, 376(6):936–939, 2006.
- [133] CSANYI, G., G. MORAS, J. R. KERMODE, M. C. PAYNE, A. MAINWOOD und A. DE VITA: *Multiscale modeling of defects in semiconductors: A novel molecular-dynamics scheme*. Theory of defects in semiconductors, 104(34):193–212, 2007.
- [134] SMITH, HELEN M. J.: *The theory of the vibrations and the Raman spectrum of the diamond lattice*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, 241, 1948.
- [135] HERMAN, FRANK: *Lattice vibrational spectrum of germanium*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 8:405–418, 1959.
- [136] PATEL, C, W F SHERMAN und G R WILKINSON: *Reinvestigation of the lattice dynamics of diamond on the basis of a Born-von Karman model*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 17(34):6063–6069, 1984.

- [137] DOLLING, G und R A COWLEY: *The thermodynamic and optical properties of germanium, silicon, diamond and gallium arsenide*. Proceedings of the Physical Society, 88(2):463–494, 1966.
- [138] B. D. SINGH, B. DAYAL: *Crystal vibrations of silicon by the use of valence force potentials*. physica status solidi (b), 38:141–150, 1970.
- [139] SOLBRIG, JR. A. W.: *Valence force potentials for calculating crystal vibrations in silicon*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 32:1761–1768, 1971.
- [140] FLENSBURG, CLAUS und ROBERT F. STEWART: *Lattice dynamical Debye-Waller factor for silicon*. Physical Review B, 60(1):284–291, 1999.
- [141] ZDETSIS, A. D. und C. S. WANG: *Lattice dynamics of Ge and Si using the Born-von Karman model*. Physical Review B, 19(6):2999–3003, 1979.
- [142] PANDEY, B P und B DAYAL: *Lattice dynamics of silicon and diamond*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 6(20):2943–2946, 1973.
- [143] BLANCHARD, R. und Y. P. VARSHNI: *Lattice dynamics of diamond*. Physical Review, 159(3):599–602, 1967.
- [144] WARREN, J. L., J. L. YARNELL, G. DOLLING und R. A. COWLEY: *Lattice dynamics of diamond*. Physical Review, 158(3):805–808, 1967.
- [145] STILLINGER, FRANK H. und THOMAS A. WEBER: *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*. Physical Review B, 31(8):5262–5271, 1985.
- [146] JIAN, ZI, ZHANG KAIMING und XIE XIDE: *Modification of Stillinger-Weber potentials for Si and Ge*. Physical Review B, 41(18):12915–12918, 1990.
- [147] GONZE, XAVIER und CHANGYOL LEE: *Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory*. Physical Review B, 55(16):10355–10368, 1997.
- [148] GONZE, X., J. M. BEUKEN, R. CARACAS, F. DETRAUX, M. FUCHS, G. M. RIGNANESE, L. SINDIC, M. VERSTRAETE, G. ZERAH, F. JOLLET, M. TORRENT, A. ROY, M. MIKAMI, P. GHOSEZ, J. Y. RATY und D. C. ALLAN: *First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*. Computational materials science, 25(74):478–492, 2002.
- [149] GONZE, X., G. M. RIGNANESE, M. VERSTRAETE, J. M. BEUKEN, Y. POUILLON, R. CARACAS, F. JOLLET, M. TORRENT, G. ZERAH, M. MIKAMI, P. GHOSEZ, M. VEITHEN, J. Y. RATY, V. OLEVANOV, F. BRUNEVAL, L. REINING, R. GODBY, G. ONIDA, D. R. HAMANN und D. C. ALLAN: *A brief introduction to the ABINIT software package*. Zeitschrift für Kristallographie, 220(21):558–562, 2005.

- [150] SWOPE, WILLIAM C., HANS C. ANDERSEN, PETER H. BERENS und KENT R. WILSON: *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*. The Journal of Chemical Physics, 76(1):637–649, 1982.
- [151] VERLET, LOUP: *Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*. Physical Review, 159(1):98, 1967.
- [152] ALLEN, M. P. und D.J. TILDESLEY: *Computer Simulation in Chemical Physics*. Springer, 1993.
- [153] PRESS, W. H., S. A. TEUKOLSKY und W. T. VETTERLING: *Numerical recipes (in C)*. Cambridge University Press, 1993.
- [154] PETERSILKA, M., U. J. GOSSMANN und E. K. U. GROSS: *Excitation energies from time-dependent density-functional theory*. Physical Review Letters, 76(8):1212–1215, 1996.
- [155] LIDE, D. R. (Herausgeber): *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 78 Auflage, 1997.
- [156] HARTMANN, HERMANN, LOTHAR PAPULA und WOLFGANG STREHL: *Modellrechnungen an einigen Siliziumwasserstoffverbindungen vom Typ SiH_n , SiH_n^+ und SiH_n^- nach der Einzentrenmethode*. Theoretica Chimica Acta, 17(2):131–144, 1970.
- [157] WAGNER, MAX: *Gruppentheoretische Methoden in der Physik. Ein Lehr- und Nachschlagewerk*. Springer, Berlin, 1998.
- [158] HAHN, P. H., W. G. SCHMIDT und F. BECHSTEDT: *Molecular electronic excitations calculated from a solid-state approach: Methodology and numerics*. Physical Review B, 72(24):245425, 2005.
- [159] NAKATSUKASA, TAKASHI und KAZUHIRO YABANA: *Photoabsorption spectra in the continuum of molecules and atomic clusters*. The Journal of Chemical Physics, 114(6):2550–2561, 2001.
- [160] BENEDICT, LORIN X., AARON PUZDER, ANDREW J. WILLIAMSON, JEFFREY C. GROSSMAN, GIULIA GALLI, JOHN E. KLEPEIS, JEAN-YVES RATY und O. PANKRATOV: *Calculation of optical absorption spectra of hydrogenated Si clusters: Bethe-Salpeter equation versus time-dependent local-density approximation*. Physical Review B, 68(8):085310, 2003.
- [161] VASILIEV, IGOR, SERDAR ÖĞÜT und JAMES R. CHELIKOWSKY: *Ab Initio Absorption Spectra and Optical Gaps in Nanocrystalline Silicon*. Physical Review Letters, 86(9):1813–1816, 2001.

- [162] VASILIEV, IGOR und RICHARD M. MARTIN: *Time-dependent density-functional calculations with asymptotically correct exchange-correlation potentials*. Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics), 69(5):052508, 2004.
- [163] VASILIEV, IGOR, SERDAR ÖĞÜT und JAMES R. CHELIKOWSKY: *First-principles density-functional calculations for optical spectra of clusters and nanocrystals*. Physical Review B, 65(11):115416, 2002.
- [164] VASILIEV, IGOR: *Optical excitations in small hydrogenated silicon clusters: comparison of theory and experiment*. physica status solidi (b), 239(1):19–25, 2003.
- [165] LEHTONEN, OLLI und DAGE SUNDHOLM: *Optical properties of sila-adamantane nanoclusters from density-functional theory*. Physical Review B, 74(4):045433, 2006.
- [166] PULLEN, B. P., THOMAS A. CARLSON, W. E. MODDEMAN, G. K. SCHWEITZER, W. E. BULL und F. A. GRIMM: *Photoelectron spectra of methane, silane, germane, methyl fluoride, difluoromethane, and trifluoromethane*. The Journal of Chemical Physics, 53(2):768–782, 1970.
- [167] HARTMANN, HERMANN. *Zeitschrift für Naturforschung*, 2a:489, 1947.
- [168] HEYS, JAN VAN: *Ab initio Rechnungen zur Oberflächenspannung partiell mit Wasserstoff bedeckter Silizium-Oberflächen*. Diplomarbeit, Universität Essen, 2002.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jan van Heys
Geburtsdaten: 28.06.1976 in Essen
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung und Grundwehrdienst

1987-1996 Maria-Wächtler-Gymnasium in Essen
06/1996 Abitur
1996-1997 Grundwehrdienst

Studium

10/1997-12/2002 Studium der Physik in Essen
Nebenfächer: Informatik und Kryptographie
Physikalischer Schwerpunkt: Theoretische
Oberflächenphysik/numerische Physik
12/2002 Abschluss als Diplom Physiker
Titel der Diplomarbeit: „Ab initio Rechnungen zur
Oberflächenspannung Wasserstoff bedeckter
Siliziumoberflächen“
01/2003-06/2007 Doktorand mit dem Thema
„Ultraschnelle Dynamik der Si(001)-Oberfläche“

Beruf

01/2003-06/2007 wissenschaftlicher Mitarbeiter an den Universitäten
in Essen und Kiel

Referierte Veröffentlichungen

2005 Surface stress of partially H-covered Si(001) surfaces,
J. van Heys und E. Pehlke, Physical Review B 72, 125351
2005 Molecular dynamics simulations of non-adiabatic processes at
surfaces, J. van Heys, M. Lindenblatt und E. Pehlke,
Phase Transition 78, 773
2006 Molecular dynamics simulations of non-adiabatic surfaces:
Chemisorption of H/Al(111), M. Lindenblatt, J. van Heys und
E. Pehlke, Surface Science 600, 3624
2007 PEEM domain contrast of Cs/Si(001), Experiment: D. Thien,
F.-J. Meyer-zu Heringdorf, Theorie: J. van Heys, E. Pehlke,
Physical Review Letters 99, 196102