

Nichtlineare spektrale Signaturen aus *ab initio* Berechnungen von Ferroelektrika und Molekülkristallen im Kontext der innovativen Weißlichterzeugung

Zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegte Dissertation von
M. Sc. Christof Dues

Institut für Theoretische Physik
Justus–Liebig–Universität Gießen



Februar 2021

Justus–Liebig–Universität Gießen
Ludwigstraße 23
35390 Gießen

Eingereicht am: 09. Februar 2021

Disputation am:

Promotionskommission

Gutachter: Prof. Dr. Simone Sanna
Theoretische Festkörperspektroskopie, Inst. für Theoretische Physik, JLU Gießen

Gutachterin: Prof. Dr. Doreen Mollenhauer
Theoretische Chemie, Physikalisch-Chemisches Institut, JLU Gießen

Prüfer: Prof. Dr. Christian Heiliger
Festkörpertheorie, Institut für Theoretische Physik, JLU Gießen

Vorsitzender Prof. Dr. Sangam Chatterjee
Spektroskopie und Optik, I. Physikalisches Institut, JLU Gießen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Theorie	7
2.1	Lösungsansätze zum Festkörperproblem	7
2.1.1	Vom Festkörperproblem zur Kohn-Sham-Gleichung	7
2.1.2	Formulierungen der Austausch-Korrelations-Energie	12
2.1.3	Die elektronische Bandlücke	15
2.2	Berechnung der harmonischen Signaturen $\chi^{(n)}$	19
2.2.1	Frequenzverdopplung aus der Impulsmatrix	19
2.2.2	$\chi^{(n)}$ aus der Zeitentwicklung der Polarisierung	23
2.3	Zwischenfazit	29
3	Nichtlineare optische Eigenschaften der Ferroelektrika	31
3.1	Besonderheiten d. Ferroelektrika am Beispiel von LN	31
3.2	Frequenzverdopplung aus der Impulsmatrix	34
3.3	$\chi^{(n)}$ aus der Zeitentwicklung der Polarisierung	38
3.3.1	Vergleich der Ansätze Impulsmatrix und Zeitentwicklung	41
3.3.2	Frequenzverdreifung aus der Zeitentwicklung	44
3.3.3	Höhere harmonische Signaturen	47
3.4	Vergleich von LN mit KN und LT	47
3.4.1	Frequenzverdopplung	48
3.4.2	Frequenzverdreifung	50
3.5	Zwischenfazit	51
4	Molekülkristalle und ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften	53
4.1	Aufbau der Molekülkristalle aus Molekülen	54
4.2	Nichtlineare Optik von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$	57
4.2.1	Berechnung der Kristallstruktur	57
4.2.2	Vorbereitung der <i>Yambo</i> -Rechnungen und Konvergenz-Analyse	58
4.2.3	Resultierende SHG- und THG-Spektren	60
4.3	Vergleich mit Ph_4Si	67
4.4	Betrachtung von $[(\text{STB}-\text{Si})_4\text{S}_6]$	74

4.5 Zwischenfazit	78
5 Ausblick	79
6 Fazit	83
Literaturverzeichnis	87
Publikationen des Autors	97
Danksagung	99
Selbstständigkeitserklärung	101

Kapitel 1

Einleitung

Meine Faszination für diese Arbeit liegt in der Interdisziplinarität unterschiedlicher Fachgebiete und der Herausforderung, die Komplexität der Zusammenhänge zu entschlüsseln.

Im Jahr 2016 ist es Forschern an der Philipps–Universität Marburg und der Justus–Liebig–Universität Gießen gelungen, ein Material mit außergewöhnlichen optischen Eigenschaften zu erforschen: Es wurde ein molekularer Feststoff entdeckt, der die elektromagnetische Strahlung eines *infraroten* (IR) Lasers in ein kontinuierliches Spektrum im *sichtbaren* Frequenzbereich („weißes Licht“) konvertiert [1, 2]. Dabei behält das emittierte Licht die Direktionalität der einfallenden Strahlung. Diese Entdeckung stellt eine Innovation dar, weil sie die Vorteile des Lasers (hohe Intensität und geringe Divergenz des Strahlenganges) für ein kontinuierliches Spektrum nutzbar macht.



Abbildung 1.1 Logo der Forschergruppe FOR 2824 mit der Darstellung von 1,3,5,7-Tetrakis(4-vinylphenyl)-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastanna-adamantan, der Basis des weißlichterzeugenden, molekularen Feststoffes. (Von N. Rosemann)

Die Erforschung der Weißlichterzeugung ruft über verschiedene Fachgebiete und

Materialklassen hinweg starkes Interesse hervor [3]: Fasern von photonischen Kristallen („photonic crystal fibers“, PCF) können zur Erzeugung kontinuierlicher Spektren benutzt werden und finden in Kontexten von rein-optischen Uhren im Terahertz-Regime [4], der Pump-Seed-Synchronisation in der Femtosekunden-Physik [5], der Erzeugung von Attosekunden-Pulsen [6] sowie von Spektroskopie, Mikroskopie und Kommunikation Anwendung [7]. Es gibt viele Arbeiten, die sich der breitbandigen Photolumineszenz aufgrund ultravioletter (d.h. hochenergetischer) Anregung widmen.¹ Eine Ausnahme stellen amorphe Allotrope von Kohlenstoff („graphene ceramics“, „graphene foams“) dar, die ähnlich wie die molekularen Feststoffe gemäß [1] infolge der IR-Anregung Weißlicht emittieren [13, 14, 15]. Jedoch wird bei den Kohlenstoff-Strukturen eine im Vergleich geringere Skalierung der Weißlichtemission mit der Ausgangsleistung des IR-Lasers erfasst und auch bei dünnen Proben keine Transmission beobachtet, sodass die Direktionalität der einfallenden Strahlung nicht für das kontinuierliche Spektrum ausgenutzt werden kann.

Für derart ausrichtbare, weiße Strahlungsquellen gibt es vielfältige Anwendungen [7, 3] vom Ingenieurwesen bis zur Medizin [16, 17]. Die bisherige, komplizierte Erzeugung und Verarbeitung kann in Zukunft durch eine simple und kostengünstige Integration aus einer kommerziell erhältlichen IR-Laserdiode und einem molekularen Feststoff ersetzt werden. Deshalb wurde im Jahr 2019 die Forschergruppe FOR 2824 mit Beteiligten der Justus-Liebig-Universität Gießen und der Philipps-Universität Marburg gegründet, die sich der Untersuchung dieses molekularen Feststoffes und davon abgeleiteten Materialien widmen. Ziel ist unter anderem die Erforschung der Zusammenhänge zwischen den strukturellen bzw. chemischen Trends einerseits und den optischen Eigenschaften andererseits. Tatsächlich zeigen erste, systematische Experimente [2], dass einfallende IR-Strahlung abhängig von der Komposition der untersuchten molekularen Feststoffe entweder in ein kontinuierliches Spektrum oder in monochromatische Strahlung der doppelten Frequenz umgewandelt wird.

Bei der letztgenannten Umwandlung, der Frequenzverdopplung („second harmonic generation“, SHG) handelt es sich um einen Effekt der nichtlinearen Optik [18]. In der linearen Optik (zu der alltägliche Phänomene wie Brechung, Absorption und Reflektion zählen) wird die Ausbreitung der Photonen untersucht, deren Energie dabei entweder erhalten bleibt oder dissipiert. Bei den hohen Feldstärken eines Lasers treten jedoch zusätzliche Effekte auf, die unter anderem² zur Erzeugung von Photo-

¹Beispielsweise werden plasmonisch-dielektrische Si–Au-Nanoschwämme [8], monolithische Heterostrukturen aus Zink-Cadmium-Chalcogeniden [9], organisch-inorganischen Molekülen [10] bzw. Perovskiten [11] oder auch über organische Moleküle in Lösung oder als Festkörper [12] untersucht.

²Frequenzverdopplung (SHG) und Frequenzverdreifachung (THG) stellen nur eine Auswahl dar;

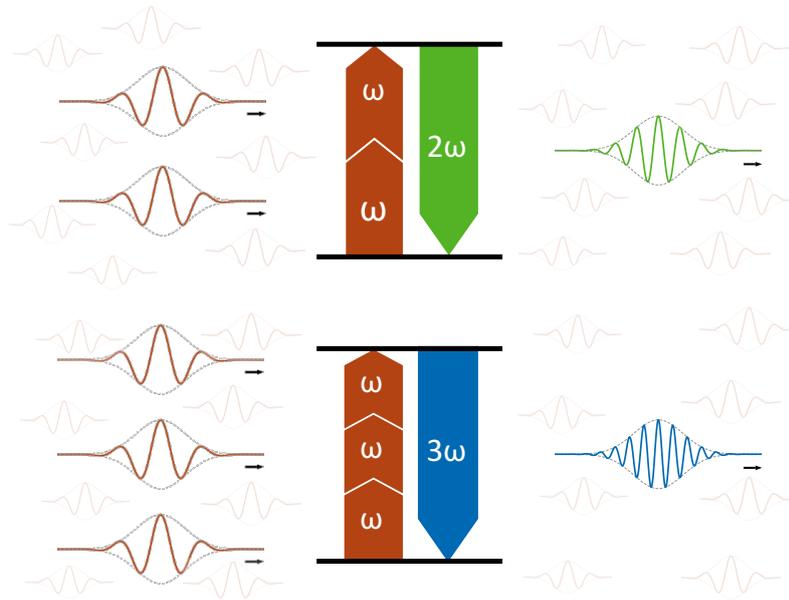


Abbildung 1.2 Prinzip der Zwei-Photonen-Resonanz (oben) und der Drei-Photonen-Resonanz (unten) in einem Zwei-Niveau-System. Auf diese Weise tragen Multi-Photon-Prozesse zur Erzeugung höherer harmonischer Frequenzen aus der einfallenden Grundfrequenz (rot) bei.

nen der zweifachen oder dreifachen Energie führen können. Solche Effekte entstehen nur bei starken elektrischen Feldern \vec{E} , die eine Deformation der Elektronenorbitale (die mit der Polarisierung \vec{P} beschrieben wird) und neue physikalische Phänomene bewirken. Im Gegensatz zur linearen Optik, in der die lineare Abhängigkeit der Felder \vec{P} und \vec{E} durch $P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$ ausgedrückt wird, werden bei hohen Werten für \vec{E} darüberhinausgehende, zusätzliche Terme in der Formel

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

relevant, die den Begriff „nichtlinear“ prägen.³ Dabei bezeichnet $\chi^{(n)}$ die Suszeptibilität n -ter Ordnung.

Es wird in Bezug auf die Weißlichterzeugung vermutet, dass auch diese im Zusammenhang mit starken nichtlinearen Effekten steht. Im Kontext der Erzeugung

zahlreiche Multi-Photon-Prozesse werden in [18] dargestellt. Generell ist die Licht-Materie-Wechselwirkung extrem umfangreich und vielfältig. Dies ist insbesondere in Bezug zum Welle-Teilchen-Dualismus zu sehen.

³Im Allgemeinen [siehe Gleichung (2.38) auf S. 21] ist die Entwicklung von \vec{P} in Ordnungen von \vec{E} von der Energie $\hbar\omega$ abhängig („spektrale Eigenschaften“), wobei hier der infrarote bis optische Bereich des elektromagnetischen Spektrums von Interesse ist. Außerdem ist die Orientierung der Kristalle und der \vec{E} -Felder zu berücksichtigen.

von superkontinuierlichen Spektren werden dazu Vierwellenmischung („Four-wave mixing“), (Eigen-)Phasenmodulationen (SPM und CPM), Anregungen von Solitonen oder angeregte Raman-Streuung genannt [3]. Allerdings ist es für die Moleküle noch ein aktueller Gegenstand der Forschung, auf welche Mechanismen die kontinuierlichen Spektren konkret zurückzuführen sind, wie sie beeinflusst werden können, warum gewisse Modifikationen der Moleküle stattdessen zu einer starken monochromatischen Nichtlinearität, d.h. SHG, führen und welche Rolle die Fernordnung dabei einnimmt [2]. Diesen Fragen kann man sich systematisch nähern, indem zusätzlich zu verschiedenen Experimenten *ab initio* Berechnungen durchgeführt werden.

Ab initio (lateinisch, „von Beginn an“) Rechnungen verzichten auf die Verwendung empirischer Parameter und führen die Berechnung von Materialeigenschaften auf die fundamentalen Prinzipien und Theorien der Physik zurück. Im Falle der Wechselwirkung von Licht und Materie steht die Quantenmechanik im Vordergrund. Die darin enthaltenen Spezialisierungen Vielteilchentheorie und Dichtefunktionaltheorie sowie die Theorie der Elektrodynamik und die Computerphysik sind dabei ebenfalls relevant. Im Idealfall wird auf empirische Parameter verzichtet, was einen entscheidenden Vorteil gegenüber parametrisierten Methoden hat. Dieses Vorgehen ermöglicht den unabhängigen Vergleich mit dem Experiment, der Synergien freisetzt und somit die Forschung nachhaltig vorantreibt:

- Im Falle der Übereinstimmung ergibt sich eine weitere Bestätigung der Theorie, die sich immer am Experiment messen lassen muss. Dafür kann sie dem Experiment zusätzliche Informationen liefern, die experimentell schwierig oder sonst nicht zugänglich sind.
- Falls sich Unterschiede zwischen Theorie und Experiment ergeben stellt auch dies einen Erkenntnisgewinn dar. Eine Analyse der Voraussetzungen, auf denen der Vergleich beruht, kann dann sowohl zu einer Weiterentwicklung der Theorie als auch zu einer alternativen Deutung des Experiments führen.

In der Festkörperphysik hat sich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) als Grundlage etabliert, in der auf Basis quantenmechanischer Näherungen (im Austausch-Korrelations-Funktional) größere Systeme mit vielen Elektronen erst berechenbar⁴ werden. Dadurch können die Grundzustandseigenschaften der Materialien zuverlässig beschrieben werden, während für die Eigenschaften des angeregten Systems die DFT-Resultate erweiterbar sind oder den Ausgangspunkt anspruchsvoller Nähe-

⁴Nichtsdestotrotz ist der Einsatz von Hochleistungsrechnern häufig vonnöten, da die Problemstellungen, Systemgrößen und Ansprüche an die Genauigkeit zugenommen haben.

rungen auf Basis der Vielteilchentheorie bilden. Grundzustandseigenschaften sind z.B. die Kristalleigenschaften Gitter und Basis, Dichte, Bindungslängen, Formationsenergien etc., die mit Hilfe der DFT in guter Übereinstimmung mit dem Experiment vorhersagbar sind. Zu den Eigenschaften des angeregten Systems gehört insbesondere die Anregung elektronischer Übergänge durch elektromagnetische Strahlung.

Im Kontext der *ab initio* Rechnungen sind die nichtlinearen optischen Eigenschaften ein bislang wenig erforschtes Gebiet. Eine solche Untersuchung stellt eine vielschichtige Aufgabe dar, weil die nichtlinearen Effekte auf Anregungen beruhen, bei denen allgemein Vielteilcheneffekte wie die Elektron-Loch-Wechselwirkung und die in der Selbstenergie $\Sigma(\omega)$ enthaltene Beiträge berücksichtigt werden müssen [19]. Eine störungstheoretische Behandlung in Leitsmann et al. [20] liefert im Falle der Frequenzverdopplung einen geschlossenen Ausdruck für $\chi^{(2)}$ auf Basis der Impulsmatrix-Elemente, jedoch ist aufgrund des Ansatzes ein Ansteigen der Komplexität bei Nichtlinearitäten höherer Ordnung zu erwarten [21] (vergleiche Seite 22). Mit der Zeitentwicklung der Polarisation nach Attaccalite und Grüning [22] sind jedoch prinzipiell alle Ordnungen der Nichtlinearitäten zugänglich, wobei Vielteilcheneffekte ebenfalls durch einen effektiven Hamilton-Operator in die Zeitentwicklung eingebunden werden können. Es ist anerkannt, dass der Ansatz einer der effizientesten Fortschritte in der Beschreibung der Response dritter Ordnung sei [23]. Mehrere aktuelle Arbeiten zu einlagigen, zweidimensionalen Halbleitern (h-BN und MoS₂ [24], SiC, ZnO und GaN [25], InSe und GaSe [26], GaAs [27]), Arbeiten zur Zwei-Photonen-Absorption in h-BN [28] und in flüssigem Wasser [21] sowie zu exzitonischen Nichtlinearitäten in Graphen-Nanotubes und Graphen-Nanoribbons [29] belegen mit der Verwendung der Zeitentwicklung der Polarisation den derzeitigen Stand der Forschung.

Daher soll diese Methode dafür benutzt werden, um die Nichtlinearitäten der im Rahmen der FOR 2824 erforschten molekularen Feststoffe zu untersuchen. Allerdings wurde diese Methode bislang noch nicht auf Systeme dieser Größe angewendet, deswegen wird in dieser Arbeit das Fundament für weitere Untersuchungen gelegt: Nach einer kurzen Darstellung der Grundlagen (Abschnitt 2) wird die Implementierung der Zeitentwicklung der Polarisation validiert. Dazu werden (am Beispiel der Ferroelektrika) bereits veröffentlichte Spektren auf Basis der Impulsmatrixmethode und eigene Berechnungen mit dieser Methode herangezogen (Abschnitt 3). Danach ist die Steigerung der Systemgröße möglich, sodass die Nichtlinearitäten bis zur dritten Ordnung für einen Molekülkristall aus [2] berechnet werden können (Abschnitt 4). Im Lichte der weiterführenden Fragen zu amorphen Strukturen werden in den Abschnitten 4.3 und 4.4 Möglichkeiten untersucht, wie die Systemgröße von 672 Elektronen verkleinert werden kann und dabei eine

gewisse Aussagefähigkeit zu den nichtlinearen spektralen Eigenschaften zu erhalten.

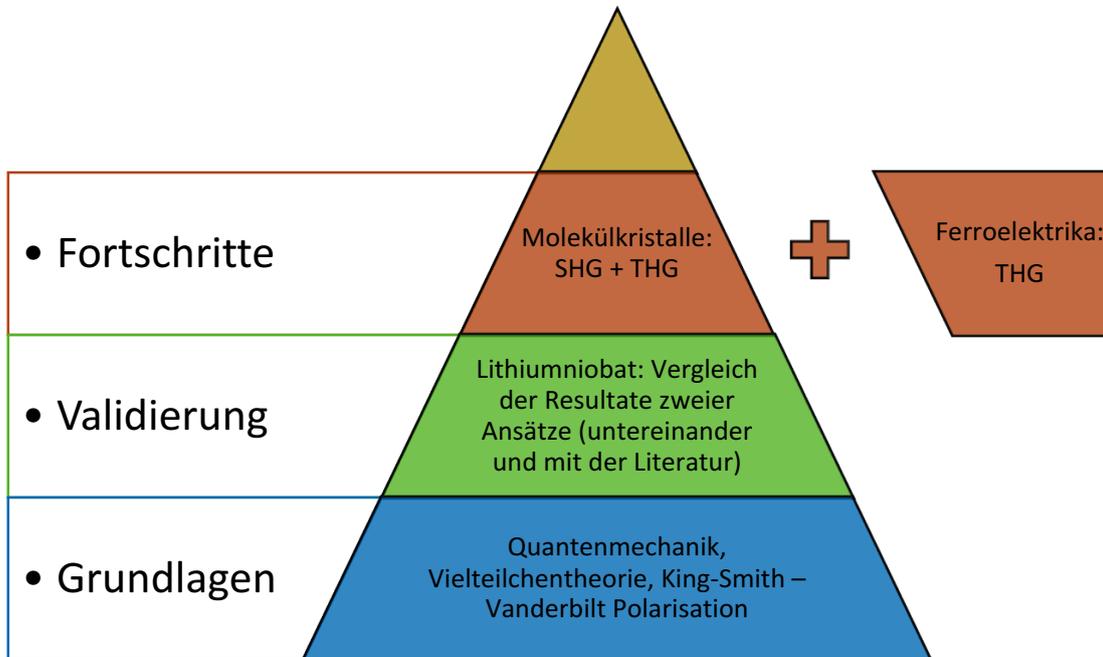


Abbildung 1.3 Graphische Zusammenfassung zur Struktur der vorliegenden Arbeit: Beiträge zum theoretischen Verständnis der Weißlichterzeugung in amorphen Materialien.

Kapitel 2

Grundlagen der Theorie

In dieser Arbeit sollen auf theoretischer Basis, also mit Hilfe der Quantenmechanik, nichtlineare optische Eigenschaften berechnet werden, die mit experimentellen Resultaten verglichen werden können und so zu einer umfassenden Erklärung experimenteller Beobachtungen beitragen können. Diese theoretische Basis soll im Folgenden skizziert werden, indem nach der Beschreibung des Festkörper-Problems und seiner näherungsweise Lösung durch die Dichtefunktionaltheorie die Berechnung nichtlinearer optischer Effekte, insbesondere harmonischer Signaturen (SHG, THG etc.), erläutert wird.

2.1 Lösungsansätze zum Festkörperproblem

2.1.1 Vom Festkörperproblem zur Kohn-Sham-Gleichung

Für die Beschreibung der Wechselwirkung von Licht (im Bereich der Optik) mit Materie ist die Verteilung der Elektronen in dem Material entscheidend, besonders die Anordnung chemischer Bindungen und der Aufbau des Materials als Atomkernen und Elektronen. Dafür wird in der theoretischen Physik die Quantenmechanik herangezogen, aus der die Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}\Psi(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

bekannt ist, die als Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit und zweiter Ordnung in den räumlichen Koordinaten die Wellenfunktionen $\Psi(\vec{r}, t)$ als Eigenfunktionen definiert. Der Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ setzt sich aus den Operatoren der kinetischen und der potentiellen Energie zusammen. Wenn das Potential

zeitunabhängig ist, lässt sich durch einen Produktansatz die Zeitabhängigkeit der Differentialgleichung von der verbleibenden Eigenwertgleichung

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.2)$$

separieren. Aus den ψ dieses Eigenwertproblems lassen sich durch Anwendung eines entsprechenden Operators alle messbaren Größen erhalten.

Das Potential ergibt sich aus der Coulomb-Wechselwirkung des Gesamtsystems der positiv geladenen Atomkerne und negativ geladenen Elektronen. Damit lautet der Hamilton-Operator [30]

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{k=1}^{N_K} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_{\vec{R}_k} \right) && = T_K : \text{kin. Energie d. Kerne} \\ &+ \sum_{j=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_j} \right) && = T_e : \text{kin. Energie d. Elektronen} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_K} \sum_{\substack{k'=1 \\ k \neq k'}}^{N_K} \left(\frac{Z_k Z_{k'} e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} \right) && = V_{K-K} : \text{Kern-Kern-Wechselwirkung} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{\substack{j'=1 \\ j \neq j'}}^{N_e} \left(\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} \right) && = V_{e-e} : \text{Elektron-Elektron-Wechselwirkung} \\ &+ \sum_{k=1}^{N_K} \sum_{j=1}^{N_e} \left(\frac{-Z_k e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_j - \vec{R}_k|} \right) && = V_{K-e} : \text{Kern-Elektron-Wechselwirkung} \end{aligned} \quad (2.3)$$

mit N_K Atomkernen mit den Massen M_k und den Ordnungszahlen Z_k an den Positionen \vec{R}_k sowie N_e Elektronen mit Masse m_e an den Positionen \vec{r}_j . Im Falle eines makroskopischen Körpers ist die Wellenfunktion numerisch nicht handhabbar, weil zu viele Abhängigkeiten (z.B. die Ortsvektoren \vec{r}_j) auftreten. Auch die Separation der elektronischen Freiheitsgrade von denen der Kerne, wie sie in der Born-Oppenheimer-Näherung aufgrund des kleinen Elektron-Kern-Massenverhältnisses angewendet wird, reduziert die Anzahl der Variablen in der Wellenfunktion noch nicht genug.

Als Ausweg wird in der Dichtefunktionaltheorie die elektronische Ladungsdichte als grundlegende Größe verwendet. Dies ist durch das 1964 veröffentlichte Hohenberg-Kohn-Theorem möglich, das zwei wichtige Aussagen formuliert.

Hohenberg-Kohn-Theorem [30, 31]

1. Für eine vorgegebene Wechselwirkung der Elektronen bestimmt die Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$ eindeutig (bis auf eine additive Konstante) das zugrunde liegende externe Potential $V_{\text{ext}}(\vec{r})$.
2. Für ein vorgegebenes, externes Potential $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ lässt sich die Energie des Elektronensystems in der Form $E_{V_{\text{ext}}}[n] = F[n(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r$ schreiben, wobei $F[n(\vec{r})]$ ein universelles Funktional der Ladungsdichte darstellt, das nicht von $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ abhängt. Diese Energie nimmt (mit der Nebenbedingung $\int n(\vec{r})d^3r = N_e$) bei der Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$ ihr Minimum $E_0^e = E_{V_{\text{ext}}}[n_0] = \min_{\int nd^3r=N_e} E_{V_{\text{ext}}}[n]$ an.

Dadurch wird der Zusammenhang zwischen der Grundzustandsdichte und dem externen Potential und damit auch dem gesamten Hamilton-Operator eindeutig festgelegt. Aus den Eigenfunktionen von \hat{H} lassen sich wiederum alle anderen Größen bestimmen, insbesondere auch die elektronische Ladungsdichte. Daneben geht aus der zweiten Aussage ein Ritz'sches Variationsprinzip hervor, bei dem die Grundzustandsdichte die Energie des elektronischen Systems minimiert. Das Funktional $F[n(\vec{r})]$ enthält die Beiträge der kinetischen Energie und der Wechselwirkung der Elektronen, die als Vielteilcheneigenschaften jedoch nicht explizit als Funktional der Dichte bekannt sind.

Zur Abhilfe wird ein neues Funktional $E_{\text{xc}}[n]$ über

$$F[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' + E_{\text{xc}}[n(\vec{r})] \quad (2.4)$$

definiert, welches alle unberücksichtigten Anteile enthält, die in der kinetischen Energie T_s und der Hartree-Energie für nicht-wechselwirkende Teilchen vernachlässigt werden. Die Anwendung des Ritz'schen Variationsprinzips mit dem Hartree-Potential

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' \quad (2.5)$$

führt formal auf eine Ein-Teilchen-Gleichung [32]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + \underbrace{\frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\vec{r})}}_{V_{\text{xc}}} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}), \quad (2.6)$$

die als Kohn-Sham-Gleichung bezeichnet wird. Im sogenannten Austausch-Korrelations-Potential im effektiven Potential $V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{xc}}$ gehen die Vielteilcheneigenschaften ein, die in der Einteilchengleichung (2.6) nur angenähert werden können. Die Genauigkeit der Näherungen für V_{xc} ist der bestimmende Einfluss dafür, wie zutreffend die Beschreibung des Vielteilchenproblems mit einem effektiven Einteilchen-Potential ist. Die Kohn-Sham-Orbitale φ_j müssen auf die gleiche Ladungsdichte $n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j \vec{r}|^2$ führen, die der Ladungsdichte des zugehörigen N -Körperproblems wechselwirkender Teilchen entspricht. Die φ_j entsprechen jedoch nicht den Wellenfunktionen ψ und unterliegen darüber hinaus keiner physikalischen Interpretation. Für die Eigenwerte ε_j ist die physikalische Interpretation als Bandstruktur ebenfalls nicht gegeben (mit Ausnahme von Janaks Theorem, nachdem der höchste besetzte Eigenwert eines endlichen Systems an die Ionisationsenergie geknüpft ist [33, 34]), trotzdem liefert die Verwendung in der Bandstruktur qualitativ gute Ergebnisse [32].

Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem muss die Kohn-Sham-Gleichung (2.6) selbstkonsistent gelöst werden, damit die Ladungsdichte wieder auf ein externes Potential führt, aus dem die Dichte hervorgegangen ist [35]. Ausgehend von einer initialen Ladungsdichteverteilung (z.B. aus der Superposition der Atomladungsdichten oder aus der Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung) werden die Kohn-Sham-Orbitale als Eigenfunktionen von (2.6) durch iterative Matrix-Diagonalisierung gelöst. Aus diesen wird nach $n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j \vec{r}|^2$ eine neue Ladungsdichte erzeugt, für die überprüft wird, wie stark sich diese von der vorherigen Ladungsdichte unterscheidet. Ist die Differenz kleiner als ein festgelegtes Konvergenzkriterium, hat man die selbstkonsistente Ladungsdichte erhalten, andernfalls wird die neue Dichte (ggf. zu Konvergenzzwecken gemischt mit der vorherigen) erneut zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichung verwendet.

Kristalle sind ein gängiger Spezialfall in der Betrachtung der Festkörper, da sie durch ihre Translationssymmetrie bei Kenntnis einer Elementarzelle makroskopische Fernordnung aufweisen, d.h. dass die Physik des ganzen Kristalls aus der Beschreibung nur einer Elementarzelle, die durch die enthaltenen Atome und den Gittervektoren \vec{a}_i bestimmt ist, hervorgeht. Diese Eigenschaft führt auf das Bloch-Theorem:

Bloch-Theorem [36]

1. In Anwesenheit eines gitterperiodischen Potentials mit $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a})$ folgt für die Wellenfunktionen ψ in diesem Potential $\psi(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}}\psi(\vec{r})$, d.h. dass sich die Wellenfunktion unter Verschiebung um einen Gittervektor \vec{a}

nur um einen Phasenfaktor ändert. Die Elektronendichte $|\psi(\vec{r})|^2$ behält die Gitterperiodizität bei.

2. Unter den gleichen Voraussetzungen erfüllt die Wellenfunktion im Kristallpotential den Zusammenhang $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r})$, wobei $u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{a})$ gilt, sodass die Wellenfunktion als Produkt aus einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion aufgefasst werden kann.

Den Gittervektoren zugeordnet ist das reziproke Gitter, welches aus den Vektoren \vec{b}_j mit der Eigenschaft

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \Rightarrow e^{i\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j} = 1 \quad (2.7)$$

besteht [37, 38]. Die \vec{b}_j spannen den reziproken Raum, auch \vec{k} -Raum genannt, auf. In diesem hat die 1. Brillouin-Zone eine besondere Bedeutung, die aus der Wigner-Seitz-Konstruktion des reziproken Gitters hervorgeht. Mit dem Bloch-Theorem lässt sich zeigen, dass sich die Beschreibung der Wellenfunktionen auf die 1. Brillouin-Zone als Elementarzelle des reziproken Raums beschränken lässt. Die weiteren Wellenfunktionen gehen aus dieser so definierten Teilmenge hervor und die Wellenfunktionen können nach dem Bloch-Theorem durch \vec{k} (sowie einem diskreten Bandindex) charakterisiert werden [34]. Die Wellenfunktionen hier eindeutig durch \vec{k} festgelegt sind und sich die weitere Betrachtung auf die 1. Brillouin-Zone als Elementarzelle des reziproken Raums beschränken lässt. Dadurch werden nach ebenen Wellen entwickelte Kohn-Sham-Orbitale numerisch besonders kompatibel, wenn das Festkörperproblem in periodischen Randbedingungen formuliert ist.¹ Nach der Fourier-Transformation des effektiven Potentials V_{eff} erhält man die Eigenwertgleichung [35]

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 c_{\vec{k}}(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}'} V_{eff}(\vec{G} - \vec{G}') c_{\vec{k}}(\vec{G}') = \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}(\vec{G}) \quad (2.8)$$

mit den reziproken Gittervektoren \vec{G} , \vec{G}' und den Entwicklungskoeffizienten $c_{\vec{k}}(\vec{G})$. Um die Gesamtenergie zu erlangen, ist die Integration der ε über die gesamte Brillouin-Zone notwendig. In der Praxis wird jedoch über einen diskreten \vec{k} -Punktsatz summiert, bei dem sich zusätzliche Symmetrien ausnutzen lassen [39].

¹Ebene Wellen stellen aber nur eine Möglichkeit dar, die Wellenfunktionen zu entwickeln. Insbesondere bei der Untersuchung von isolierten Molekülen werden lokalisierte Basissätze verwendet.

2.1.2 Formulierungen der Austausch-Korrelations-Energie

Eine dichteabhängige Beschreibung der Vielteilchenwechselwirkung ist nicht ohne Approximationen möglich. Aus der Hartree-Fock-Theorie ist der Begriff der Austausch-Energie bereits bekannt, der eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen mit gleichem Spin beschreibt. Diese Wechselwirkung geht auf das Pauli-Verbot zurück, welches eine antisymmetrische Wellenfunktion unter Vertauschung zweier Teilchen verlangt (dies geht durch die Verwendung der Slater-Determinante in die Hartree-Fock-Theorie ein). Es gibt aber auch die sogenannte Korrelationsenergie, die durch den Hartree-Fock-Ansatz nicht abgedeckt wird. Für eine genaue Beschreibung sind beide Komponenten wesentlich, wie sich aus dem Vergleich mit experimentellen Daten zeigt, weshalb auch in der Dichtefunktionaltheorie beide Terme berücksichtigt werden.

Local Density Approximation (LDA) Als einfachste Beschreibung der Austausch-Korrelations-Energie wird das homogene Elektronengas herangezogen, da für dieses System ein analytischer Ausdruck für den Austausch-Anteil bekannt ist. Damit wird E_{xc} an jedem Punkt \vec{r} im Raum mit der Energie gleichgesetzt, die ein homogenes Elektronengas mit der an diesem Punkt herrschenden Ladungsdichte durch Austausch und Korrelation erhält. Dazu wird die Austausch-Korrelationsenergie

$$E_{xc} = \int (\epsilon_x + \epsilon_c) n(\vec{r}) d^3r \quad (2.9)$$

in zwei Energiedichten aufgeteilt. Für den Austausch-Anteil

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} \quad (2.10)$$

wird der exakte Ausdruck aus der Hartree-Fock-Beschreibung verwendet, der analytisch berechenbar ist. Den Korrelations-Anteil ϵ_c erhält man durch einen Fit verschiedener Parameter an Monte-Carlo-Rechnungen des homogenen Elektronengases [40]. Die Resultate der LDA liefern häufig gute Ergebnisse in Bezug auf Atomisationsenergien und Gitterkonstanten, wobei Bindungen tendenziell zu stark wiedergegeben werden.

Generalized Gradient Approximation (GGA) Besonders für inhomogene Dichteverteilungen ist die Abhängigkeit vom Dichtegradienten eine naheliegende Erweiterung der LDA. Um möglichst allgemeine Gültigkeit über verschiedene Materialklassen hinweg zu erlangen, sollten die Funktionale nach allgemeinen Prinzipien aufgebaut sein und die Grenzwerte hoher bzw. niedriger Dichten erfüllen.

Im Falle des PBE-Funktional [41] von Perdew, Burke und Ernzerhof basiert die Austauschenergie auf dem (modifizierten) Ausdruck des homogenen Elektronengases

$$E_x = \int \epsilon_x^{\text{hom}} F_x(s) n(\vec{r}) d^3r, \quad (2.11)$$

wobei der Enhancement-Faktor im Falle des PBE-Funktional durch

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa} s^2} \quad (2.12)$$

vom reduzierten Dichtegradienten

$$s = \frac{|\nabla n|}{2[3\pi^2]^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}} \quad (2.13)$$

abhängt und

$$\kappa = 0,804, \quad \mu = 0,21951 \quad (2.14)$$

Konstanten sind. Mit diesem Ansatz erfüllt der PBE-Austausch verschiedene fundamentale Grenzwerte², die für die Austauschenergie erfüllt sein müssen [41]. Der Ausdruck für die Korrelations-Energie beruht ebenfalls auf der Modifizierung des vom homogenen Elektronengas bekannten Zusammenhangs. Für den allgemeinen, spin-polarisierten Fall

$$E_c[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n \cdot (\epsilon_c^{\text{unif}}(n, \zeta) + H(n, \zeta, t)) d^3r \quad (2.15)$$

lautet der gradientenabhängige Beitrag in PBE

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} \cdot \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right), \quad (2.16)$$

worin ein zweiter, reduzierter Dichtegradient

$$t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n} \quad (2.17)$$

enthalten ist. Über die Funktion ϕ wird der Ausdruck von der relativen Spinpolarisierung ζ abhängig, während k_s als Thomas-Fermi Abschirmungs-Wellenzahl über

²Dazu zählen die Lieb-Oxford-Schranke (untere Schranke zur Austausch-Korrelationsenergie) [42, 43], die korrekte Skalierung bei hohen Dichten, bei der spin-polarisierten Beschreibung und hin zur linearen Antwortfunktion der LDA bei kleinen Abweichungen von einer homogenen Dichte [41].

mehrere Naturkonstanten mit der Ladungsdichte $k_s \propto \sqrt[6]{n}$ verknüpft ist [41, 34]. Durch diesen Ansatz werden die Grenzfälle der langsam und schnell variierenden Ladungsdichten erfüllt und es wird sichergestellt, dass E_c unter gleichmäßiger Erhöhung der Dichte zu einer Konstanten skaliert [41]. Durch diese Wahl der Formeln erhält man – verglichen mit der LDA – eine bessere Beschreibung der Atomisationsenergien, jedoch werden Gitterkonstanten typischerweise überkompensiert und Bindungen zu schwach berechnet [44].

Letztlich wird die Wahlfreiheit, welche Grenzfälle erfüllt werden sollen, dazu benutzt, um verschiedene andere Funktionale aufzustellen. Diese sind dann häufig daran angepasst, eine bestimmte Eigenschaft gut zu beschreiben, wie im Falle des Funktionals PBEsol [45] Gitterkonstanten von Festkörpern und Oberflächen.

Einbindung der Dispersion Die Näherungen für das Funktional $E_{xc}[n(\vec{r})]$ sind (semi-) lokal und können als solche langreichweitige, nichtlokale Wechselwirkungen nicht zuverlässig wiedergeben. Ein Beispiel dafür ist die London'sche Dispersionsenergie, die auf der gegenseitigen Induktion von Dipolen bei der Annäherung zweier polarisierbarer Ladungsdichten beruht, was in den Materialwissenschaften häufig als Van-der-Waals-Wechselwirkung bezeichnet wird. Diese muss sich in der Korrelationsenergie widerspiegeln. Um dies in $E_{xc}[n(\vec{r})]$ zu berücksichtigen kann man die Korrelationsenergie störungstheoretisch mittels der RPA (random-phase approximation) einfließen lassen oder neue Funktionale benutzen, die nichtlokale Wechselwirkungen explizit einbinden [46]. Drittens kann man bisherige Funktionale, die bereits eine gute Beschreibung kovalenter Bindungen liefern, um die langreichweitigen Anteile ergänzen, wobei häufig Dämpfungsfunktionen eingeführt werden, um Singularitäten und die doppelte Berechnung der bereits enthaltenen Beiträge des semilokalen Funktionals zu vermeiden [46]. Folglich gibt es von *ab initio* bis empirisch ein ganzes Spektrum an Funktionalen, die sich zusätzlich in der Umsetzung der Dämpfung unterscheiden können. So kann man eine Dispersionsenergie-Korrektur vornehmen, indem die paarweise Wechselwirkung der Atome aufsummiert

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij}) \quad (2.18)$$

und mit einen Dämpfungsterm

$$f_{\text{dmp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_r} - 1\right)}} \quad (2.19)$$

versehen wird, wie zum Beispiel beim DFT-D2 Funktional [47]. Die Dämpfung wird zusätzlich durch den Parameter d und die Summe der Van-der-Waals-Radii R_r bestimmt. Die Parameter C_6^{ij} (Dispersionskoeffizienten für die Wechselwirkung der Atome i und j , die einen Abstand von R_{ij} zueinander haben) und s_6 (globaler Skalierungsfaktor) werden im Falle des DFT-D2 Funktionals an experimentelle Messwerte gefittet und sind somit empirisch bestimmt [47]. Dies wird durch das DFT-D3 Funktional [48] verbessert, welches nur noch die Anpassung zweier globaler Parameter erfordert und damit weniger empirisch ist.

2.1.3 Die elektronische Bandlücke

Im Kontext optischer Eigenschaften ist die korrekte Beschreibung von (elektronischen) Bandlücken und unbesetzten Zuständen wichtig, wobei man sich weder auf LDA- noch auf GGA-Funktionale verlassen kann, da diese viel zu kleine Werte für Bandlücken liefern [49, 50]. Solche Funktionale liefern zwar in den Grundzustandseigenschaften (Bindungsgeometrie, Formationsenergien, etc.) zuverlässige Werte, aber die Umformulierung des Vielteilchenproblems auf ein Einteilchenproblem führt zu großen Abweichungen bei den unbesetzten Zuständen. Es gibt jedoch verschiedene, über die Dichtefunktionaltheorie hinausgehende Ansätze, die zu Verbesserungen (auf Kosten des numerischen Aufwands) führen.

Hybrid-Funktionale Der Ansatz der Hartree-Fock-Theorie ermöglicht die exakte Beschreibung der Austauschenergie E_x . In Bandstrukturen führt sie aber zu deutlich zu großen Bandlücken, weil die Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung nicht berücksichtigt wird. Indem ein gewisser Anteil der exakten Austausch-Energie aus einer Hartree-Fock-Rechnung berücksichtigt wird ist es möglich, den Wert der Bandlücke zu verbessern. So besteht im HSE-Funktional [51, 52] der kurzreichweitige Anteil der Austausch-Energie zu einem durch $\alpha \in [0; 1]$ bestimmten Anteil aus exakter Austausch-Energie, alle anderen Anteile werden durch das PBE-Funktional festgelegt.

$$E_{xc}^{\text{HSE}} = \underbrace{\alpha E_x^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{\text{PBE,SR}}(\omega)}_{\text{kurzreichweitig}} + E_x^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_c^{\text{PBE}} \quad (2.20)$$

Der Parameter ω nimmt dabei letztlich die Aufteilung in lang- und kurzreichweitig vor. Konkret wird das HSE06-Funktional durch $\alpha = 0.25$ und $\omega = 0.2 a_0^{-1}$ spezifiziert (mit a_0 als Bohr'schem Radius). Der Wert für α wird aber häufig so angepasst, dass er die Bandlücke einer experimentellen Messung reproduziert, was methodisch von einer reinen *ab initio* Berechnung abweicht.

GW-Näherung Das Scheitern der Mean-Field-Theorien bei angeregten Zuständen kann auf die Beschreibung des Vielteilchenproblems durch ein Einteilchenproblem zurückgeführt werden. Die Verwendung Green'scher Funktionen erlaubt es hingegen, die echten Vielteilcheneigenschaften (u.a. Anregungsenergien, wie sie in der Photoelektronenspektroskopie gemessen werden) zu berechnen. Hierbei wird das Festkörperproblem

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \hat{\psi}(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \iint \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) d^3r d^3r' \quad (2.21)$$

im Besetzungszahlformalismus in zweiter Quantisierung betrachtet, wodurch die Notation zwar noch ähnlich zu Gleichung (2.6) aussieht, aber grundlegend anders definiert ist, was bei der Interpretation beachtet werden muss.

Die zeitgeordnete Green-Funktion erfüllt die Dyson-Gleichung

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = G_0(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) + \iint G_0(\vec{r}, \vec{r}''; \omega) \Sigma(\vec{r}'', \vec{r}'''; \omega) G(\vec{r}''', \vec{r}'; \omega) d^3r'' d^3r''', \quad (2.22)$$

wobei G_0 aus den Eigenfunktionen des Einteilchen-/Hartree-Hamiltonoperators

$$\hat{h}_0(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (2.23)$$

hervorgeht. Die Dyson-Gleichung lässt sich weiterhin in die sogenannte Quasiteilchengleichung

$$\hat{h}_0(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + \int \Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon_i/\hbar)\psi_i(\vec{r}') d^3r' = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.24)$$

umformulieren, in der der Einteilchen-Hamiltonoperator des nicht-wechselwirkenden Systems und die nichtlokale und energieabhängige Selbstenergie Σ , die alle dynamischen Vielteilcheneffekte (Austausch und Korrelation) berücksichtigt, eingehen. Oberflächlich betrachtet ergibt sich eine Ähnlichkeit zur Kohn-Sham-Gleichung (2.6), doch die ψ_i stellen hier Überlappintegrale der Vielteilchen-Wellenfunktionen Ψ und dem Feldoperator $\hat{\psi}$ dar und haben somit Vielteilchencharakter, im Gegensatz zum Einteilchencharakter von (2.6). Die Dyson-Gleichung (2.22) lässt eine Entwicklung in beliebige Ordnungen durch iteratives Einsetzen zu, dies ist jedoch nicht zielführend, da die Reihe nicht konvergiert [49].

Man kann hingegen zweckmäßig eine abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung für die Entwicklung der Selbstenergie berücksichtigen. Diese Abschirmung berücksichtigt, dass das Einbringen einer Ladung eine Umverteilung der bereits vorhandenen

Ladungsdichte zur Folge hat. Daraus entstehen sogenannte Quasiteilchen, deren Coulomb-Wirkung untereinander abgeschwächt ist, da die zusätzliche Ladung nun von einer „Ladungswolke“ entgegengesetzter Parität umgeben ist. Dies wurde in einem von Hedin aufgestellten, geschlossenen System von Integralgleichungen formuliert, in dem die Green-Funktion G , die Selbstenergie Σ , die abgeschirmte Wechselwirkung W , die Polarisationsfunktion P und die sog. Vertexfunktion Γ eingehen [50, 49, 53].

$$G(1,2) = G_0(1,2) + \iint G_0(1,3)\Sigma(3,4)G(4,2) d(3,4) \quad (2.25)$$

$$\Sigma(1,2) = i\hbar \iint G(1,4)W(1^+,3)\Gamma(4,2;3) d(3,4) \quad (2.26)$$

$$W(1,2) = v(1,2) + \iint v(1,3)P(3,4)W(4,2) d(3,4) \quad (2.27)$$

$$P(1,2) = -i\hbar \iint G(1,3)G(4,1)\Gamma(3,4;2) d(3,4) \quad (2.28)$$

$$\Gamma(1,2;3) = \delta(1,2)\delta(1,3) - \iiint \frac{\delta\Sigma(1,2)}{\delta G(4,5)} G(5,6)\Gamma(6,7;3)G(7,4) d(4,5,6,7) \quad (2.29)$$

Dabei wird eine Notation verwendet, in der die natürlichen Zahlen 1 etc. die Raum- und Zeitkoordinaten (\vec{r}_1, t_1) des betrachteten Teilchen bezeichnen und die auf $\delta(1,2) = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\delta(t_1 - t_2)$, $v(1,2) = v(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\delta(t_1 - t_2)$ und Integrale $\int d1 = \int d^3r_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1$ entsprechend erweitert wird. 1^+ stellt eine infinitesimale Vergrößerung der Zeitkoordinate t_1 dar, die für die korrekte Reihenfolge der Anwendung des Zeitordnungsoperators benötigt wird.

Diese Gleichungen müssen aufgrund der Funktionalableitung iterativ gelöst werden, wobei man mit der Green-Funktion G_0 des nicht-wechselwirkenden Systems beginnt und dies im Prinzip bis zur Selbstkonsistenz weiterführen muss. Praktisch wird die Vertexfunktion auf den Term nullter Ordnung reduziert und die Iteration nach einem Durchlauf abgebrochen, was als GW-Näherung bezeichnet wird [49]. Es sind weiterhin verschiedene Schemata etabliert, welche die Selbstkonsistenz nur auf einen reduzierten Satz von Funktionen beschränken oder die Forderung nach Selbstkonsistenz ganz fallen lassen (z.B. G_0W_0) [54]. Diese Näherung liefert oft bessere Übereinstimmung zu experimentellen Bandlücken, was auf einer gegenseitigen Kompensation von mehreren Fehlern beruht. Ohne Vertex-Korrekturen führt die selbstkonsistente Lösung der Hedin-Gleichungen zu einer Überschätzung der Bandlücke [54]. Ihre Hinzunahme verringert den Wert der Bandlücke jedoch wieder und kann experimentelle Ionisationsenergien und Bandlücken bis zu einer Genauigkeit wiedergeben, in der die Elektron-Phonon-Kopplung als Grund für die verbleibende Abweichung diskutiert wird [55, 56].

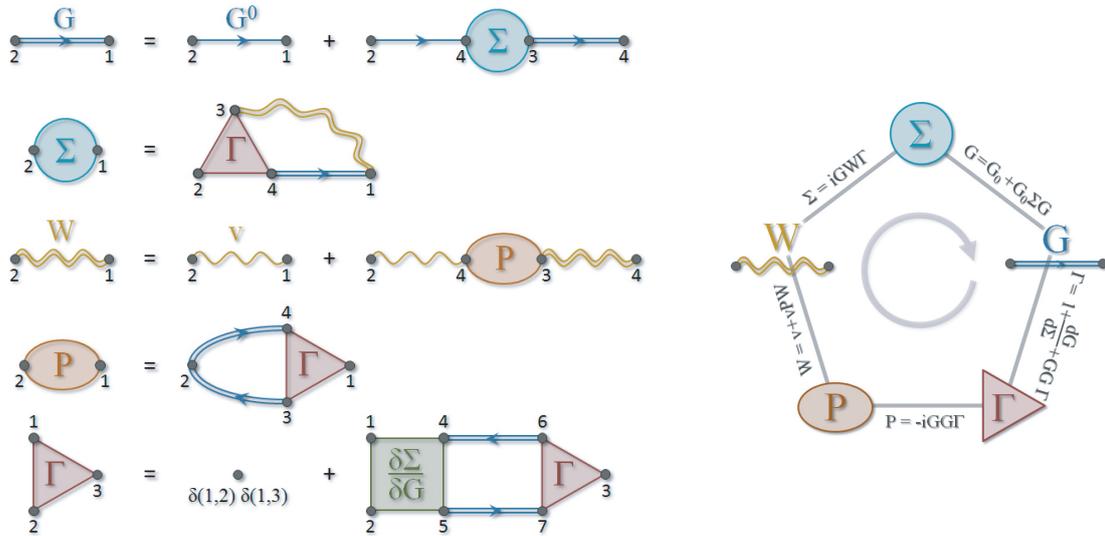


Abbildung 2.1 Symbolische Repräsentierung der Hedin-Gleichungen durch Feynman-Diagramme (links) und Selbstkonsistenzzyklus (rechts). Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Marc Landmann [57].

Abhängig von der Gleichmäßigkeit der Orbitalbeiträge zur Leitungsbandkante führen die Vielteilcheneigenschaften vieler Materialklassen im Vergleich zu herkömmlichen DFT-Eigenwerten zu einer rigiden Anhebung der Leitungsbander, die mit dem Scissors-Operator

$$\hat{H}_{\text{scissor}} = \Delta_{\text{scissor}} \sum_{c,\vec{k}} |c\vec{k}\rangle \langle c\vec{k}| \quad (2.30)$$

auf Basis des Projektor-Operators beschrieben werden kann. Die Genauigkeit liegt mit ca. 0,1–0,2 eV im gleichen Bereich wie die der GW-Näherung selbst, sofern die Kohn-Sham-Bandlücke zuvor positiv ist [50]. Das ist damit zu begründen, dass die Betrachtung der Quasiteilchen mit abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung des Bild der unabhängigen Teilchen in gewissem Maße wiederherstellt. Die abgeschirmte Wechselwirkung ist zusätzlich mit störungstheoretischen Ansätzen kompatibel, weil die Abschirmung zu einer Reduzierung der Wechselwirkung führt [49].

Da diese Berechnungsmethode große Ansprüche an die numerischen Ressourcen stellt, sind auch bei der Verwendung aktueller Hochleistungsrechner Kompromisse bei großen Systemen (mit vielen Elektronen) nötig. Dies kann zum Beispiel darin bestehen, dass man die Größe der Anhebung Δ_{scissor} aus einer GW-Rechnung eines kleineren Modells entnimmt oder an eine experimentell gemessene Bandlücke

anpasst. Um diesen Wert können dann die Leitungsbänder einer DFT-Rechnung, die auch für große Systeme möglich ist, angehoben werden, wodurch die Vielteilchenphysik der Materialien bis auf wenige Ausnahmen (z.B. stark korrelierte Systeme wie Mott-Isolatoren) ausreichend genau beschrieben werden kann [58]. Man kann sogar für die Weiterverwendung der Wellenfunktionen argumentieren, da die Kohn-Sham-Gleichung als variationell beste lokale Näherung an die Quasiteilchengleichung (2.24) entwickelbar ist und Systeme mit bekannten Quasiteilchen-Orbitale einen Überlapp mit den zugehörigen Kohn-Sham-Wellenfunktionen von 99,9% aufweisen [59]. Daher wird im Folgenden nicht die numerisch zu anspruchsvolle GW-Näherung verwendet, sondern auf die Unabhängige-Quasiteilchen-Näherung („independent quasiparticle approximation“, IQA) zurückgegriffen, um über DFT hinaus den Einfluss von Vielteilcheneffekten zu modellieren.

2.2 Berechnung der harmonischen Signaturen $\chi^{(n)}$

2.2.1 Frequenzverdopplung aus der Impulsmatrix

Die Wirkung eines zeitabhängigen externen Potentials auf die optische Antwort eines Materials lässt sich im Rahmen der Quantenmechanik durch die zeitabhängige Störungstheorie entwickeln, aus der sich unter anderem auch der SHG-Tensor $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ berechnen lässt [20]. Die Grundlagen dieser Herleitung werden im Folgenden skizziert.

Im Wechselwirkungsbild wird der Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t)$ durch eine zur Dyson-Gleichung ähnliche (weil \hat{U} auch im Integranden vorkommt) Integralgleichung

$$\hat{U}(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{H}^{\text{ext}}(t') \hat{U}(t') \quad (2.31)$$

definiert, die sich durch wiederholtes Einsetzen

$$\begin{aligned} \hat{U}(t) = 1 &- \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{H}^{\text{ext}}(t') - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \hat{H}^{\text{ext}}(t') \hat{H}^{\text{ext}}(t'') \\ &+ \frac{i}{\hbar^3} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt''' \hat{H}^{\text{ext}}(t') \hat{H}^{\text{ext}}(t'') \hat{H}^{\text{ext}}(t''') \hat{U}(t''') \end{aligned} \quad (2.32)$$

in beliebig hohe Ordnungen entwickeln lässt, in denen der Hamiltonoperator der externen Störung \hat{H}^{ext} entsprechend häufig eingeht. Diese entspricht hier einer elektro-

magnetischen Welle, was eine Änderung des Impulsoperators entsprechend der minimalen Kopplung $\hat{p} \rightarrow \hat{p} + e\vec{A}^{\text{ext}}$ mit dem Vektorpotential des externen elektromagnetischen Feldes $\vec{A}^{\text{ext}}(\vec{x}, t)$ erforderlich macht. Aus diesem ergeben sich in Abwesenheit von freien Ladungen die elektrischen und magnetischen Felder

$$\vec{B}^{\text{ext}}(\vec{x}, t) = \nabla \times \vec{A}^{\text{ext}}(\vec{x}, t) \quad (2.33)$$

$$\vec{E}^{\text{ext}}(\vec{x}, t) = \frac{-1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}^{\text{ext}}(\vec{x}, t) - \underbrace{\nabla \varphi^{\text{ext}}}_{=0} \quad (2.34)$$

nachdem die Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \vec{A}^{\text{ext}} = 0$ (auch transversale Eichung genannt) ausgenutzt wurde.

Der Gesamtstromdichteoperator

$$\hat{j}(\vec{x}, t) = \frac{e}{2m} \left(\hat{\Psi}^\dagger [\hat{p}\hat{\Psi}] - [\hat{p}\hat{\Psi}^\dagger] \hat{\Psi} \right) \quad (2.35)$$

enthält den Impulsoperator und setzt sich aus Anteilen entsprechend der Kontinuitätsgleichung und der minimalen Kopplung zusammen. Damit lässt sich die induzierte Stromdichte

$$\hat{j}^{\text{ind}}(\vec{x}, t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{j} \hat{U}(t) - \hat{j}^{\text{dyn}}(\vec{x}, t) \quad (2.36)$$

als Differenz der Stromdichten des gestörten und ungestörten Systems angeben. Diese wird nach

$$\hat{j}^{\text{ind}}(\vec{x}, t) = \sum_i \hat{j}^{\text{ind},(i)}(\vec{x}, t) \quad (2.37)$$

in Ordnungen des Vektorpotentials entwickelt, wobei die Ausdrücke für $\hat{j}^{\text{ind},(i)}(\vec{x}, t)$ von der i-ten Potenz des Vektorpotentials abhängig sind (für explizite Ausdrücke siehe [20]). Diese Entwicklung der Stromdichte im Wechselwirkungsbild ist die Basis dafür, dass nach Leitsmann et al. verschiedene Ordnungen der Leitfähigkeit aus der dynamischen Stromdichte entwickelt werden können, die in der weiteren Herleitung in die Suszeptibilitäten umgerechnet werden. Damit stellt sie auch die Formel dar, an der die mit der Ordnung zunehmende Komplexität der Störungstheorie Eingang in die Herleitung findet.

Die Stromdichte lässt sich in Analogie zum Ohm'schen Gesetz auch durch die Quasileitfähigkeit in Abhängigkeit von den induzierten elektrischen Feldern darstellen. Das induzierte elektrische Feld entsteht aus der Umordnung der Elektronen durch die äußere Störung, und man kann zeigen, dass die Berechnung der Leitfähigkeit

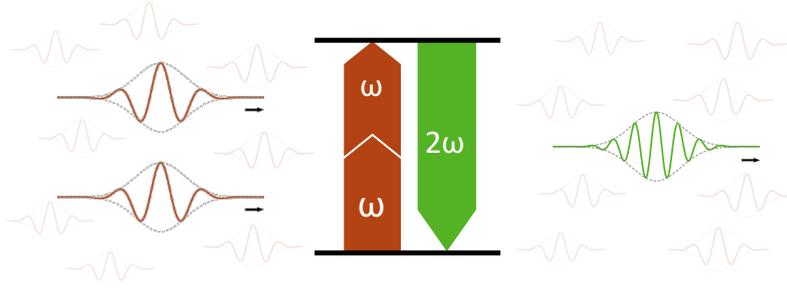


Abbildung 2.2 Prinzip der Zwei-Photonen-Resonanz in einem Zwei-Niveau-System. Die einfallende Strahlung mit der Frequenz ω' (rot) wird in die zweite Harmonische $\omega = 2\omega'$ (grün) konvertiert.

auf die Beschränkung irreduzibler Graphen der Quasileitfähigkeit zurückführbar ist (nach [20] und Quellen darin). Zusammen genommen erhält man Ausdrücke der verschiedenen Ordnungen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von \hat{j}^{dyn} . Nach einer Fouriertransformation ist es möglich, sich aufgrund der Dispersion des Lichts auf den optischen Grenzwert $\vec{q} \rightarrow 0$ zu beschränken. Im Frequenzraum wird die Komponente α der Polarisation \vec{P} durch eine Potenzreihe

$$\begin{aligned}
 P_{\alpha}(\omega) = & \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta}^{(1)}(-\omega; \omega) E_{\beta}(\omega) + \sum_{\beta\gamma} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}[-\omega = -(\omega' + \omega''); \omega', \omega''] E_{\beta}(\omega') E_{\gamma}(\omega'') \\
 & + \sum_{\beta\gamma\delta} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)}[-\omega = -(\omega' + \omega'' + \omega'''); \omega', \omega'', \omega'''] E_{\beta}(\omega') E_{\gamma}(\omega'') E_{\delta}(\omega''') + \dots
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

darstellbar, wobei sich die nichtlinearen Wirkungen externer Felder im Suszeptibilitäts-Tensor $\chi^{(2)}$ zweiter Ordnung (und denen höherer Ordnung) widerspiegeln. Insbesondere der Fall der Erzeugung der Zweiten Harmonischen („second harmonic generation“, SHG), bei der beide externen \vec{E} -Felder die gleiche Frequenz $\omega' = \omega''$ aufweisen, ist von Interesse.

Da die Polarisation über die Zeitableitung mit dem Erwartungswert der induzierten Stromdichte zusammenhängt (vgl. Gleichung (2.52) im nächsten Abschnitt) und diese durch die Leitfähigkeit festgelegt ist, lässt sich auch $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ zunächst durch die Leitfähigkeit und letztlich durch die dynamische Stromdichte ausdrücken. Das geschieht im Rahmen der Bandstrukturtheorie für Festkörper mit Translationssymmetrie, sodass sich die Bloch-Darstellung anbietet, wobei dem Zustand $|n\vec{k}\rangle$ die Energie $\epsilon_n(\vec{k})$ zugeordnet wird. Interband-Übergänge werden durch die Frequenz $\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar}[\epsilon_m(\vec{k}) - \epsilon_n(\vec{k})]$ und durch die Besetzungszahldifferenz $f_{nm}(\vec{k}) = f(\epsilon_n(\vec{k})) - f(\epsilon_m(\vec{k}))$ charakterisiert. In der Näherung unabhängiger (Quasi-)Teilchen

werden Vielteilchen-Effekte durch einen Scissors-Operator berücksichtigt (wobei die Renormalisierung der Impuls-Matrix zu beachten ist), Lokalfeldeffekte werden jedoch vernachlässigt. Mit den Impulsmatrix-Elementen

$$p_{nm}^\alpha(\vec{k}) = \langle n\vec{k} | \hat{p}^\alpha | m\vec{k} \rangle \quad (2.39)$$

und einer vom Antikommutator abgeleiteten Notation (bzgl. der kart. Komponenten)

$$\{p_{ml}^\beta(\vec{k})p_{ln}^\gamma(\vec{k})\} = \frac{1}{2} [p_{ml}^\beta(\vec{k})p_{ln}^\gamma(\vec{k}) + p_{ml}^\gamma(\vec{k})p_{ln}^\beta(\vec{k})] \quad (2.40)$$

ergibt sich für die komplexe Frequenz $\tilde{\omega} = \omega + i\eta$ mit kleinem Imaginärteil η die SHG-Suszeptibilität

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = & -\frac{ie^3}{\tilde{\omega}^3 \hbar^2 m^3 V} \sum_{\vec{k}} \sum_{nml} \frac{1}{[\omega_{mn}(\vec{k}) - 2\tilde{\omega}]} \\ & \times \left[\frac{f_{nl}(\vec{k})p_{nm}^\alpha(\vec{k}) \{p_{ml}^\beta(\vec{k})p_{ln}^\gamma(\vec{k})\}}{\omega_{ln}(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \right. \\ & \left. + \frac{f_{ml}(\vec{k})p_{nm}^\alpha(\vec{k}) \{p_{ml}^\gamma(\vec{k})p_{ln}^\beta(\vec{k})\}}{\omega_{ml}(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \right], \end{aligned} \quad (2.41)$$

die in einen Zweiband-Term

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2),\text{two}}(-2\omega; \omega, \omega) = & -\frac{ie^3}{\hbar^2 m^3 V} \sum_{\vec{k}} \sum_{nm} \left[\frac{16f_{nm}(\vec{k})p_{nm}^\alpha(\vec{k}) \{\Delta_{mn}^\beta(\vec{k})p_{mn}^\gamma(\vec{k})\}}{[\omega_{mn}(\vec{k})]^4 [\omega_{mn}(\vec{k}) - 2\tilde{\omega}]} \right. \\ & \left. - \frac{f_{nm}(\vec{k})p_{nm}^\alpha(\vec{k}) \{\Delta_{mn}^\beta(\vec{k})p_{mn}^\gamma(\vec{k})\}}{[\omega_{mn}(\vec{k})]^4 [\omega_{mn}(\vec{k}) - \tilde{\omega}]} \right] \end{aligned} \quad (2.42)$$

und einen Dreiband-Term

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2),\text{three}}(-2\omega; \omega, \omega) = & -\frac{ie^3}{\hbar^2 m^3 V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\substack{nml \\ n \neq m \neq l}} \frac{p_{nm}^\alpha(\vec{k}) \{p_{ml}^\beta(\vec{k})p_{ln}^\gamma(\vec{k})\}}{\omega_{ln}(\vec{k}) - \omega_{ml}(\vec{k})} \\ & \times \left[\frac{16f_{nm}(\vec{k})}{[\omega_{mn}(\vec{k})]^3 [\omega_{mn}(\vec{k}) - 2\tilde{\omega}]} \right. \\ & \left. + \frac{f_{ml}(\vec{k})}{[\omega_{ml}(\vec{k})]^3 [\omega_{ml}(\vec{k}) - \tilde{\omega}]} + \frac{f_{ln}(\vec{k})}{[\omega_{ln}(\vec{k})]^3 [\omega_{ln}(\vec{k}) - \tilde{\omega}]} \right] \end{aligned} \quad (2.43)$$

aufgespalten werden kann. Dabei wurde im Zweibandbeitrag die Abkürzung $\Delta_{mn}^\beta = p_{mm}^\beta(\vec{k}) - p_{nn}^\beta(\vec{k})$ benutzt. Je nach Symmetrie des betrachteten Kristalls sind auch einfachere Ausdrücke möglich [60]. Damit wurde im Rahmen der IPA / IQA eine Formel für die SHG-Suszeptibilität aus der Vielteilchenstörungstheorie unter Verwendung der Impulsmatrix hergeleitet, die insbesondere für undotierte nicht-magnetische Halbleiter und Isolatoren bei 0 K gültig ist und die experimentellen Messungen reproduziert [61, 62]. Die Formeln haben allerdings den Nachteil, selbst für den einfachsten nichtlinearen Fall ziemlich komplexe Ausdrücke aufzuweisen. Bei Betrachtung von Gleichung (2.32) wird bereits deutlich, dass dies für höhere Ordnungen (THG etc.) noch komplexere Ausdrücke zur Folge hat, weshalb im Folgenden ein alternativer Ansatz betrachtet wird.

2.2.2 $\chi^{(n)}$ aus der Zeitentwicklung der Polarisation

Dass die Polarisation \vec{P} in periodischen Randbedingungen nicht eindeutig über $\vec{P} = q\vec{d}$ definierbar ist, hat zu lebhaften Diskussionen innerhalb der wissenschaftlichen Gemeinschaft geführt. In periodischen Randbedingungen ist die Wahl der Elementarzelle bzw. des Ursprunges nicht eindeutig festgelegt, sodass über den Dipol-Vektor \vec{d} die Polarisation von der Wahl des Koordinatenursprunges abhängen würde. Diese Diskussion konnte in den 90er Jahren beigelegt werden, als King-Smith und Vanderbilt [63] mit Hilfe der Berry-Krümmung die Polarisation auf eine *Phase* der Wellenfunktion zurückführen konnten (anstatt nur die Ladungsdichte zu berücksichtigen).

Exkurs Berry-Phase aus geometrischer Phase

Aus der Quantenmechanik [64] ist bekannt, dass bei zeitunabhängigem Hamiltonoperator \hat{H} die Schrödingergleichung nach einem Separationsansatz durch die Wellenfunktionen

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(\vec{r}) \quad (2.44)$$

gelöst wird, wobei ψ_n die Eigenfunktionen und E_n die Eigenwerte von

$$\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r}) \quad (2.45)$$

sind. Die Untersuchung eines unter adiabatischen Bedingungen zeitabhängigen Hamilton-Operators $\hat{H}(t)$ führt auf die Verallgemeinerung der Phase $-E_n t/\hbar$ zur dynamischen Phase $\theta_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int^t E_n(t') dt'$. In der Ansatzfunktion muss nun zusätzlich

die geometrische Phase

$$\gamma_m(t) = i \int_0^t \left\langle \psi_m(t') \left| \frac{\partial}{\partial t'} \psi_m(t') \right. \right\rangle dt' \quad (2.46)$$

berücksichtigt werden, die von der Wellenfunktion

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = e^{i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} \psi_n(\vec{r}, t) \quad (2.47)$$

zusätzlich zur dynamischen Phase $\theta_n(t)$ bei der Entwicklung von $\hat{H} = \hat{H}(t)$ aufgenommen wird. Diese adiabatische Veränderung wird nun durch den Pfad Γ im Konfigurationsraum beschrieben, der aus mehreren Parametern / Koordinaten $R_1(t)$, $R_2(t)$, \dots $R_N(t)$ (z.B. Koordinaten, Magnetisierung, Spannung, Druck, etc.) aufgespannt wird. (Der Pfad Γ kann, eine geeignete Parametrisierung vorausgesetzt, auch durch $\lambda \in [0,1]$ beschrieben werden.) Das vollständige Differential von

$$\frac{\partial}{\partial t'} \psi_m(t') = \frac{\partial \psi_m}{\partial R_1} \frac{\partial R_1}{\partial t'} + \frac{\partial \psi_m}{\partial R_2} \frac{\partial R_2}{\partial t'} + \dots + \frac{\partial \psi_m}{\partial R_N} \frac{\partial R_N}{\partial t'} \quad (2.48)$$

$$= (\nabla_R \psi_m) \cdot \frac{d\vec{R}}{dt'} \quad ; \quad \vec{R} = (R_1, R_2, \dots, R_N)^T \quad (2.49)$$

tritt in Form des Skalarprodukts an die Stelle der Ableitung. Nach Substitution ist das Integral

$$\gamma_m(t) = i \int_{R_i}^{R_f} \langle \psi_m | \nabla_R \psi_m \rangle \cdot d\vec{R} \quad (2.50)$$

nicht mehr explizit zeitabhängig, sondern nur noch von Start- und Endpunkt des Pfades. Für geschlossene Pfade im Konfigurationsraum (Änderung der Parameter unter adiabatischen Bedingungen) wird

$$\gamma = i \oint \langle \psi_m | \nabla_R \psi_m \rangle \cdot d\vec{R} \quad (2.51)$$

als Berry-Phase bezeichnet, die im Gegensatz zur geometrischen Phase nicht explizit zeitabhängig ist.

Berechnung der Polarisation

Eine Änderung der Polarisation lässt sich durch Integration der Gleichung

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{j}_{\text{Pol}} + \text{beliebiges Rotationsfeld} \quad (2.52)$$

ausdrücken, nachdem die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (2.53)$$

auf die Polarisationsladungsdichte ρ_{Pol} angewendet wird, für die in der klassischen Elektrostatik von Dipolen der Ausdruck

$$\rho_{\text{Pol}} = -\nabla \cdot \vec{P} \quad (2.54)$$

hergeleitet wird. Beide Gleichungen zusammengenommen ergeben Gleichung (2.52), in der \vec{j}_{Pol} die zugehörige Polarisationsstromdichte bezeichnet, die nach Integration

$$\Delta \vec{P} = \int^t dt' \vec{j}_{\text{Pol}} \quad (2.55)$$

die Änderung der Polarisation bestimmt.

Die Stromdichte kann man für den Übergang von der paraelektrischen zur ferroelektrischen Phase eines Ferroelektrikums unter adiabatischen Bedingungen berechnen. Eine adiabatische Änderung im Rahmen der Quantenmechanik bezeichnet eine „behuhsame“ Änderung des Systems in dem Sinne, dass das System während der ganzen Änderung in seinem Zustand verbleibt und im Verlauf nicht leitend wird [65]. Diese Zeitabhängigkeit kann durch einen Parameter λ parametrisiert werden, welcher eine Variation im Potentialterm etc. (siehe oben) beschreiben kann (und damit selbst zeitabhängig ist). In diesem Fall drückt er die Änderung gewisser Atomkoordinaten aus, die in der Verschiebung des positiven und negativen Ladungsschwerpunktes resultiert. Über diese Variation werden alle weiteren Größen implizit von λ abhängig, da die Atomkoordinaten in den Hamilton-Operator eingehen. Die Anwendung der adiabatischen Störungstheorie, die zur Wellenfunktion ψ den Korrekturterm 1. Ordnung

$$|\delta\psi_{n\vec{k}}\rangle = -i\hbar\dot{\lambda} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_{m\vec{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\vec{k}} \rangle}{E_{n\vec{k}} - E_{m\vec{k}}} |\psi_{m\vec{k}}\rangle \quad (2.56)$$

liefert [65], führt über die Wahrscheinlichkeits-Stromdichte (aus der Kontinuitätsgleichung (2.53) auf die Wahrscheinlichkeitsdichte) zur elektrischen Stromdichte [65]

$$\vec{j}_n = \frac{i\hbar e \dot{\lambda}}{(2\pi)^3 m_e} \sum_{m \neq n} \int d\vec{k} \frac{\langle \psi_{n\vec{k}} | \hat{\vec{p}} | \psi_{m\vec{k}} \rangle \langle \psi_{m\vec{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\vec{k}} \rangle}{E_{n\vec{k}} - E_{m\vec{k}}} + \text{c.c.} \quad (2.57)$$

Die Notation der Wellenfunktionen ψ beinhaltet eine \vec{k} -Abhängigkeit bzgl. des reziproken Raums und die Abhängigkeit von den Bändern (und darin implizit den Spinzuständen). Auf diese werden der Impulsoperator \hat{p} bzw. die partielle Ableitung $\partial_\lambda = \frac{\partial}{\partial \lambda}$ nach dem Parameter λ angewendet. $E_{n\vec{k}}$ bezeichnen die zu $\psi_{n\vec{k}}$ zugehörigen Eigenwerte als Lösung der Eigenwertgleichung (2.45).

Wenn die Änderung nun nicht durch die Zeit t' , sondern durch λ parametrisiert wird (vgl. Gleichung (2.50)), lautet das Integral [34]

$$\int_0^t \vec{j}_{\text{Pol}} dt' \stackrel{(2.55)}{=} \Delta \vec{P} = \int_0^1 \frac{\partial \vec{P}}{\partial \lambda} d\lambda \quad (2.58)$$

für welches die zugehörige partielle Ableitung [66]

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial \lambda} = \frac{4\hbar e}{(2\pi)^3 m_e} \text{Im} \sum_n^{\text{occ}} \sum_m^{\text{empty}} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} \frac{\langle u_{n\vec{k}}^\lambda | \hat{p} | u_{m\vec{k}}^\lambda \rangle \langle u_{m\vec{k}}^\lambda | \partial_\lambda V^\lambda | u_{n\vec{k}}^\lambda \rangle}{(E_{m\vec{k}}^\lambda - E_{n\vec{k}}^\lambda)^2} \quad (2.59)$$

aus der Stromdichte (2.57) folgt (die implizite Abhängigkeit der verschiedenen Größen von λ wurde mit in die Notation aufgenommen). Dabei wurde berücksichtigt, dass bei Betrachtung von periodischen Randbedingungen die Verwendung von Bloch-Funktionen $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ sinnvoll ist, sodass die gitterperiodischen Funktionen $u_{n\vec{k}}$ Eigenfunktionen von

$$\hat{H}_{\vec{k}} = \frac{(\hat{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V \quad (2.60)$$

mit Eigenwerten $E_{n\vec{k}}$ \vec{k} -abhängig werden. Dadurch kann man den Ausdruck (2.59) so umformen, dass er nur noch von den besetzten Bändern abhängt und die Komponente α der Änderung zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 1$ des Polarisationsvektors

$$\Delta \vec{P}_\alpha = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \text{Im} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} \int_0^1 d\lambda \sum_n^{\text{occ}} \left\langle \frac{\partial u_{kn}^\lambda}{\partial k_\alpha} \middle| \frac{\partial u_{kn}^\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (2.61)$$

eine Eigenschaft des Grundzustandes darstellt [34]. In der sogenannten periodischen Eichung ist der Ausdruck lediglich von Start- und Endpunkt der Parametrisierung abhängig. Die Diskretisierung der Brillouinzone-Integration (Diskretisierungsvektor \vec{q} zwischen benachbarten \vec{k} -Punkten, Summation in der Ebene senkrecht zur Komponente α über $N_{\vec{k}_\alpha^\perp}$ Punkte) führt auf

$$\vec{P}_\alpha = -\frac{2e}{2\pi v} \frac{\vec{a}_\alpha}{N_{\vec{k}_\alpha^\perp}} \sum_{\vec{k}_\alpha^\perp} \text{Im} \ln \prod_{i=1}^{N_{\vec{k}_\alpha^\perp} - 1} \det S(\vec{k}_i, \vec{k}_i + \vec{q}_\alpha) \quad (2.62)$$

(Formel (7) in [22] mit $f = 2$ bei Spin-Entartung) und nach Verwendung von Matrix-Eigenschaften auf den endgültigen Ausdruck

$$\vec{P}_\alpha = -\frac{2e}{2\pi v} \frac{\vec{a}_\alpha}{N_{\vec{k}_\alpha^\perp}} \sum_{\vec{k}_\alpha^\perp} \text{Im} \sum_{i=1}^{N_{\vec{k}_\alpha^\perp}-1} \text{tr} \ln S(\vec{k}_i, \vec{k}_i + \vec{q}_\alpha) \quad (2.63)$$

wobei die Einträge der Matrix S über den Überlapp der gitterperiodischen Teile der besetzten Bloch-Funktionen

$$S_{mn}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}_\alpha) = \langle u_{\vec{k}, m} | u_{\vec{k} + \vec{q}_\alpha, n} \rangle \quad (2.64)$$

definiert sind. Die Geometrie des Kristalls geht durch das Volumen der primitiven Elementarzelle v und die Gittervektoren \vec{a} ein.

Der Ausdruck für die Polarisation nimmt die Form einer Berry-Phase an, womit man begründen kann, dass die Polarisation tatsächlich eine Bulk-Eigenschaft ist (und nicht bspw. von der Oberfläche des Kristalls abhängt, dessen Polarisation zu untersuchen ist) [65]. Diese Definition ist im Rahmen von periodischen Randbedingungen sinnvoll und umgeht das Problem der Mehrdeutigkeit des Dipoloperators. Weiterhin lassen sich die Voraussetzungen der Herleitung nach Souza et al. [67] derart lockern, dass die Betrachtung linearer skalarer Potentiale möglich wird und die Parameteränderung nicht adiabatisch erfolgen muss. Daher ist die Anwendung bei großen (d.h. von der Störungstheorie nicht erfassten) zeitabhängigen elektrischen Feldern auf semi-klassische Weise möglich (Elektronen werden quantenmechanisch, elektrische Felder werden klassisch behandelt).

Bewegungsgleichung

Um die Zeitentwicklung der gitterperiodischen Anteile $|u_{\vec{k}n}\rangle$ der Bloch-Funktionen unter Einfluss elektrischer Felder $\vec{\mathcal{E}}$ zu bestimmen wird eine Bewegungsgleichung aufgestellt, die sich aus der Lagrange-Funktion [22, 67]

$$\mathcal{L} = \frac{i\hbar}{N_{\vec{k}}} \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}} \langle u_{\vec{k}n} | \dot{u}_{\vec{k}n} \rangle - \underbrace{\frac{1}{N_{\vec{k}}} \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}} \langle u_{\vec{k}n} | e^{-i\vec{k}\vec{r}} H^0 e^{i\vec{k}\vec{r}} | u_{\vec{k}n} \rangle}_{E_0} - v\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{P} \quad (2.65)$$

(mit der Grundzustandsenergie E_0) und Anwendung der Euler-Lagrange-Gleichung

$$0 = \frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{u}_{\vec{k}n}} - \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta u_{\vec{k}n}} = i\hbar \frac{d}{dt} |u_{\vec{k}n}\rangle - \underbrace{\left(e^{-i\vec{k}\vec{r}} H^0 e^{i\vec{k}\vec{r}} \right)}_{\hat{H}_{\vec{k}}^0} |u_{\vec{k}n}\rangle - N_{\vec{k}} v \vec{\mathcal{E}} \cdot \frac{\delta \vec{P}}{\delta u_{\vec{k}n}} \quad (2.66)$$

ergibt. Man erhält daraus eine Formulierung einer Schrödingergleichung für $|u_{\vec{k}n}\rangle$, die um einen zusätzlichen Term erweitert ist, welcher den Einfluss des elektrischen Feldes und der Polarisation als Wirkung des elektrischen Feldes im Material berücksichtigt. Der letzte Term der Gleichung enthält die Variation der Polarisation, die über den per Definition hermiteschen Operator

$$\left[\hat{w}_{\vec{k}} + \hat{w}_{\vec{k}}^\dagger\right](\vec{\mathcal{E}}) \quad \text{mit} \quad \hat{w}_{\vec{k}}(\vec{\mathcal{E}}) = \frac{ief}{4\pi} \sum_m \sum_{\alpha=1}^3 (\vec{a}_\alpha \cdot \vec{\mathcal{E}}) N_{\vec{k}\alpha} \sum_{\sigma=\pm} \sigma |\tilde{u}_{\vec{k}\alpha\sigma m}\rangle \langle u_{\vec{k}m}| \quad (2.67)$$

$$\text{und} \quad |\tilde{u}_{\vec{k}\alpha\pm n}\rangle = \sum_m \left[S(\vec{k}, \vec{k} \pm \Delta\vec{k}_\alpha)^{-1} \right]_{mn} |u_{\vec{k}\alpha\pm m}\rangle \quad (2.68)$$

Einzug in die Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |u_{\vec{k}n}\rangle = \left[\hat{H}_{\vec{k}}^0 + \left[\hat{w}_{\vec{k}} + \hat{w}_{\vec{k}}^\dagger \right](\vec{\mathcal{E}}) \right] |u_{\vec{k}n}\rangle \quad (2.69)$$

erhält. Dies ist die Bewegungsgleichung für die periodischen Anteile der Bloch-Funktionen der besetzten Bänder, deren Zeitentwicklung in einem elektrischen Feld nun berechnet werden kann. Die Herleitung berücksichtigt die Diskretisierung des reziproken Raumes (bzw. der Brillouin-Zone), da über Gleichung (2.67) (die die Kopplung der Polarisation an die Bewegungsgleichung sicherstellt) die um $\Delta\vec{k}$ benachbarten \vec{k} -Punkte anstatt der partiellen Ableitung (für den kontinuierlichen Fall) betrachtet werden, was der Näherung der Ableitung als Differenzenquotient entspricht. Durch diesen Einfluss der Ableitung ergibt sich der Zusammenhang zur Berry-Phase (2.51), in der ebenfalls die Ableitung charakteristisch ist.

Aus der Bewegungsgleichung (2.69) lässt sich die Zeitentwicklung im Rahmen eines Anfangswertproblems berechnen. Über die Berry-Phase erhält man aus den besetzten Bloch-Funktionen (2.63) die Zeitentwicklung der Polarisation $\vec{P}_\alpha(t)$ als Wirkung eines externen elektrischen Feldes.

Daraus ließe sich zum Beispiel per Fourier-Transformation die Stärke der SHG, THG und höheren harmonischen Signaturen ermitteln, aber aufgrund numerischer Vorteilhaftigkeit wird dies auf eine Matrix-Inversion zurückgeführt [22]. Für höhere Harmonische ist jedoch die Verwendung ausreichend starker Felder \mathcal{E} erforderlich, um in $\vec{P}_\alpha(t)$ ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

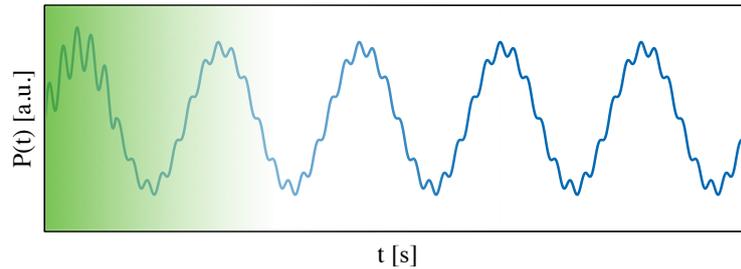


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Zeitentwicklung der Polarisierung und der Berücksichtigung der Dephasierung.

2.3 Zwischenfazit

Auf der Basis der gezeigten Grundlagen erhält man ein Gefühl für den Anspruch der Aufgabe, nichtlineare optische Effekte auf theoretischer Grundlage zu berechnen. Dabei auf experimentelle Resultate oder empirisch gewonnene Erkenntnisse weitgehend zu verzichten ermöglicht die Unabhängigkeit von der Materialklasse und im Idealfall eine Erklärung von experimentellen Beobachtungen, die auf selbige nicht angewiesen ist und daher frei von Zirkelschlüssen ist. Dann sind auch Fragestellungen zugänglich, die im Experiment sonst nur schwierig beantwortbar sind, indem die Ergebnisse der Theorie weiter ausgewertet werden.

In dieser Arbeit werden die nichtlinearen optischen Eigenschaften makroskopischer Materialien ausgehend von der atomistischen Ebene beschrieben. Das bedeutet, dass die Anordnung der Atome in den betrachteten Kristallen auf Basis der Quantenmechanik ermittelt wird, was im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie erfolgt und in der Praxis verschiedene Grade einer Näherung der Vielteilchenwechselwirkung erforderlich macht. Aus den erhaltenen Wellenfunktionen des Systems lassen sich nichtlineare optische Effekte, vor allem SHG und THG, auf zwei verschiedenen Wegen berechnen. Nach Leitsmann et al. werden aus den Wellenfunktionen die Impulsmatrixelemente berechnet, die über die störungstheoretische Betrachtung der induzierten Stromdichte Einzug in χ^{SHG} erhalten. Nach Attaccalite et al. wird die Wellenfunktion im Rahmen eines Anfangswertproblems unter Einfluss des externen elektrischen Feldes in der Zeit entwickelt, woraus sich mit Hilfe der Berry-Phase über die zeitabhängige Polarisierung $P(t)$ die nichtlinearen Beiträge in der durch $\chi^{(n)}$ charakterisierten Response berechnen lassen. Diese Nichtlinearitäten werden nun zunächst am Beispiel der Ferroelektrika untersucht, wobei der Schwerpunkt auf dem Vergleich der beiden Methoden liegt, bevor die Betrachtung der Molekulkristalle erfolgt.

Kapitel 3

Nichtlineare optische Eigenschaften der Ferroelektrika

Dieses Kapitel widmet sich den Ferroelektrika, insbesondere am Beispiel von Lithiumniobat (LiNbO_3 , LN). Dieses Material wird bereits aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften für optische Anwendungen verwendet. Darum ist LN ein gut untersuchtes Material, welches als Prototyp im Rahmen dieser Arbeit zur Validierung der Rechnungen dient. Im Folgenden werde ich einen Überblick über die Eigenschaften von LN geben, bevor die Resultate von SHG-Rechnungen nach Leitsmann (aufbauend auf *VASP*) bzw. Attacalite (aufbauend auf *QuantumEspresso* und *Yambo*) miteinander verglichen werden. Die Validierung der Rechnungen beruht dabei in der Reproduktion bereits veröffentlichter SHG-Spektren [60, 61], einerseits mit der gleichen Methode (auf Basis der Impulsmatrix) und andererseits mit einem unabhängigen Ansatz (Berechnung der Zeitentwicklung der Polarisation auf Basis der Blochfunktionen), sowie daran anschließendem Vergleich der Resultate. Zusätzlich werden die neuen Resultate zu den THG-Spektren, die aus der Zeitentwicklung der Polarisation hervorgehen, präsentiert. Anschließend werden die Unterschiede beim Wechsel von LN zu seinen Homologen KN und LT analysiert.

3.1 Besonderheiten d. Ferroelektrika am Beispiel von LN

Ferroelektrika sind eine Klasse von Materialien, die eine spontane, permanente Polarisation aufweisen, ohne dass ein externes elektrisches Feld einwirken wür-

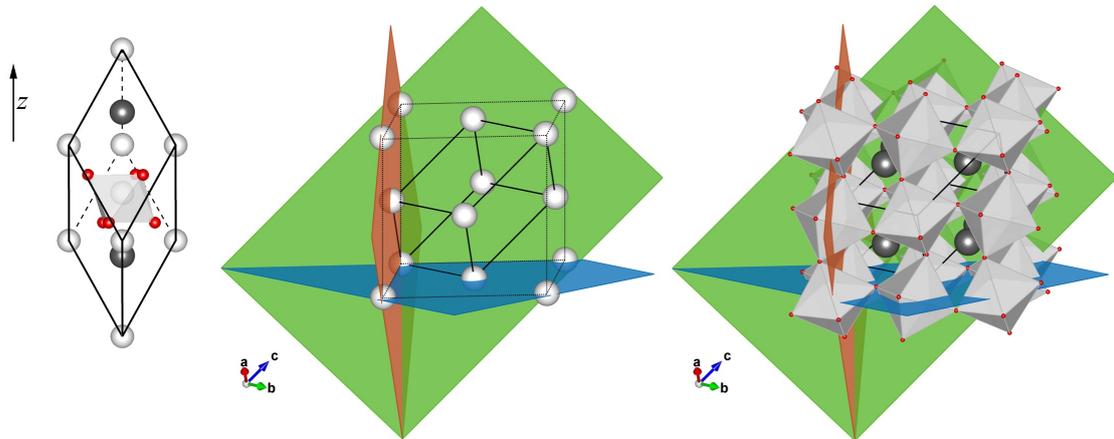


Abbildung 3.1 Links: LN mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Li, Nb, O jeweils in grau, weiß und rot dargestellt. Das Nb-Atom ist gegenüber dem Nb-Koordinationsoktaeder entlang der z -Richtung verschoben, was die Ursache der permanenten Polarisation ist. Mitte: Nur die Nb-Atome auf den Ecken der rhomboedriscen Elementarzelle und deren periodische Vervielfachungen sind dargestellt. Sie sind in einem leicht verzerrten, kubisch flächenzentrierten Gitter angeordnet. Die z -Richtung fällt mit der Raumdiagonalen des (grauen, gepunkteten) kubischen Gitters zusammen. Rechts: In der gleichen Perspektive wird die gesamte Struktur gezeigt, wobei der Übersichtlichkeit halber die Nb-Atome durch ihre Koordinationsoktaeder und die O-Atome mit einem dreimal kleineren Radius dargestellt werden. Die Oktaeder sind gegenüber ihren Nachbarn leicht verdreht und bilden Kanäle, in denen die Li-Kationen angeordnet sind.

de. Der Name leitet sich aus der Analogie zu Ferromagneten ab, die ebenfalls eine Hysterese (allerdings in $P(E)$ statt $M(B)$) und unterschiedliche Domänen aufweisen. Oberhalb der Curietemperatur gehen diese Eigenschaften verloren, weil der Phasenübergang vom Ferroelektrikum zum Paraelektrikum stattgefunden hat. Mit der Ferroelektrizität einhergehend weist diese Materialklasse piezo- und pyroelektrische Eigenschaften auf [68] und ist für vielfältige technische Anwendungen interessant. Insbesondere zeichnen sich ferroelektrische Kristalle durch die Möglichkeit der optischen Frequenzverdopplung (engl. „second harmonic generation“, SHG) auf, da die spontane Polarisierung ein Inversionszentrum ausschließt.

LN ist ein ferroelektrischer Kristall vom Typ ABO_3 , wobei A ein (ionisch gebundenes) Alkalimetall-Atom darstellt, welches sich in Kanälen aus Sauerstoff-Oktaedern befindet, deren Zentrum ein kovalent gebundenes Übergangsmetall-Atom B beherbergt. Häufig weisen solche Kristalle eine leicht verzerrte Perovskit-Struktur auf, im Falle von LN mit rhomboedrischer ($3m$) Symmetrie. Der Sauerstoff-Oktaeder ist gegenüber Nb leicht verschoben, wodurch die Polarisationsachse ausgezeichnet wird. Damit fallen die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte nicht mehr zusammen, was die Ursache der permanenten Polarisierung ist. Messungen von Johann und Soergel [69] haben einen Betrag von $0,7 \text{ C/m}^2$ für die interne Polarisierung ergeben.

Die Struktur von LN konnte von vorherigen Rechnungen [70, 61, 71] übernommen werden, um eine unterschiedliche Struktur als Ursache der nichtlinearen Eigenschaften auszuschließen. Dort wurden experimentelle Werte für die Zellgeometrie herangezogen, um die Übereinstimmung der optischen Eigenschaften mit Experimenten bei Raumtemperatur zu gewährleisten.

Auf dieser Basis werden zunächst die Rechnungen reproduziert, die die linearen optischen Eigenschaften betreffen. Die Implementierung im „Vienna ab initio simulation package“ *VASP* (Version 5.4.4) [72, 73] wird herangezogen, um den elektronischen Grundzustand dieser Struktur zu bestimmen. Die PBE-Formulierung [41] des Austausch-Korrelations-Potentials wird zusammen mit PAW-Potentialen [74] verwendet, die jeweils 1, 13 und 6 Elektronen als Valenzelektronen von Li, Nb und O beschreiben. Die periodischen Randbedingungen legen eine Basis aus ebenen Wellen nahe, die bis zur Abschneideenergie von 400 eV entwickelt wurde. Die Brillouin-Zone wird mit Hilfe eines $6 \times 6 \times 6$ Monkhorst-Pack-Gitters [75] integriert, das im irreduziblen Teil 38 \vec{k} -Punkte darstellt. Zwei Formeleinheiten LiNbO_3 pro Elementarzelle, d.h. 68 Elektronen, füllen im Grundzustand die tiefsten 34 Bänder. Der langsamen Konvergenz der dielektrischen Permittivität [76] entsprechend

werden 224 Leitungsbänder berücksichtigt.

Die Kohn-Sham-Eigenwerte ergeben eine Bandstruktur, die mit bereits veröffentlichten, theoretischen Publikationen [77, 71] übereinstimmt. Es ergibt sich auf PBE-Niveau eine elektronische Bandlücke von 3,42 eV (indirekt) bzw. 3,52 eV (direkt), ebenso ist die Dispersion in beiden Fällen gut vergleichbar.

Daraus ergibt sich ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung bzgl. des Imaginärteils der dielektrischen Permittivität mit den bisherigen Rechnungen, in Abb. 3.5 exemplarisch dargestellt für die ordentliche Komponente $\epsilon_{zz} = \epsilon_{\perp}$. Dies gilt sowohl für die Energie als auch für die Form der Features, mit einem Doppel-Peak zwischen ca. 3,5 eV und 6 eV. Das heißt, dass der Onset mit der Energie der Bandlücke zusammenfällt, während die lokalen Maxima des Doppel-Peaks bei 4 eV und 5 eV liegen. Zwischen 8 eV und 10 eV liegt ein weiterer, breiter Peak vor. Demnach werden die wichtigsten linearen optischen Eigenschaften reproduziert, und die erhaltenen Kohn-Sham-Eigenfunktionen werden zur Berechnung des SHG aus der Impulsmatrix weiterverbenutzt.

3.2 Frequenzverdopplung aus der Impulsmatrix

Für die Berechnung der linearen optischen Eigenschaften wurden bereits die Kohn-Sham-Eigenfunktionen als Wellenfunktionen sowie die zugehörigen Ableitungen im reziproken Raum berechnet und ausgegeben. Diese liegen nur für die irreduzible Brillouin-Zone vor, d.h. unter Ausnutzung aller vorhandenen Symmetrien. Zur Berechnung des SHG-Signals ist jedoch ein externes elektrisches Feld zu betrachten, welches die Symmetrien bricht. Daher ist es notwendig, im nächsten Schritt die Wellenfunktionen auf die gesamte Brillouin-Zone zu erweitern. Dies geschieht mit einer modifizierten Version von *VASP* 5.3.5, die seriell ausgeführt werden muss. Danach werden die Dreibandbeiträge zum SHG-Signal nach Formel 2.43 mit einem Programm berechnet, welches an der Universität Paderborn [61] entwickelt wurde. Das Programm ermöglicht die Berechnung des gesamten Spektrums einer gegebenen Komponente des SHG-Tensors, insbesondere den langwelligen Grenzwert $E \rightarrow 0$. Es ist dank der aufwendigen Vorarbeiten im nächsten Schritt relativ unproblematisch, beliebige Komponenten des Tensors zu berechnen. Entsprechend der Symmetrie des Kristalls ist diese ggf. verschwindend (numerisch ausgedrückt durch sehr kleine Werte) (vgl. [18]), sodass es möglich ist, anhand der SHG-Spektren die Symmetrie zu überprüfen. Da die Tensorkomponenten jeweils eine komplexe Zahl darstellen, werden die Spektren anhand der absoluten Werte (des Betrags)

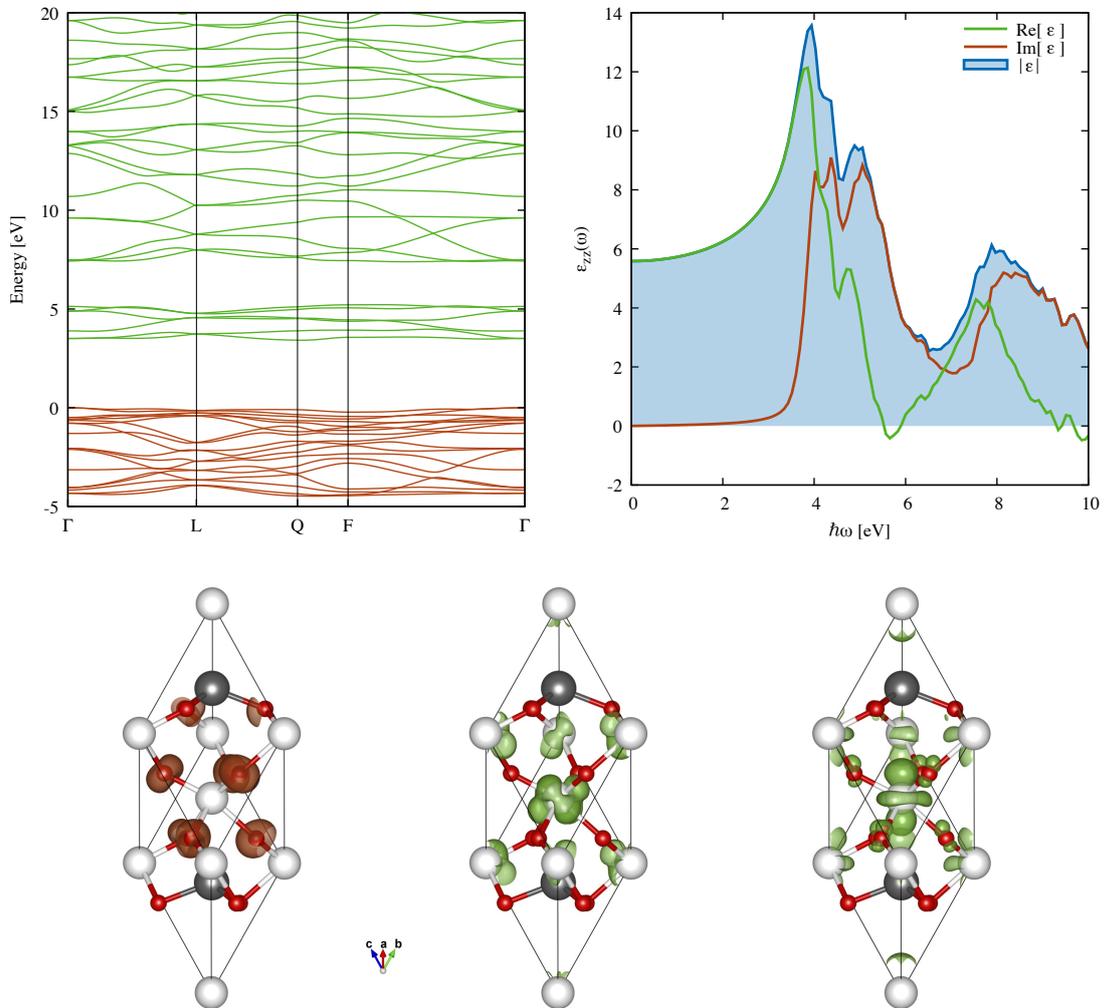


Abbildung 3.2 Oben: Bandstruktur (links) und lineare Optik von LN aus der Implementierung in *VASP*. Besetzte (unbesetzte) Zustände sind in rot (grün) dargestellt. Die Notation der Hochsymmetriepunkte wurde von [78] übernommen. Rechts ist jeweils der Real-, Imaginärteil und der Betrag von ϵ_{zz} dargestellt. Unten: Die Valenzbandkante bzw. Leitungsbandkante ist durch O $2p$ - bzw. Nb $4d$ -Zustandsdichten charakterisiert [61]. Diese Orbitale sind in den partiellen Ladungsdichten des obersten Valenzbandes (links) und der untersten Leitungsbander (mittig und rechts) zu erkennen.

diskutiert.

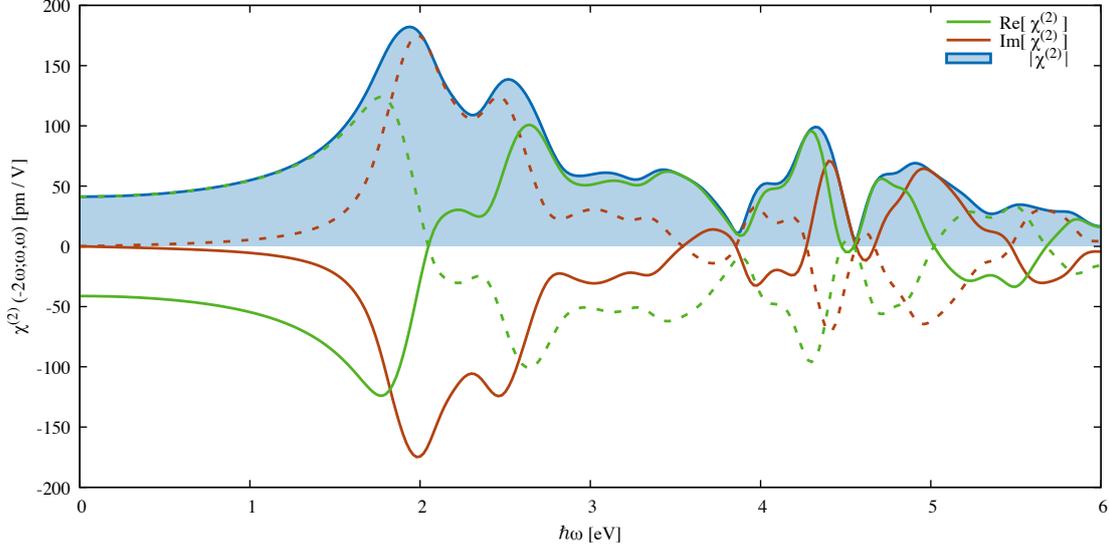


Abbildung 3.3 Das komplexwertige Spektrum $\chi_{zzz}^{(2)}$ von LN für die Frequenzverdopplung. Gestrichelte Linien repräsentieren jeweils den mit (-1) multiplizierten Realteil bzw. Imaginärteil.

In Abbildung 3.3 wird die zzz -Komponente des SHG-Tensors $|\chi_{zzz}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|$ von LN für Energien bis 6 eV dargestellt. Der Betrag setzt sich nach

$$|\chi^{(2)}|^2 = \text{Re}\{\chi^{(2)}\}^2 + \text{Im}\{\chi^{(2)}\}^2 \quad (3.1)$$

aus dem Real- und Imaginärteil zusammen. Das auffälligste Feature stellt das Maximum bei 1,93 eV dar, mit einer Oszillatorstärke von ca. 183 pm/V. Ein zweiter, kleinerer Peak liegt bei ungefähr 2,51 eV, der zu höheren Energien hin auf ca. 60 pm/V abfällt und ein Plateau bildet, bis zum Abfall bei der Bandlückenenergie von 3,5 eV. Im langwelligen, statischen Limit fällt $|\chi_{zzz}^{(2)}(0)|$ auf immerhin noch 42 pm/V.

Der Real- und Imaginärteil von $\chi_{zzz}^{(2)}$ ist in Übereinstimmung mit [60] und mit Abb. 4(d) aus [61]. Die Reproduktion dieses Resultates ist ein sehr gutes Zeichen dafür, dass die Zweibandbeiträge in der Tat sehr klein sind [61] und dass außerdem keine Fehler bei der Kompilierung des Quelltextes entstanden sind. Generell wird aus Gründen der Übersichtlichkeit im weiteren Verlauf der Betrag $|\chi^{(2)}|$ der Suszeptibilität dargestellt.

Die Position der Resonanzen in der SHG lässt sich durch die Absorption in der linearen Optik erklären (vgl. Abb. 3.4): Dazu wird $|\chi_{zzz}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|$ gemeinsam

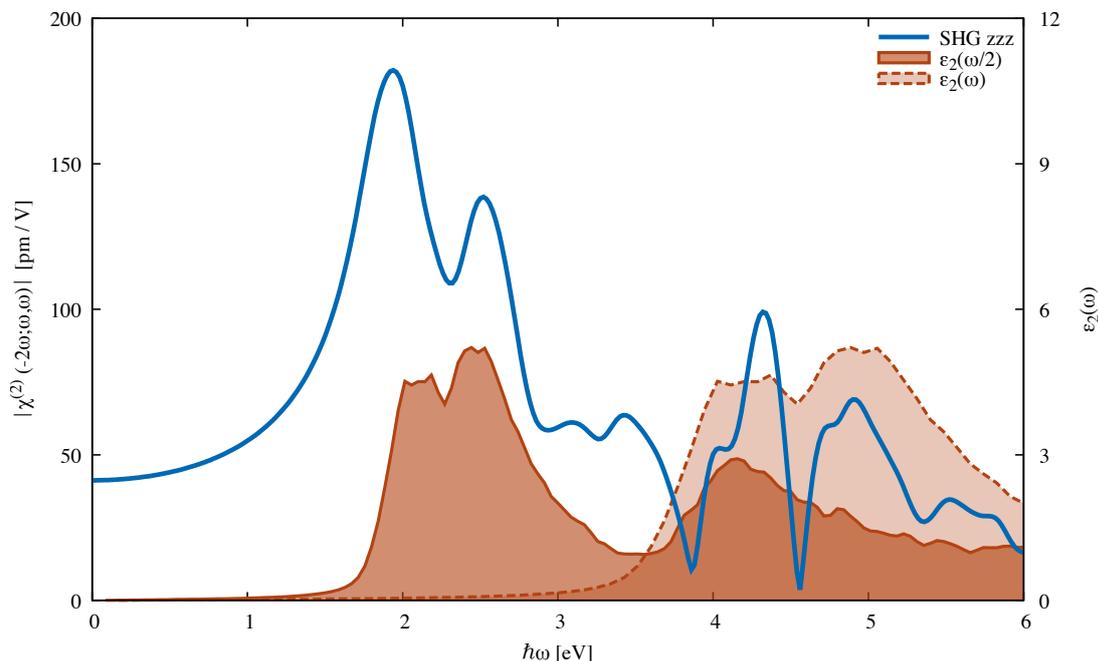


Abbildung 3.4 Vergleich des SHG-Spektrums der zzz -Komponente von LN mit dem Imaginärteil ε_2 der dielektrischen Permittivität.

mit $\varepsilon_2(\omega/2)$ geplottet, d.h. für die imaginäre Komponente (entspricht der linearen Absorption) der dielektrischen Permittivität $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ wird die Energieachse mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ skaliert. In diesem Fall liegen die ersten beiden Peaks ungefähr bei den gleichen Energien, die mit dem Modell der Zweiphotonen-Resonanz der SHG erklärt werden können: Demnach werden unter Erhaltung der Energie zwei Photonen der Energie $\hbar\omega/2$ in einem Zwei-Niveau-System (mit einem virtuellen Zustand) in ein Photon der Energie $\hbar\omega$ umgewandelt [18]. Im Material gibt es anstatt zweier Niveaus viele Zustände, die angenommen werden können, deren Übergänge untereinander in Abhängigkeit der zugehörigen Energiedifferenz durch den Imaginärteil $\varepsilon_2(\omega)$ der dielektrischen Permittivität wiedergegeben werden.¹ In dieser Analogie gibt $\varepsilon_2(\omega)$ die möglichen Zwei-Niveau-Systeme wieder, bei deren Energie SHG energetisch erlaubt ist. Die einfallende Strahlung ist jedoch auf die halbe Energie $\hbar\omega/2$ zu beziehen, sodass der Plot von $\varepsilon_2(\omega/2)$ die Energien der einfallenden Strahlung charakterisiert, die von den möglichen Übergängen der Materialzustände (im Sinne eines Zwei-Niveau-Systems) per SHG in der Energie verdoppelt wird.

¹Für eine komplette Beschreibung der optischen Übergänge sind weiterhin Impulserhaltung, Übergangsregeln, etc. zu beachten, sodass dieses Bild nicht allen Features im Spektrum gerecht werden kann.

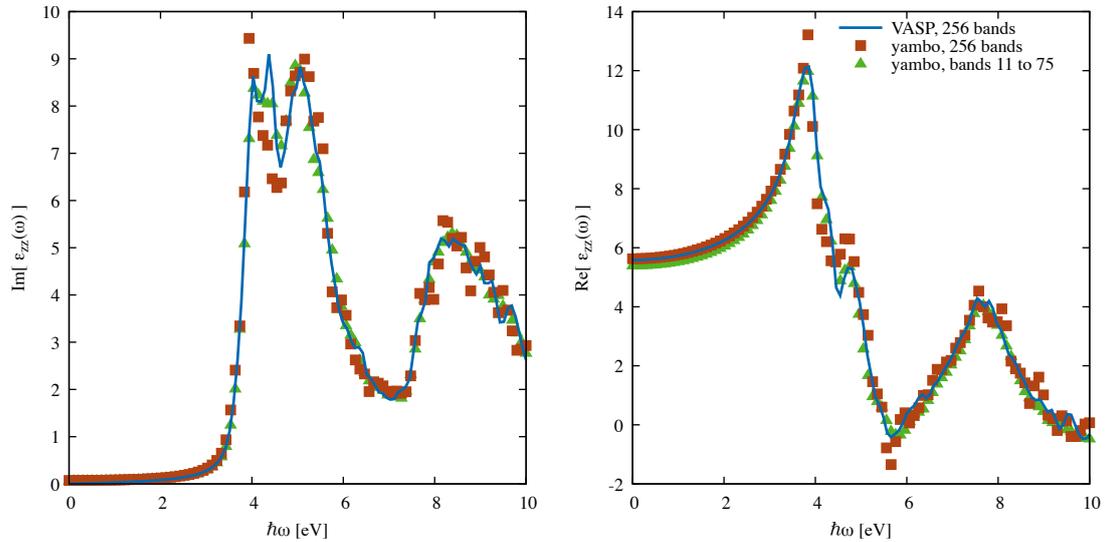


Abbildung 3.5 Lineare optische Eigenschaften von LN : Imaginärteil (links) und Realteil (rechts) der zz -Komponente der dielektrischen Permittivität der beiden Implementierungen im Vergleich. Für den Imaginärteil ist die Legende des Realteils zu beachten. Bei 256 Bändern wurde in *Yambo* eine im Vergleich zu *VASP* kleinere Dämpfung verwendet, sodass die Form der Resonanzen unterschiedlich ist. Die höhere Anzahl der Bänder erlaubt die genaue Beschreibung des Realteils im langwelligen Grenzbereich.

3.3 $\chi^{(n)}$ aus der Zeitentwicklung der Polarisation

Nach der Vorstellung des Ablaufs einer SHG-Rechnung aufbauend auf der Impulsmatrix aus *VASP* werden im folgenden Abschnitt Rechnungen gezeigt, die auf *Yambo* beruhen und (Bloch-)Wellenfunktionen aus *QuantumEspresso* verarbeitet, um $\chi^{(n)}$ aus der Zeitentwicklung der Polarisation zu bestimmen.

Die Parameter der DFT-Rechnung mit *QuantumEspresso* (Version 6.5) [79, 80] werden soweit möglich in Anlehnung an die vorherige *VASP* Rechnung gewählt. Die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften der beteiligten Atome wird mit SG15 ONCV Potentials [81, 82] vorgenommen. Austausch und Korrelation werden ebenfalls durch das PBE-Funktional berücksichtigt, ebene Wellen werden bis $80 \text{ Ry} \approx 1090 \text{ eV}$ entwickelt. Konvergenztests bzgl. der SHG- und THG-Spektren machen ein Gamma-zentriertes $10 \times 10 \times 10$ Gitter (entspricht 172 \vec{k} -Punkten) erforderlich. Die Kohn-Sham-Eigenfunktionen werden für 68 unbesetzte Zustände berechnet.

Die Berechnung der linearen Eigenschaften mit *Yambo* führt auf sehr ähnliche Resultate wie in Abschnitt 3.1. Insbesondere ist die Bandstruktur quasi identisch, was eine indirekte (direkte) Bandlücke von 3.45 eV (3.52 eV) hinausläuft (das ist aufgrund der unterschiedlichen Potentiale nicht selbstverständlich). Die linearen optischen Eigenschaften, d.h. die dielektrische Permittivität, weist in Linear-Response-Rechnungen die gleichen Features auf wie in der entsprechenden *VASP*-Rechnung (vgl. 3.5), allerdings ist die Höhe der Peaks im Imaginärteil geringfügig unterschiedlich (der niederenergetische Peak des Doppelpicks ist nicht mehr gleich groß, sondern kleiner), was auch einen gewissen Unterschied im Realteil (der über Cramers-Kronig-Relation mit dem Imaginärteil verbunden ist) zur Folge hat: $\text{Re}\{\epsilon_{zz}(0)\} = 5.4$ statt $\text{Re}\{\epsilon_{zz}(0)\} = 5.59$. Dies lässt sich korrigieren, indem man mehr unbesetzte Bänder berücksichtigt, denn im Falle von insgesamt 256 Bändern beträgt $\text{Re}\{\epsilon_{zz}(0)\} = 5.63$. Diese müssen bei der Zeitentwicklung der Polarisation jedoch nicht alle berücksichtigt werden, weil später eine sog. Kohn-Sham-Basis verwendet wird, die aus den Eigenfunktionen des (zeitunabhängigen) Grundzustandsproblems besteht, daher weisen die folgenden Rechnungen „nur“ 68 unbesetzte Zustände auf.

Die (Bloch-)Wellenfunktionen, die mit *QuantumEspresso* berechnet wurden, müssen in eine *Yambo*-Datenbank umgewandelt werden. Anschließend werden die vorhandenen Symmetrien reduziert, in Abhängigkeit von der Richtung des externen elektrischen Feldes (in z Richtung, um $\chi_{zzz}^{(2)}$ zu berechnen). Für diese neue Datenbank von Wellenfunktionen wird die Zeitentwicklung der Polarisation nach Gleichung (2.69) vorgenommen. Dazu wird eine Basis aus Kohn-Sham-Eigenfunktionen durch eine Analyse von Konvergenztests bestimmt, was in diesem Fall auf die 24 höchsten, besetzten Zustände und 41 niedrigsten, unbesetzten Zustände hinausläuft (d.h. selbst von den ursprünglich 68 Leitungsbändern werden nicht alle benötigt). Durch diese Wahl ändern sich Frequenzverdopplung und -verdreifung nur noch unwesentlich, zusätzliche 6 Valenzbänder erhöhen die SHG (THG) um 1 % (-1‰) und 10 zusätzliche Leitungsbänder verändern die SHG (THG) um weniger als 1‰ (0,2‰). Für 64 Energien $\hbar\omega$ zwischen 0,2 eV und 6 eV wird eine in z -Richtung polarisierte, ebene Welle mit der entsprechenden Frequenz ω als externes elektrisches Feld \vec{E} herangezogen, die in (2.69) in die Berechnung der Zeitentwicklung eingeht. Die Intensität des monochromatischen Feldes wurde auf $10^{14}\text{W}/\text{m}^2$ festgelegt (der hohe Wert dient dazu, auch für die Berechnung der THG ein vom numerischen Rauschen unterscheidbares $P(t)$ zu erhalten). Ein Dämpfungsterm von $\gamma = 0,2\text{eV}$ wird zur Berücksichtigung der Verbreiterung hinzugefügt. Die Propagation der Wellenfunktion erfolgt mit einer Schrittgröße von 0,01 fs. Die Anzahl der Zeitschritte ist von der Größe des Dämpfungstermes (wie lange das System braucht, bis es sich „eingeschwungen“ hat) und von der kleinsten Energie abhängig, die von Interesse ist: Eine Schwingung mit 0,2 eV weist eine Periodendauer von ca. 20,68 fs

auf. Für LN bedeutet eine Dephasierung über $32,91 \text{ fs} = \frac{10\hbar}{2\pi\gamma}$, der größten Periodendauer und zusätzlichen 5 Zeitschritten als Puffer eine Zeitentwicklung über 5364 Zeitschritte. In jedem Schritt wird der Crank-Nicholson-Algorithmus auf die Bewegungsgleichung angewendet, um die Wellenfunktion zum nächsten Zeitschritt zu propagieren und mit Hilfe der Berry-Phase die Polarisation $P(t)$ zu berechnen. Der Verlauf von $P(t)$ wird bzgl. der Frequenzen analysiert: Die Entwicklung der Polarisation nach den Frequenzen wird nach der 6. Ordnung abgebrochen², im Anschluss erhält man die Beiträge $P^{(n)}(\omega)$ für jede Ordnung n durch eine numerisch optimierte Matrix-Inversion. Dieses Vorgehen ist äquivalent zur Fouriertransformation und wird nur aus Gründen der numerischen Performanz bevorzugt [22]: Für die Konvergenz der Fouriertransformation seien wesentliche kleinere Zeitschritte notwendig als für den Verlauf von $P(t)$ verwendet werden. Die Berechnung der nichtlinearen Suszeptibilitäten erfolgt nun nach

$$\chi^{(2)}(\omega) = \frac{P^{(2)}(\omega)}{E^2} \quad ; \quad \chi^{(3)}(\omega) = \frac{P^{(3)}(\omega)}{E^3}$$

aus der Polarisation für die entsprechende Frequenz und dem anregenden \vec{E} -Feld in der entsprechenden Potenz, wobei die Richtung der E-Felder und der Polarisation die Komponente des Tensors bestimmt.

Ein so berechnetes Spektrum von $\chi_{zzz}^{(2)}$ ist in Abb. 3.6 abgebildet. Zwei Peaks bei 1,9 eV und 2,5 eV, die voneinander getrennt sind, bilden die wesentlichen Features des Spektrums für den Energiebereich innerhalb der fundamentalen Bandlücke. Die Höhe der Peaks beträgt jeweils ca. 92 pm/V und 66 pm/V, zu geringeren Energien fällt $\chi^{(2)}$ auf 20 pm/V ab für $\hbar\omega = 0,2 \text{ eV}$. Die Rechnung wurde mit einem Scissors-Shift von 2,03 eV (aus der G_0W_0 -Rechnung in [83]) wiederholt. Dadurch wird die Position der Features entsprechend um 1 eV ins Blaue verschoben. Zusätzlich verändern sich dadurch (im Gegensatz zu $\text{Im}\{\epsilon\}$ aus der linearen Optik) die Beträge der Peaks. $|\chi^{(2)}|$ erreicht bei den Peaks 60 pm/V und 48 pm/V, während es für kleine Energien auf ca. 10 pm/V abfällt. Da der erste Peak nun bei einer 1 eV größeren Energie vorliegt, ist der abfallende Bereich um diesen Betrag gestreckt. Da die Bandlücke jedoch um 2 eV größer geworden ist, liegt nun ein zusätzlicher Peak innerhalb der Bandlücke: Bei 5,4 eV beträgt die SHG-Komponente 53 pm/V und weist bei ca. 5 eV eine Schulter auf. Ein der Kombination Schulter/Peak entsprechendes Feature ist im IPA-Spektrum ebenfalls bei ca. 4 eV vorhanden, allerdings werden die Oszillatorstärken in diesem Energiebereich durch die Hinzunahme von Quasiteilchen-Effekten (Scissors-Shift) so stark verändert, dass sich qualitative Änderungen im Spektrum ergeben: Die Reihenfolge Schulter/Peak ist im Vergleich zur

²Für THG ist die Summe (Entwicklung) nach 6. Ordnung konvergiert. Daher wird dieser Wert auch für SHG verwendet, obwohl die Konvergenz auch nach 4. Ordnung erreicht wäre.[22]

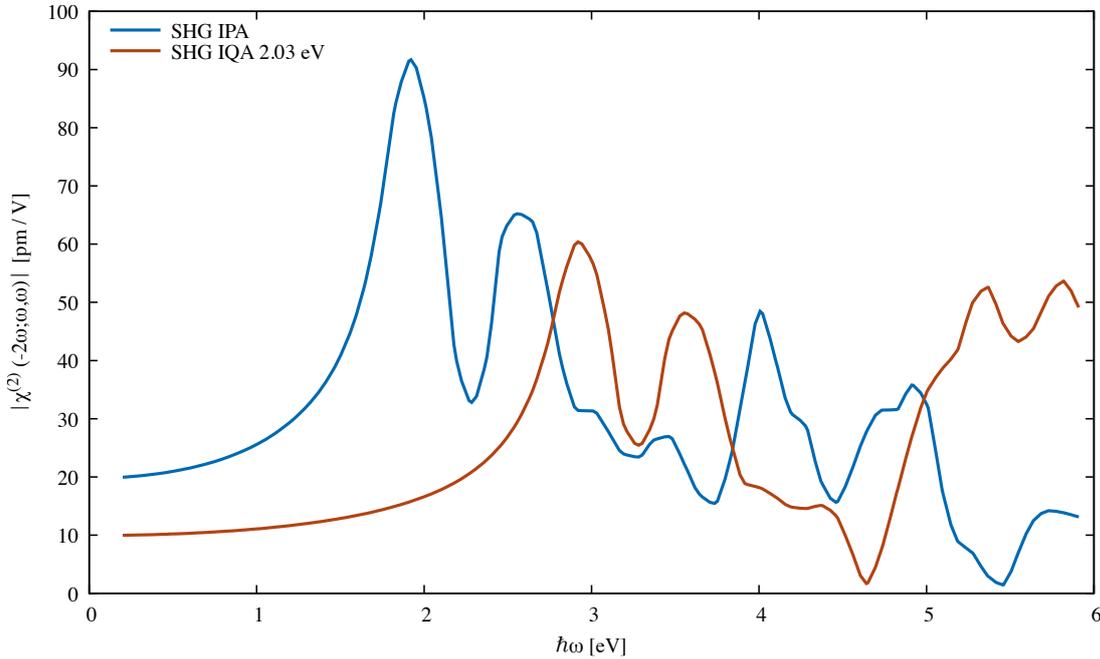


Abbildung 3.6 Vergleich der zzz -Komponente der Frequenzverdopplung, die für LN berechnet wurde. Die IPA-Rechnung wird in blau dargestellt, während die rote Kurve die Änderungen bei Berücksichtigung eines Scissors-Shifts von 2,03 eV zeigt.

IPA umgekehrt, und der Betrag entspricht nun ungefähr dem Betrag der Hauptpeaks.

3.3.1 Vergleich der Ansätze Impulsmatrix und Zeitentwicklung

Für den Vergleich der beiden verschiedenen Methoden zur Berechnung der Frequenzverdopplung werden die Resultate in Abb. 3.7 gemeinsam dargestellt. Die beiden Haupt-Peaks weisen bei beiden Methoden exakt die gleichen Energien auf und sind relativ zueinander in guter Übereinstimmung, jedoch sind die Beträge von $|\chi^{(2)}|$ aus der Impulsmatrix größer als die aus der Zeitentwicklung der Polarisation. Es zeigt sich, dass eine Reskalierung der auf *VASP* beruhenden Rechnung um den Faktor 2 eine qualitativ und quantitativ gute Übereinstimmung mit den *Yambo*-Rechnungen liefert. Insbesondere bei $\hbar\omega = 0,2$ eV stimmen beide SHG-Suszeptibilitäten mit 21 pm/V (Leitsmann) und 20 pm/V (Attacalite) bis auf 5 % überein, was ebenfalls für Energien bis ca. 1,8 eV erfüllt ist. Die größten Unterschiede stellen die stärkere Ausprägung lokaler Minima in den Resultaten nach Attacca-

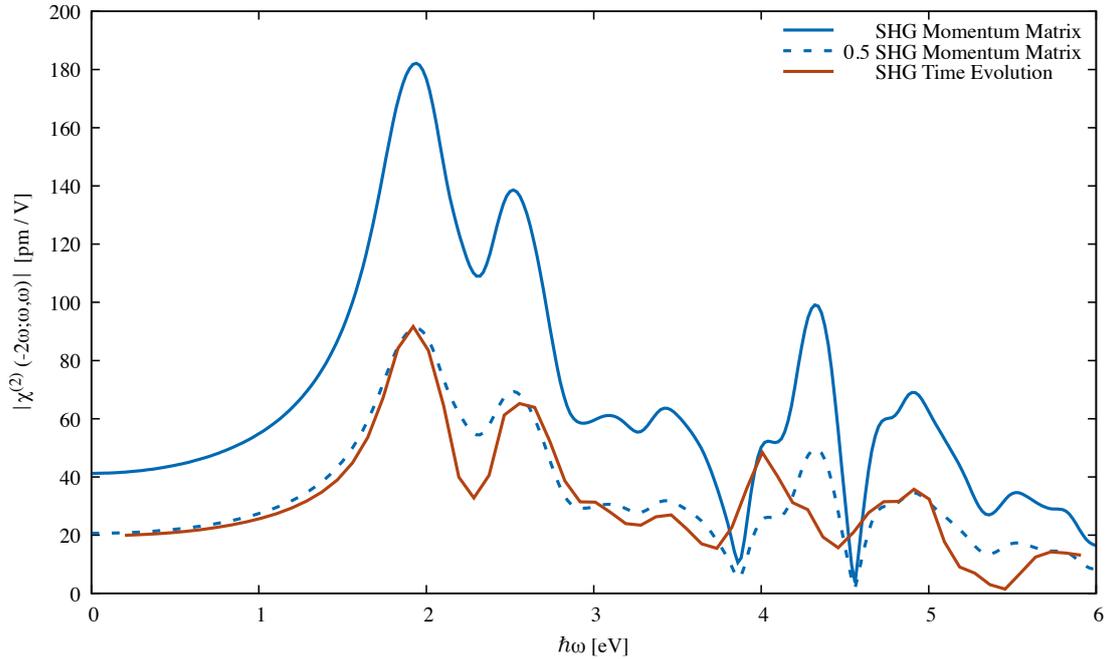


Abbildung 3.7 Vergleich der zzz-Komponente der Frequenzverdopplung, die einerseits aus der Impulsmatrix auf Basis der *VASP*-Wellenfunktionen (blau) und andererseits aus der Zeitentwicklung der Polarisation mit *QuantumEspresso* und *Yambo* berechnet wurden (rot).

lite et al. und die Vertauschung der Reihenfolge Peak/Schulter bei ca. 4 eV/4,3 eV dar. Letzteres kann man tolerieren, da aufgrund der linearen optischen Effekte in der Region der Bandlücke nichtlineare Effekte in den Hintergrund rücken, während die unterschiedliche Ausprägung der Minima möglicherweise auf die unterschiedliche Umsetzung der Dämpfung (die zu einer Verbreiterung von Resonanzen führt) in beiden Codes zurückzuführen ist.

Dieses Resultat ist auf die Verwendung unterschiedlicher Konventionen für die Polarisation zurückzuführen. Es wurde im Rahmen von Testrechnungen mit gleichen Input-Dateien nachgewiesen, dass beide Implementierungen (die Impulsmatrix-Methode am Beispiel von LN und die Zeitentwicklung der Polarisation für hexagonales Bornitrid) veröffentlichte Resultate reproduzieren, was einen Fehler in der Implementierung unwahrscheinlich macht. Allerdings wird in der Veröffentlichung zur vorliegenden Implementierung der Impulsmatrix-Methode [83] für den ersten nichtlinearen Beitrag zur Polarisation der Ausdruck $P^{(2)} = \frac{\epsilon_0}{2} \chi^{(2)} E^2$ (Formel 2.137 ebendort) verwendet (mit Verweis auf die Möglichkeit, dass der Faktor

1/2 in anderen Konventionen in $\chi^{(2)}$ enthalten sein kann³). Dies ist im Unterschied zum in [18] verwendeten Ausdruck $P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$ (in SI-Einheiten) und zum in [20, 84, 22] verwendeten Ausdruck $P^{(2)} = \chi^{(2)} E^2$ (in cgs-Einheiten), der aber die gleiche Physik widerspiegelt. In der Tat führen beide SHG-Suszeptibilitäten auf die gleiche Polarisation, wenn $\chi_{\text{Impulsmatrix}}^{(2)} = 2 \cdot \chi_{\text{Zeitentwicklung}}^{(2)}$ verwendet wird. Im Folgenden wird $P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$ weiter verwendet, entsprechend der Resultate der Zeitentwicklung der Polarisation in Abbildung 3.7 und in Übereinstimmung mit Gleichung (2.38), um mit den folgenden Resultaten zur Frequenzverdreifung konsistent zu bleiben.

Um dieser Angelegenheit auszuweichen könnte man auf die Angabe von relativen Größen zurückfallen, z.B. Angabe von Anisotropien als Quotient verschiedener Tensorkomponenten oder Angabe der Werte in Bezug auf ein Referenzmaterial. Letzteres ist auch das übliche Vorgehen im Experiment, wo relative Intensitäten im Vergleich zu einem Material gemessen werden, für die ein absolutes $\chi^{(2)}$ in der Literatur angegeben wird. Die Literaturwerte müssen aber häufig in Bezug auf unterschiedliche Einheiten, Konventionen, die Verkettung mehrerer Referenzmaterialien (SiO₂, KDP, ADP [85, 86]) und der gemessenen Wellenlänge umgerechnet werden, wofür wiederum ein Modell zur Relation zwischen gemessener Intensität und $\chi^{(2)}$ benötigt wird [26], sodass theoretische Beiträge zu diesem Thema hilfreich sein können.

Rechenaufwand Der Vergleich der Implementierung der Impulsmatrixmethode mit der Implementierung der Zeitentwicklung der Polarisation in Bezug auf die Rechendauer gestaltet sich als schwierig, da selbst die Vorbereitungen der jeweiligen Rechnungen unterschiedliche Schritte erfordern. Daher wird gegenwärtig auf einen Vergleich von Knotenstunden und der Speicherverwendung verzichtet.

Der eigentliche Rechenaufwand zur Berechnung der Nichtlinearitäten liegt im ersten Fall in der Berechnung der Impulsmatrix im Zuge einer *VASP*-Rechnung der linearen Optik, was nur durch die Berücksichtigung vieler unbesetzter Zustände (dreifache Zahl der Valenzbänder gängig, aber z.T. auch das Fünffache für [(PhSi)₄S₆] nötig) zu konvergierten Werten führt. Da die Entfernung der Symmetrie im Anschluss alle Tensorkomponenten aus der Anwendung von Formel (2.43) zugänglich macht, ist nach der speicherintensiven Rechnung eine Überprüfung der Frequenzverdopplungsspektren für alle 27 Tensorkomponenten möglich.

³In Abb. 4.5 der Arbeit [83] werden die Resultate für $\chi^{(2)}$ durch Skalieren um den Faktor $\frac{1}{2}$ mit Ergebnissen der ursprünglichen Veröffentlichung [20] zu GaAs vergleichbar.

Im anderen Fall ist die Berechnung der Zeitentwicklung der Polarisation selbst der rechenaufwändigste Schritt, obwohl die Vorbereitung dieser Rechnung in mehr unterschiedliche Schritte zerlegt ist. Diese beinhaltet auch die Festlegung der Richtung der (einfallenden) elektrischen Felder j und k , sodass in der Konsequenz nur die xjk , yjk und zjk -Komponenten aus einer Zeitentwicklung zugänglich sind. Dafür können aus einer Zeitentwicklung prinzipiell alle höheren harmonischen Signaturen $\chi^{(n)}$, insbesondere bezüglich der Frequenzverdreifung, extrahiert werden, die auf Basis von *ab initio* Berechnungen sonst nicht zugänglich sind. Weitere Vorteile sind die geringere Anzahl benötigter Zustände (da die Blochfunktionen in einer Kohn-Sham-Basis entwickelt werden) und die Erweiterbarkeit des Theorieniveaus über IPA/IQA hinaus (über den Hamiltonoperator in der Bewegungsgleichung (2.69) können Vielteilcheneffekte im Rahmen der zeitabhängigen Hartree- [TDH], Dichtefunktional- [TDDFT] und abgeschirmter Hartree-Fock-Näherung [TDSHF] methodisch einfach eingebunden werden).

Da beide Implementierungen für die Frequenzverdopplung sehr ähnliche Resultate liefern ist es möglich, die Wahl des Ansatzes den Anforderungen entsprechend zu treffen. Insbesondere die Möglichkeit, höhere und andere nichtlineare optische Effekte als SHG für ausgedehnte Systeme berechnen zu können stellt sich als vorteilhaft dar.

3.3.2 Frequenzverdreifung aus der Zeitentwicklung

Die vorherige Rechnung der Zeitentwicklung der Polarisation wurde so ausgelegt, dass man gleichzeitig Resultate für die dritte Harmonische (THG) $\left. \chi_{zzzz}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \right|$ erhält. Dies wurde durch die Wahl der Intensität des externen Feldes und der Ordnung der Entwicklung bei der Berechnung von $P(\omega)$ aus $P(t)$ erreicht. Die Ergebnisse für das Spektrum der $zzzz$ -Komponente des THG-Tensors sind in Abb. 3.8 einmal in IP-Näherung und unter Berücksichtigung von Vielteilchen-Effekten durch einen Scissors-Shift von 2.03 eV dargestellt. In der IPA-Rechnung liegt der erste Peak bei 1,4 eV mit einer Suszeptibilität von ca. 169000 pm²/V², gefolgt von einem weiteren, relativ dazu kleinen Peak bei 2,6 eV ($\chi^{(3)} \approx 27000$ pm²/V², entspricht 16 % des ersten Peaks), der innerhalb der fundamentalen Bandlücke liegt. Für kleine Energien nimmt die Suszeptibilität (bei 0,2 eV) Werte von ca. 13000 pm²/V² an. Der Hauptpeak besitzt zu höheren Energien eine schwach ausgeprägte Schulter.

Seine Position steht in Zusammenhang mit den Resonanzen der linearen Optik (vgl. Abbildung 3.9): Eine Verdreifung der Peak-Position ($3 \cdot 1,4 \text{ eV} = 4,2 \text{ eV}$) liefert

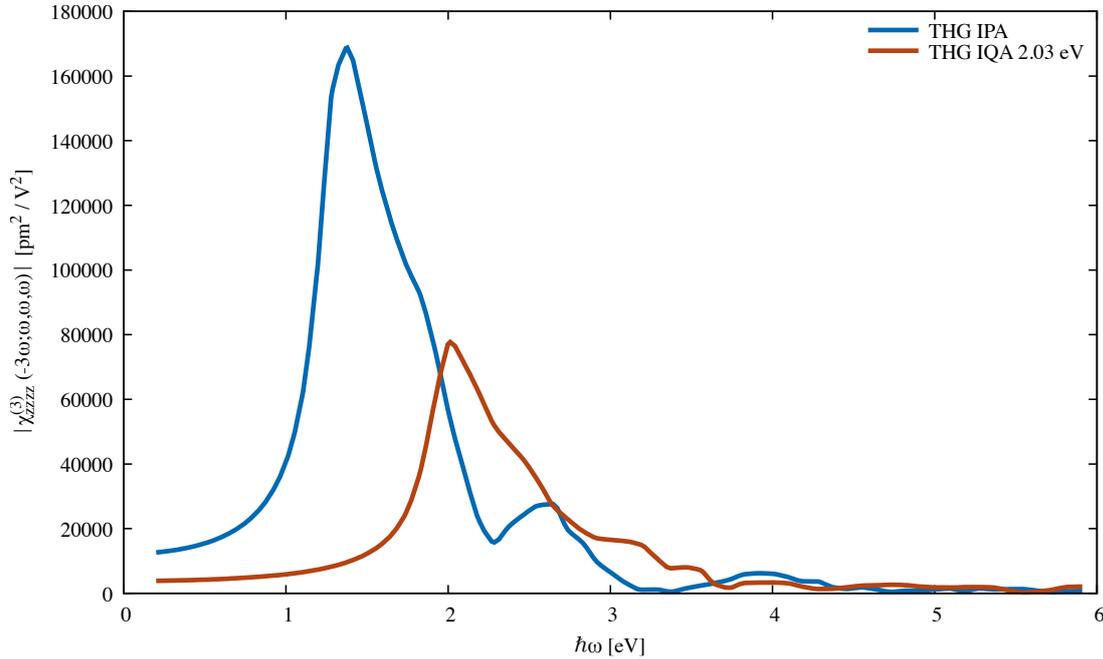


Abbildung 3.8 THG-Spektrum der $zzzz$ -Komponente von LN in IPA und IQA Näherung.

eine Energie, bei der $\text{Im}\{\epsilon_{zz}\}$ ebenfalls einen Peak aufweist. Damit geht der Peak bei 1,4 eV auf eine Dreiphotonenresonanz der für die Absorption verantwortlichen Übergänge zurück, während bei 2,6 eV teilweise Dreiphotonen- und Zweiphotonenresonanz vorliegt (bei letzterer sind weder ein- noch ausfallende Strahlung durch die Absorption der Übergänge nahe der Bandkante beeinflusst [18]) und zuletzt bei 3,9 eV ein schwach ausgeprägter Peak einer Einphotonenresonanz vorhanden ist.

Die Einbindung von Vielteilchen-Effekten in Form eines Scissors-Shifts von 2,03 eV liefert eine Verschiebung (um 2,03 eV/3) und (wie im Fall der SHG) eine Verkleinerung der Suszeptibilitäten (Abbildung 3.8). Der Hauptpeak weist nur noch 46% der Suszeptibilität der IPA-Rechnung auf, während schon der zweite Peak als solcher nicht mehr klar erkennbar ist. Im statischen Grenzfall, hier angenähert durch $\chi_{zzzz}^{(3)}(\omega = 0,2 \text{ eV})$, wird bei der IQA-Rechnung ein Wert von ca. 4000 pm²/V² angenommen.

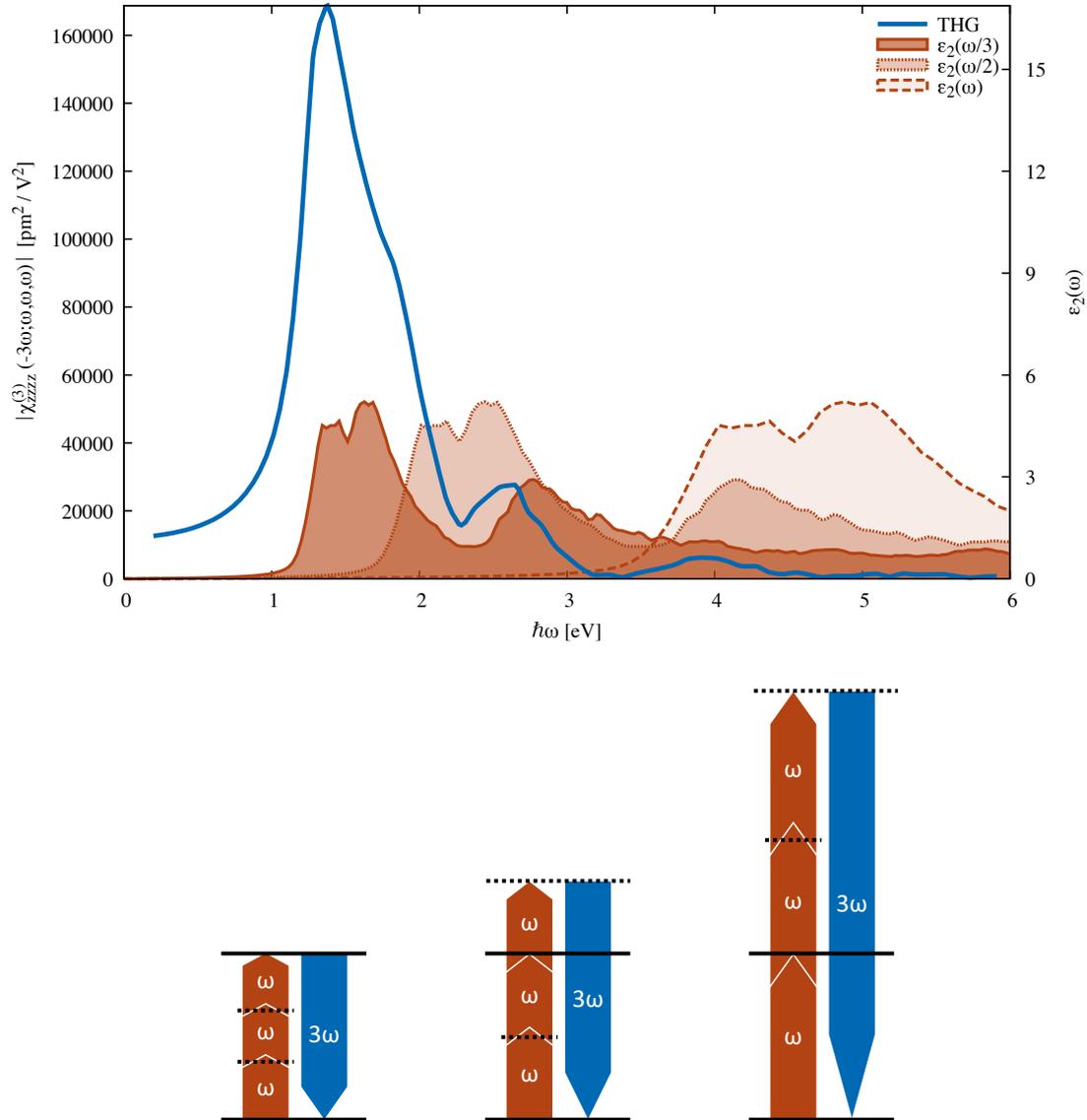


Abbildung 3.9 Oben: Vergleich des THG-Spektrums der $zzzz$ -Komponente von LN mit dem Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Permittivität. In $\chi^{(3)}$ sind drei lokale Maxima zu erkennen. Unten: Reelle (fett) und virtuelle (fein, gestrichelt) Energieniveaus können Resonanzen unterschiedlicher Photonenzahl (v.l.n.r. 3, 2 und 1 Photon(en), gleichbedeutend mit einer Photonenenergie von $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{1}$ der Bandlückenenergie) hervorrufen.

3.3.3 Höhere harmonische Signaturen

Nach dieser Methode ist es ebenfalls prinzipiell leicht möglich, $\chi^{(n)}$ für $n > 3$ zu berechnen. Diese spielen allerdings experimentell für Festkörper eine geringere Rolle, da extreme Feldstärken aufgebracht werden müssen, um ihre Größe messen zu können. Diese hohen Leistungen können die Probe zerstören, wenn der „damage threshold“ überschritten wird. In der Zeitentwicklung der Schrödingergleichung werden ebenfalls hohe Feldstärken nötig, um Nichtlinearitäten höherer Ordnung analysieren zu können, weil die Intensität solcher höherer harmonischen Signale in $P(t)$ ebenfalls mit der Ordnung abnimmt und die Unterscheidung von numerischen Artefakten schwierig wird. Darum soll hier auf höhere harmonische Signaturen nicht weiter eingegangen werden.

3.4 Vergleich von LN mit KN und LT

Neben LN (LiNbO_3) sind auch die entsprechenden Homologe Lithiumtantalat (LiTaO_3 , LT) (technologisch relevant bei der Herstellung von Mischkristallen, um die Eigenschaften wie Bandlücke oder Doppelbrechung zu tunen) und Kaliumniobat (KNbO_3 , KN) (durch hohe Nichtlinearitäten) von Interesse. In LT stammt das Übergangsmetall-Atom im Vergleich zu LN aus der nächstgrößeren Periode (Hauptquantenzahl 6 statt 5). KN unterscheidet sich hingegen im Alkali-Metall, welches zwei Perioden (Hauptquantenzahl 4 statt 2) höher angesiedelt ist. Für beide Materialien wurde die nichtlineare optische Antwort bereits untersucht (LT [83], KN [62]), wofür aber nur die SHG-Suszeptibilität aus der Impulsmatrix berechnet wurde. Daher werden in diesem Abschnitt die SHG- und THG-Suszeptibilitäten aus der Zeitentwicklung der Polarisation für die Homologe berechnet und mit LN verglichen.

Das Vorgehen wird analog zu LN (vgl. Abschnitt 3.3) durchgeführt. Allerdings werden für LT 18 besetzte und 31 unbesetzte Bänder in der Kohn-Sham-Basis berücksichtigt (der Konvergenztest wurde in kleineren Schritten durchgeführt). Da sich die Strukturen vor allem in der Gitterkonstante unterscheiden (die ebenfalls dem experimentellen Wert entspricht), ist es nicht verwunderlich, dass die Parameter der Rechnung ebenfalls sehr ähnlich sind. Für KN wird die tetraedrische Phase berechnet, weil deren zzz -Komponente des SHG-Tensors in [62] die größten Werte aufweist. Die Struktur basiert auf der Gleichgewichts-Geometrie von Falko

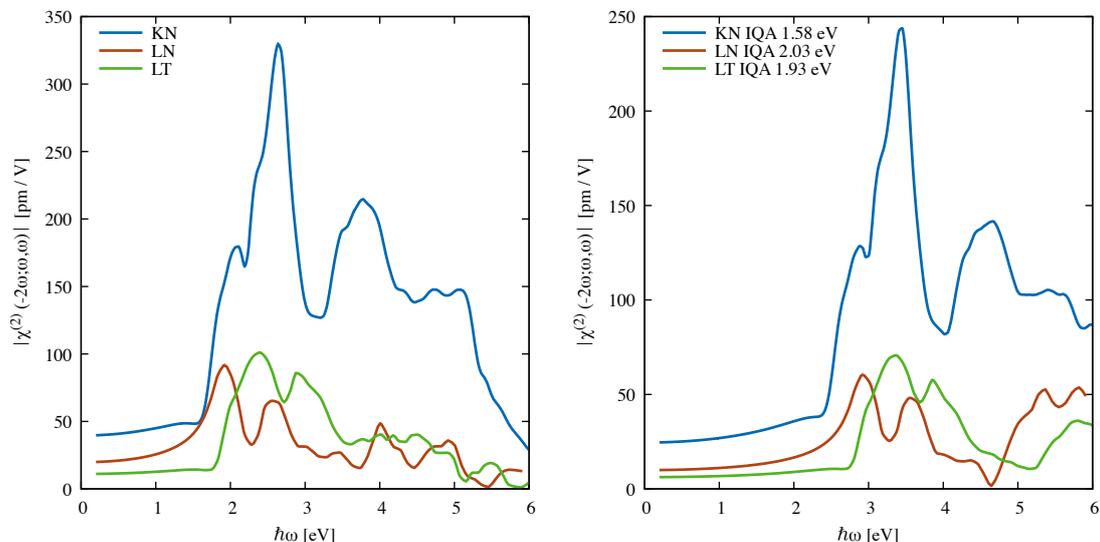


Abbildung 3.10 Vergleich des zzz -Elements des SHG-Tensors von LN mit KN und LT in IP-Näherung (links) und in IQ-Näherung (rechts), wobei für letztere die Vielteilcheneffekte durch Scissors-Shifts aus [61, 62, 83] modelliert werden.

Schmidt⁴, die mit dem GGA-Funktional PBEsol berechnet wurde. Die tetragonale Elementarzelle erfordert ein sehr dichtes \vec{k} -Gitter mit $16 \times 16 \times 16$ Unterteilungen (720 \vec{k} -Punkten), weil die Konvergenz nur sehr langsam erfolgt. Die Zeitentwicklung der Wellenfunktionen der 40 Elektronen erfolgt in einer Kohn-Sham-Basis aus 15 besetzten und 27 unbesetzten Zuständen. Die nichtlinearen Suszeptibilitäten werden für Energien im Abstand von 0,08 eV berechnet. Die Resultate der IPA-Rechnungen werden in den folgenden Unterabschnitten diskutiert.

3.4.1 Frequenzverdopplung

Der Vergleich der SHG-Spektren für die zzz -Komponente von KN, LN und LT in IP-Näherung ist in Abb. 3.10 dargestellt. Dabei ist zunächst auffällig, dass sich das Spektrum von KN stark von den anderen beiden Spektren unterscheidet, die sich untereinander in Bezug auf den Verlauf, die Höhe der Peaks und den langwelligen Grenzwert ähnlicher sind. Der Onset des ersten Peaks im KN-Spektrum liegt bei ca. 1,6 eV, was der indirekten Bandlücke der IPA-Rechnung entspricht. Für kleine Energien bis ca. 1,4 eV weist das Spektrum einen sanften Anstieg der Suszeptibilität von 40 pm/V nach 49 pm/V auf. Bei ca. 2,1 eV erreicht das Spektrum nach

⁴Private Kommunikation.

steilem Anstieg ein lokales Maximum und steigt weiter zum globalen Maximum von 330 pm/V bei 2,6 eV an. Weiterhin gibt es bei fast 4 eV einen breiteren Peak, der zu hohen Energien auf ein Plateau von ungefähr 1 eV Breite abfällt. Die Peaks weisen eine etwas komplizierte Unterstruktur auf, da zu geringeren Energien hin eine teils ausgeprägte, teils schwache Schulter vorhanden ist. Dennoch stimmen die Rechnung mit den Resultaten aus [62] zur *zzz*-Komponente überein, was die energetische Position und die Form der Features angeht, nur wird die Suszeptibilität um einen Faktor von ca. 1,6 höher angegeben.

LT, welches in der IPA-Rechnung eine fundamentale Bandlücke von 3,56 eV (0,14 eV größer als LN) aufweist, besitzt wie LN zwei Peaks innerhalb der fundamentalen Bandlücke, die sogar etwas höher und breiter als bei LN sind. Abgesehen von einer deutlichen Blauverschiebung ähneln sich die Spektren in der Form und der relativen Höhe der ersten beiden Peaks mit dazwischen liegendem Minimum. Deutlich unterschiedlich ist jedoch der Verlauf der Spektren im Energiebereich unterhalb des ersten Peaks, indem bei LN ein kontinuierlich steigender Anstieg der Suszeptibilität, bei LT jedoch ein starker Anstieg ab 1,8 eV nach zuvor flachem Verlauf zu beobachten ist. Das Spektrum der Frequenzverdopplung in LT nimmt Werte zwischen 11 pm/V (im langwelligen Grenzwert) und 101 pm/V (bei 2,4 eV) an und die zugehörigen Wendepunkte sind um ungefähr 0,07 eV, den halben Wert des Unterschieds der fundamentalen Bandlücke, verschoben. Die Verschiebung der darauf folgenden zwei Maxima um 0,46 eV sind jedoch nicht mit dem leichten Unterschied in der Bandlücke zu erklären. Beim Übergang von Nb zu Ta ändert sich die elektronische Bandstruktur der Ferroelektrika nur geringfügig [83]. Stattdessen dürfte sich hier der Einfluss der Geometrieunterschiede der isomorphen Strukturen bemerkbar machen, denn die Elementarzelle von LT hat ein um ca. 5 Å³ (ungefähr 2 %) kleineres Volumen [87].

Die Berücksichtigung der materialspezifischen Quasiteilchenverschiebungen (IQA) in Abbildung 3.10 führt neben der Blauverschiebung um den halben Wert des Scissors-Operators zu einer Verkleinerung der SHG-Suszeptibilitäten. Die bereits herausgearbeiteten Unterschiede der Spektren im Vergleich bleiben davon jedoch erstaunlich unberührt. Auch die Vergleichbarkeit mit den bereits veröffentlichten Resultaten zu LN [61] und KN [62] bleibt erhalten (in letzterem Fall wird nur eine 1,4-fach höhere Suszeptibilität angegeben).

Insgesamt weisen die Spektren von LN und LT größere Unterschiede untereinander auf, als die strukturelle und elektronische Ähnlichkeit vermuten lassen würde. Der Vergleich der Frequenzverdopplung von KN mit den beiden zeigt, dass auch beim Übergang zu einer anderen Phasenstruktur (tetragonal) deutliche Unterschiede bemerkbar werden (was auch ein Resultat in [62] ist).

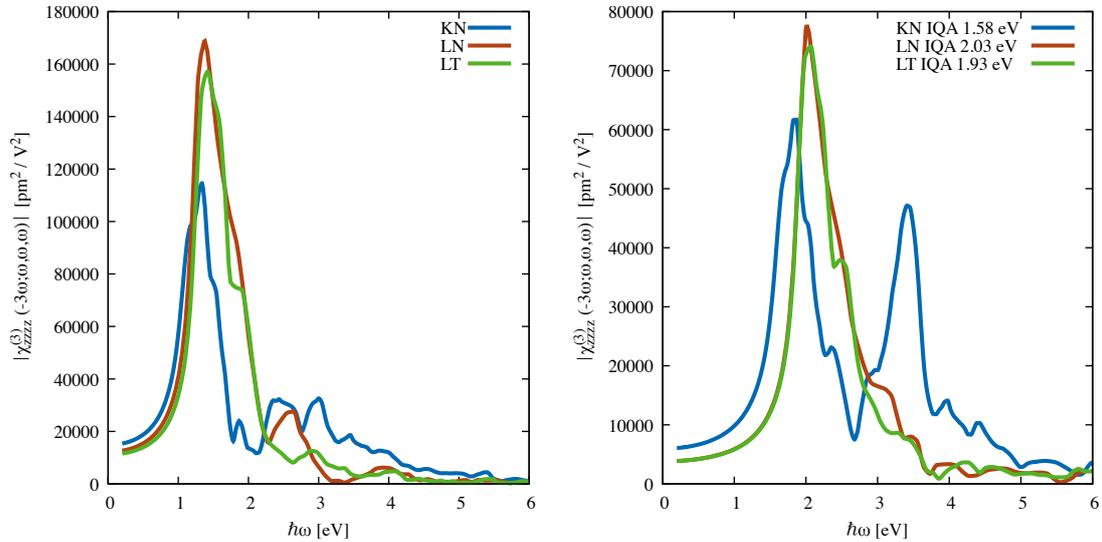


Abbildung 3.11 Vergleich des $zzzz$ -Elements des THG-Tensors von LN mit KN und LT in IP-Näherung (links) und in IQ-Näherung (rechts), wobei für letztere die Vielteilcheneffekte durch Scissors-Shifts aus [61, 62, 83] modelliert werden.

3.4.2 Frequenzverdreifung

Die $zzzz$ -Komponente der THG-Spektren weisen im Vergleich zur Frequenzverdopplung andere Charakteristika auf. Alle drei Materialien weisen einen Hauptpeak zwischen 1 eV bis 2 eV auf. Der Onset / Wendepunkt spiegelt die Reihenfolge der IPA-Bandlücken der Materialien wieder, wobei die Unterschiede in der dritten Ordnung ebenfalls nur noch ein Drittel der Bandlückenenergie betragen und damit geringer werden. Die Höhe der maximalen Suszeptibilität steigt von KN ($115000 \text{ pm}^2/\text{V}^2$) über LT zu LN ($169000 \text{ pm}^2/\text{V}^2$) an und kehrt sich damit im Vergleich zu den SHG-Spektren um. Während sich die Reihenfolge der Peak-Maxima umgekehrt hat, bleibt sie für die Suszeptibilität im langwelligen Grenzbe-
 reich bestehen: Sie ist für KN am größten ($15500 \text{ pm}^2/\text{V}^2$) und für LT am kleinsten ($11500 \text{ pm}^2/\text{V}^2$). Die Spektren von LN und LT sind untereinander wiederum ähnlicher als im Vergleich zu KN, aber die Unterschiede sind weniger ausgeprägt als im vorherigen Abschnitt, weil alle Spektren vom Hauptpeak dominiert werden. Insbesondere ist die Form der ersten Flanke des Peaks bei den drei Homologen sehr ähnlich.

Bei der Berücksichtigung von Quasiteilcheneffekten durch Scissors-Shifts werden die Spektren der Frequenzverdreifung um mehr als die Hälfte reduziert. Die durch die materialabhängige Aufweitung der Bandlücke verursachte Blauverschie-

bung sorgt für eine Ununterscheidbarkeit der Spektren von LN und LT bis zu Energien von ungefähr 2 eV. In [83] wurde $\chi_{zzz}^{(2)}(\hbar\omega = 1,17 \text{ eV})$ für $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ Mischkristalle berechnet, welches sich linear mit der Zusammensetzung (d.h. x) einstellen lässt. Diese Rechnungen deuten darauf hin, dass die auf die Frequenzverdopplung maßgeschneiderten Mischkristalle eine näherungsweise konstante THG aufweisen. Für die Frequenzverdreifachung von KN wird der Unterschied zu den anderen beiden Spektren vergrößert, da die Bandlückenaufweitung kleiner ist und außerdem der ungewöhnliche Fall auftritt, dass die Suszeptibilität (der dritten Harmonischen) bei 3,4 eV mit $47000 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ höher als im IPA-Fall ($\chi_{zzzz}^{(3)} \lesssim 33000 \text{ pm}^2/\text{V}^2$) ist, sodass das Spektrum zwei Features aufweist mit einem Peak bei 1,8 eV von $62000 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ und dem zweiten Peak bei 3,4 eV und einer THG-Suszeptibilität von $47000 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ (entspricht ca. 76 % des ersten Peaks). Das übliche Verhalten der Reduktion der Suszeptibilitäten durch Anwendung einer Bandlückenaufweitung beruht auf Summenregeln für die harmonischer Suszeptibilitäten [88, 89]. Weitere Untersuchungen werden zeigen, welche Effekte die Erhaltung solcher Summenregeln trotz des Anstiegs bewirken.

3.5 Zwischenfazit

Das SHG-Spektrum von LN für die zzz -Komponente wurde sowohl aus der Impulsmatrix als auch aus der Zeitentwicklung der Polarisation berechnet. Beide Ansätze führen bis auf kleine Abweichungen zu den gleichen Resultaten, die auch bereits veröffentlichte Resultate reproduzieren. Damit ist die Zeitentwicklung der Polarisation erfolgreich validiert worden, wodurch der Vorteil zugänglich ist, dass prinzipiell alle weiteren $\chi^{(n)}$ und vor allem die Suszeptibilitäten zur Frequenzverdreifachung in einer Rechnung zugänglich sind. Die SHG-Spektren von KN gleichen sich bezüglich der Energie und der Form der Features sowohl für die Näherung unabhängiger Teilchen als auch für die Berücksichtigung der Quasiteilchen-Näherung (die neben der Blauverschiebung zu einer Abschwächung der Frequenzverdopplung führt) mit bereits veröffentlichten Spektren zur zzz -Komponente [62], womit die Reproduktion bereits veröffentlichter Daten abgeschlossen ist.

Darüber hinausgehend konnte die Position der Features anhand der Skalierung der dielektrischen Funktion für die Frequenzverdopplung und -verdreifachung von LN gezeigt werden. Für die drei Ferroelektrika LN, LT und KN sind die nichtlinearen Spektren in IPA und IQA miteinander verglichen und mögliche Einflüsse diskutiert worden. Während LN und LT als isomorphe Strukturen trotz nur geringer struktureller Unterschiede deutliche Unterschiede in der Frequenzverdopplung aufweisen

und dafür bis 2 eV in der Frequenzverdreifung nicht unterscheidbar sind, ist das besondere Verhalten von KN als Steigerung der THG-Suszeptibilität bei Anwendung einer Bandlückenaufweitung gezeigt worden.

Der Vergleich von LN mit seinen Homologen LT und KN zeigt, dass sich die SHG-Spektren stärker unterscheiden als die THG-Spektren, wobei KN aufgrund seiner tetragonalen Struktur sich von den isomorphen Strukturen LN und LT stärker unterscheidet. Obwohl die langwelligen Grenzwerte von SHG- und THG-Spektren eine Steigerung von LT über LN zu KN aufweisen, hat KN in der Frequenzverdopplung das größte, aber in der Frequenzverdreifung das kleinste globale Maximum verglichen mit den anderen Ferroelektrika. Damit wurde betont, welche teils unintuitiven Unterschiede in der Betrachtung optischer Nichtlinearitäten sichtbar werden.

Kapitel 4

Molekülkristalle und ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften

Im vorherigen Abschnitt haben wir anhand der Ferroelektrika gezeigt, dass mit der Implementierung in *Yambo* auf Basis von Kohn-Sham-Wellenfunktionen aus *QuantumEspresso* die optischen Nichtlinearitäten höherer Ordnung zuverlässig aus der Zeitentwicklung der Polarisation berechnet werden können. Diese Methode wird für die weiteren Untersuchungen einer anderen Materialklasse verwendet.

In der FOR 2824 werden Materialien untersucht, die unter Einstrahlung von infraroter Strahlung ein kontinuierliches Spektrum im sichtbaren Bereich („Weißlicht“) emittieren, zuerst am Beispiel von $[(\text{StySn})_4\text{S}_6]$ beobachtet [1], einem Organotetrelchalcogenid (siehe dazu die Anmerkungen in Kapitel 1). Dieses Verhalten, das auch in $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ gezeigt werden konnte, ist stark von der Struktur abhängig, da für das ähnliche Molekül $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ ein starkes SHG-Signal gemessen wurde: Letztere Moleküle bilden einen Molekülkristall, der folglich Fernordnung (Translationssymmetrie) aufweist, wohingegen $[(\text{StySn})_4\text{S}_6]$ und $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ jedoch amorphe Festkörper ohne Fernordnung sind [2]. In beiden Fällen (SHG oder Weißlicht) weisen diese Moleküle eine starke nichtlineare optische Antwort auf, die in den folgenden Abschnitten untersucht werden soll. Dazu wird zunächst auf die Herausforderung eingegangen, die diese Aufgabe numerisch darstellt, und wie sie vereinfacht werden kann. Danach werden Resultate für die Molekülkristalle $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$, $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ und $[(\text{STB}-\text{Si})_4\text{S}_6]$ gezeigt und miteinander verglichen.

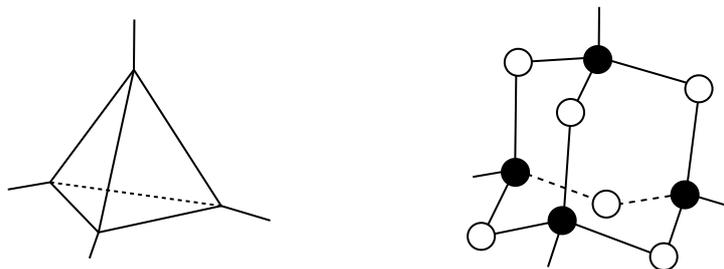


Abbildung 4.1 Zusammenhang zwischen Tetraeder und adamantanartigen Tetrel-chalcogenid-Strukturen. Tetrel-Atome (schwarz) bzw. Chalcogen-Atome (weiß) besetzen die Ecken bzw. Kanten des Tetraeders. Organische Liganden sind nur durch ihre σ -Bindung zum Tetrel-Atom angedeutet.

4.1 Aufbau der Molekülkristalle aus Molekülen

Die Moleküle, die hier untersucht werden, bestehen aus einem Tetrel-Chalcogen-Kern [Tetrel (T): Element aus 4. Hauptgruppe; Chalcogen (E): Element aus 6. Hauptgruppe], der den räumlichen Aufbau von Adamantan ($C_{10}H_{16}$) aufweist (vgl. Abb. 4.1). Das bedeutet, dass an einem gedachten Tetraeder vier Tetrel-Atome an den Ecken und sechs Chalcogen-Atome an den Kanten befindlich sind. Jedes Chalcogen-Atom weist zwei Einfachbindungen zu den benachbarten Tetrel-Atomen auf, sowie zwei ungebundene Elektronenpaare. Jedes der Tetrel-Atome ist einfach an drei Chalcogen-Atomen gebunden, wodurch die letzte Bindung der vier sp^3 -hybridisierten Orbitale mit einem Liganden abgesättigt werden kann, der ein unterschiedlich ausgedehntes π -Elektronensystem besitzen kann. Damit besteht das ganze Molekül $[(RT)_4E_6]$ aus einem adamantanartigem Kern mit Tetraeder-Symmetrie und den vier Liganden (R)¹. Für den Aufwand einer Rechnung ist zunächst die Anzahl der Valenzelektronen maßgeblich: Der Kern liefert unabhängig von der Zusammensetzung von $\{T, E\}$ 52 Valenzelektronen, doch je nach Ligand müssen unterschiedlich viele Valenzelektronen berücksichtigt werden (vgl. Tabelle 4.1).

Der Aufbau der Moleküle wirkt sich auf die Struktur des Festkörpers aus, insbesondere auf die Reichweite der Ordnung. Innerhalb des Festkörpers sind die Moleküle nicht durch kovalente oder ionische Bindungen gebunden, sondern durch vergleichsweise schwache Dispersionskräfte, die von der Anordnung der Liganden mit ihren π -Elektronen abhängig sind. Auch amorphe Festkörper können so auf kurze Distanzen Ordnung aufweisen (müssen es aber nicht), was sich durch eine große Anzahl

¹Heterogene Substituenten werden zunächst nicht betrachtet, sondern vier identische Moleküle als Liganden.

Tabelle 4.1 Die (theoretischen) Freiheitsgrade bei der Komposition verschiedener Organotetrelchalcogenide sind für den adamantanartigen Kern (links) und die Liganden (rechts) zusammen mit der Anzahl der Valenzelektronen dargestellt. In der linken Tabelle stellt CH_2 zwar kein Element der Sauerstoff-Gruppe dar, trägt aber ebenfalls 6 Elektronen im organischen Adamantan bei. Rechts sind zusätzlich zu organischen Liganden (Abkürzungen siehe Text bzw. [2]) auch anorganische Atome angegeben, die die Bindung absättigen können (vgl. auch Abb. 4.2).

Tetrel	Chalcogen	Ligand	Valenzen	π -Elektronen
4 Valenzen	6 Valenzen	Me	7	0
C	O	Ph	29	6
Si	S	Sty	39	8
Ge	Se	Np	47	10
Sn	Te	STB	67	14
	CH_2	H	1	0
		Br	7	0

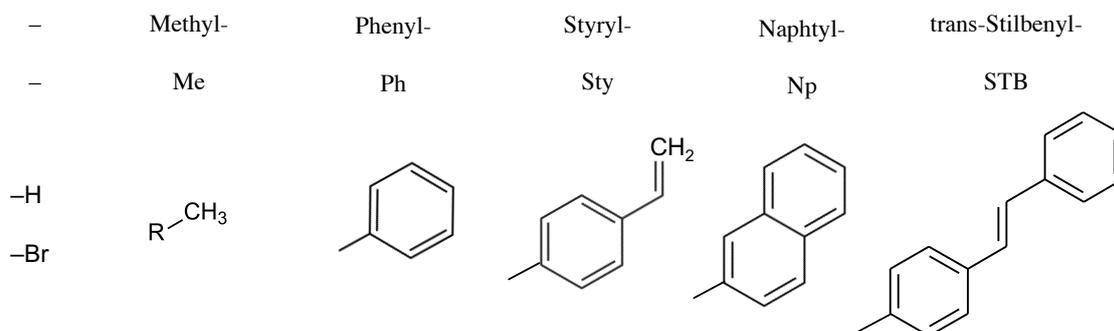


Abbildung 4.2 Valenzstrichformeln der in Tabelle 4.1 aufgeführten Liganden und ihrer Abkürzungen und Gruppenbezeichnungen (z.B. „Phenyl-Ring“).

von Molekülen pro Superzelle auswirkt. Kristalle hingegen zeichnen sich durch ihre Translationssymmetrie aus („Fernordnung“), weshalb sie typischerweise 4 oder weniger Formeleinheiten (Z) pro Elementarzelle besitzen. Dies kann insbesondere dazu führen, dass die Kristalle inversionssymmetrisch sind, obwohl sie aus Molekülen bestehen, die Tetraedersymmetrie aufweisen und damit kein Inversionszentrum besitzen.

Die Berechnung solcher Kristalle stellt eine formidable Herausforderung für *ab-initio*-Rechnungen dar. Beispielsweise müssen $(52 + 29 \cdot 4) \cdot 4 = 672$ Valenzelektronen für die Beschreibung von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ -Kristallen mit $Z = 4$ berücksichtigt werden, was durch weitergehende Analysen der zahlreichen Freiheitsgrade (Organizität des Kerns, heterogene Wahl der Liganden, etc.) viele aufwändige Berechnungen notwendig macht.

Daher ist es von Interesse, ein Modell der großen Systeme zu entwickeln, welches bei reduzierter Systemgröße eine Aussage über die nichtlinearen optischen Eigenschaften ermöglicht. Dazu gibt es die Strategie, den Adamantankern der Moleküle durch ein einzelnes Tetrel-Atom zu ersetzen, was die Liganden und die Tetraedersymmetrie erhält und pro Molekül 48 Valenzelektronen einspart. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, die Liganden zu verändern, um so die Systemgröße zu verkleinern. Naheliegenderweise könnte man das π -Elektronensystem verringern bis hin zu Me oder Br, die keine delokalisierten Elektronen wie in Phenyl-Liganden aufweisen. Drittens kommt sogar eine Vergrößerung der Liganden in Frage, wenn dadurch weniger Formeleinheiten pro Elementarzelle benötigt werden. Im Falle von trans-Stilben (STB, 1,2-Diphenylethen) sind die Moleküle durch sterische Anforderungen der langen Liganden in eine derartige Anordnung mit den benachbarten Molekülen gezwungen, dass die Fernordnung per Translationssymmetrie mit nur einer Formeleinheit pro Elementarzelle gegeben ist. Jedoch können selbst kleine Veränderungen (wie im vorherigen Abschnitt anhand der Ferroelektrika gezeigt) deutliche Konsequenzen für die nichtlinearen optischen Eigenschaften haben, womit die Frage beantwortet werden muss, ob die Unterschiede zwischen den Molekülkristallen auf ihre grundlegenden Eigenschaften zurückgeführt werden können und welche Rückschlüsse auf die experimentell relevanten Systeme (unter anderem $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$) aus der Betrachtung der (nach technischen Gesichtspunkten gewählten) Modellsysteme gezogen werden können.

Die Modellsysteme können jedoch auch eine davon unabhängige, physikalische Relevanz aufweisen: Beispielsweise lässt sich anhand des einfacher zu handhabenden $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ der Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Resultaten validieren, was auch für zukünftige Arbeiten an den primär interessanten adamantanbasierten Molekül-Clustern wichtige Grundlagen bildet.

4.2 Nichtlineare Optik von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$

Als Voraussetzung zur Berechnung nichtlinearer optischer Spektren wird zunächst die Struktur des Molekülkristalls mit Hilfe der DFT berechnet, bevor auf Basis der daraus erhaltenen Wellenfunktionen Konvergenzanalysen durchgeführt werden und letztlich nichtlineare optische Spektren bestimmt werden können.

4.2.1 Berechnung der Kristallstruktur

Für die Strukturen in diesem Abschnitt liegen noch keine Strukturen aus theoretischen Vorarbeiten vor, daher ist hier etwas Vorarbeit nötig, die mit *VASP* durchgeführt wird. Zunächst werden die PAW-Potentiale für C, H, Si und S festgelegt, die jeweils die $2s^2 2p^2$, $1s^1$, $3s^2 3p^2$ und $3s^2 3p^4$ Zustände als Valenzelektronen beschreiben. Für die Molekülkristalle ist es wichtig, die dispersive Wechselwirkung zu berücksichtigen, da die Moleküle untereinander nur über van-der-Waals-Wechselwirkung gebunden sind. Dies geschieht mit dem DFT-D3 Funktional von Grimme [48], während wie zuvor das PBE-Funktional zur Beschreibung von Austausch und Korrelation innerhalb des Einteilchen-Formalismus verwendet wird. Die Basis wird mit ebenen Wellen bis zu einer kinetischen Energie von 400 eV entwickelt. Aus [2] liegen XRD-Daten zu $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ vor, auf deren Basis die Relaxierung durchgeführt wird. Der Geometrie der Zelle entsprechend wird dafür ein $4 \times 4 \times 2$ Monckhorst-Pack-Gitter für die Integration im reziproken Raum verwendet. Die Relaxierung der Atomkoordinaten wird bis zu einer Schranke von $1 \text{ meV}/\text{Å}$ vorgenommen, womit man eine Gleichgewichtsgeometrie erhält, die im Falle des kleinsten Gittervektors um $-2,6 \%$ und weniger als -1% im Falle der anderen beiden Gittervektoren von den experimentell bestimmten abweicht. Der Winkel β weicht mit $92,96^\circ$ um nur $-0,21^\circ$ vom experimentell bestimmten nicht-orthogonalen Gitterwinkel der monoklinen Struktur ab, was insgesamt mit Temperatureffekten bei der Messung [2] zu begründen ist. Die Bindungslängen innerhalb der relaxierten Molekülkristall-Struktur weisen im Vergleich zu den experimentell gemessenen (entsprechend der Verwendung des PBE-Funktional) eine geringe Überschätzung auf und betragen für Si–S ca. $2,12\text{--}2,16 \text{ Å}$, Si–C ca. $1,86 \text{ Å}$, C=C ca. $1,39\text{--}1,41 \text{ Å}$ und C–H ca. $1,09 \text{ Å}$.

Die linearen optischen Eigenschaften des Molekülkristalls ergeben sich aus denen der Einzelmoleküle (siehe Abb. 4.3 und [90]). Im isolierten Molekül weisen die Molekülorbitale HOMO und LUMO kaum Überlapp auf, weil sie jeweils am Kern des Moleküls bzw. an den Phenyl-Ringen lokalisiert sind, weshalb der Onset der

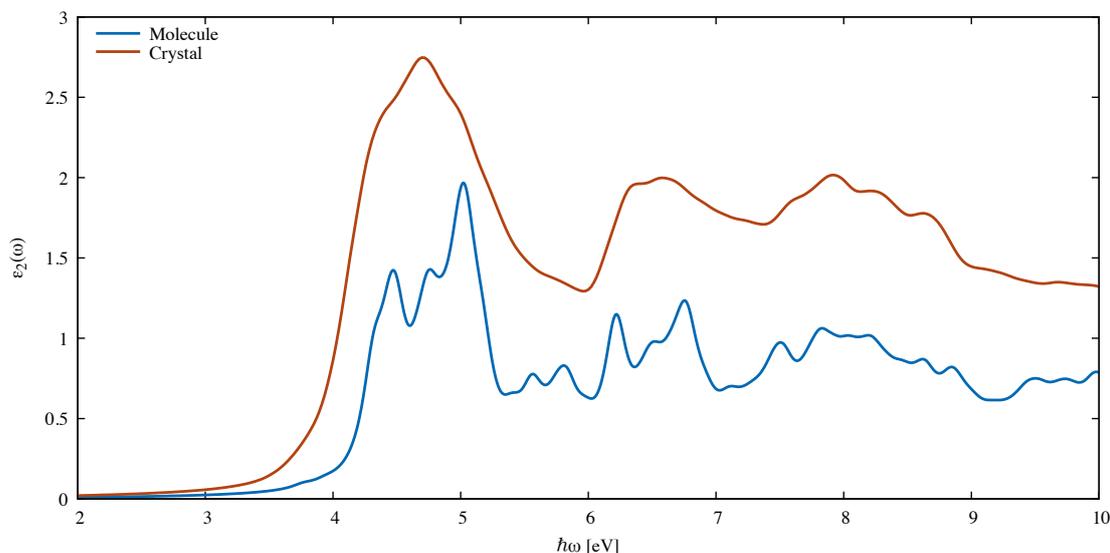


Abbildung 4.3 Über alle Raumrichtungen gemittelter Tensor der dielektrischen Permittivität für $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ in IP-Näherung: Molekülkristall im Vergleich zum Molekül im Vakuum (letztere Werte zum besseren Vergleich skaliert).

dielektrischen Funktion erst bei einer höheren Energie von 4 eV erfolgt. In der dielektrischen Funktion des aus dem Molekül bestehenden Kristalls sind die Einflüsse des Einzelmoleküls an der Form der Spektren und der relativen Höhe der Peaks bei 4–5 eV und 6–7 eV erkennbar. Insbesondere gibt es im Kristall keine zusätzlichen Features unterhalb des Onsets, womit niederenergetische intermolekulare Übergänge ausgeschlossen werden können. Allerdings tritt aufgrund von $Z = 4$ Molekülen pro Einheitszelle die Verbreiterung von Linien zu Bändern auf, weshalb der Molekülkristall auf IPA-Niveau eine Bandlücke von 3,65 eV und einen entsprechenden Onset in ε_2 aufweist.

4.2.2 Vorbereitung der *Yambo* -Rechnungen und Konvergenz-Analyse

Nachdem nun die Struktur mit Hilfe von *VASP* bestimmt wurde, wird die gleiche Struktur (wie zuvor bei den Ferroelektrika) in *QuantumEspresso* übertragen, um die Wellenfunktionen in *Yambo* zu verarbeiten. Exemplarisch für \vec{E} -Felder in z -Richtung werden zunächst die durchgeführten Konvergenztests für 8 Energien im ganzen Energiebereich bis 8 eV präsentiert, bevor die aussagekräftigen Spektren mit 96 Energien in Abschnitt 4.2.3 diskutiert werden.

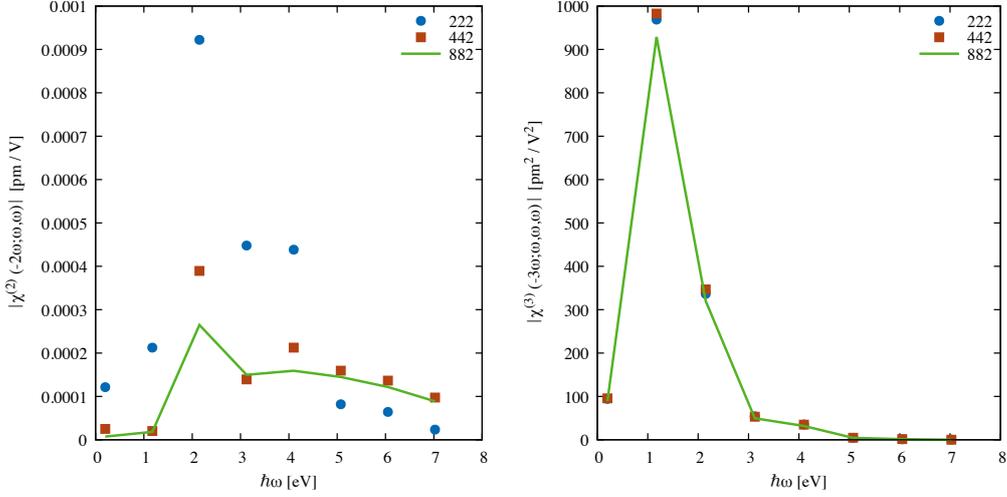


Abbildung 4.4 Konvergenz der SHG (links) und THG (rechts) von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ bzgl. der \vec{k} -Gitter-Diskretisierung für die z -Komponenten bei in z -Richtung polarisierten \vec{E} -Feldern. In der Legende entspricht xyz einem $x \times y \times z$ -Gitter. Die Nichtlinearitäten werden im Rahmen der Konvergenztests nur für wenige Energien über den gesamten Spektralbereich berechnet, die gezeichneten Linien dazwischen dienen der visuellen Führung.

In *QuantumEspresso* werden ebene Wellen mit kinetischer Energie bis zu $30 \text{ Ry} \approx 408 \text{ eV}$ berücksichtigt. Der reziproke Raum wird mit Hilfe eines Γ -zentrierten $2 \times 2 \times 2$ -Gitters integriert, was 8 \vec{k} -Punkten entspricht. Diese Entscheidung geht auf eine Konvergenzanalyse bzgl. der Spektren von Frequenzverdopplung und -verdreifung zurück: Erstens wird aufgrund der Inversionssymmetrie der Kristalls wird kein SHG-Signal erwartet, bei groben \vec{k} -Gittern sind die Spektren wegen numerischer Effekte trotzdem nur nahe, aber ungleich Null. In der Tat wird das SHG-Spektrum bei der Verwendung eines $4 \times 4 \times 2$ -Gitters im relevanten Energiebereich um bis zu 90 % reduziert, das entspricht einer Reduktion der SHG-Suszeptibilität um weniger als $0,0006 \text{ pm/V}$, was eine weitere Validierung der Methode darstellt. Allerdings ist der numerische Aufwand nicht rechtfertigbar, da das Ergebnis für die Frequenzverdopplung aus Symmetrieüberlegungen bereits bekannt ist, daher wird diese Diskretisierung des \vec{k} -Gitters verwendet, obwohl eine Änderung von 90 % nicht als konvergiert gelten kann. Zweitens wird für $\chi^{(3)}$ ein Spektrum ungleich Null erwartet, und hier ist die Konvergenz im Energiebereich kleiner der fundamentalen Bandlücke innerhalb von $\pm 3\%$ (vgl. rechten Teil von Abb. 4.4) bei Verwendung des $2 \times 2 \times 2$ -Gitters gegeben.

Die Analyse der für die Kohn-Sham-Basis benötigten Bänder wird für Valenz- und Leitungsbänder unabhängig voneinander durchgeführt (vgl. Abb. 4.5). Die Konver-

genz für höhere Energien ist systematisch langsamer als für geringere Energien. Wie schon zuvor konvergieren die Suszeptibilitäten der Frequenzverdreifung eher als im Fall der SHG, da endliche Werte erwartet werden. Als Kompromiss zwischen Aufwand und Genauigkeit werden Rechnungen mit 84 Valenzbändern und 96 Leitungsbändern durchgeführt (vgl. Abb. 4.5).²

Zur Reduzierung der Speicheranforderungen wird die Anzahl der \vec{G} -Vektoren zur Darstellung der ebenen Wellen um 50 % reduziert, was in Testrechnungen keinen Einfluss auf die nichtlinearen Spektren hat. Weiterhin zeigen entsprechende Testrechnungen für das System, dass der Kommutator $[\hat{r}, V_{nl}]$, der aus nichtlokalen Anteilen in Pseudopotentialen resultiert [66], sich nicht auf die nichtlinearen Spektren auswirkt, sodass an dieser Stelle ebenfalls aufwändige Berechnungen eingespart werden können.

Aufgrund der Größe der Elementarzelle können Vielteilcheneffekte zur Zeit nicht im Rahmen von GW-Rechnungen eingebunden werden. Allerdings bewirken diese Effekte hauptsächlich eine rigide Anhebung der Leitungsband-Energien, sodass exemplarisch ein Scissors-Operator von 0,35 eV zur Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten gewählt wird. Mit diesem Wert wird die Bandlücke auf 4 eV aufgeweitet, was v.a. der Vergleichbarkeit mit späteren Rechnungen (Abschnitt 4.3) dient. Der Wert weist (trotz der willkürlichen Bestimmung) eine realistische Größenordnung auf, weil für Molekülkristalle exzitonische Anregungen die Bandlückenunterschätzung der DFT kompensieren [90]. In nachfolgenden Arbeiten ist es möglich, diesen Wert durch theoretische Approximationen (wie z.B. der sogenannten „constrained-DFT“ [91]) zu belegen oder zu verbessern, wenn man einen empirischen Einfluss durch Anpassung an experimentell ermittelte Absorptionskanten vermeiden möchte.

4.2.3 Resultierende SHG- und THG-Spektren

Nach einem Anstieg ab 1,5 eV fällt die Suszeptibilität der Frequenzverdopplung über das Energieintervall zwischen 2,5 eV und 8 eV in fünf relativ gleichmäßigen Stufen ab. Die Hinzunahme der Quasiteilchen-Effekte führt (neben der Blauverschiebung) aufgrund des kleinen Shifts nur zu geringen Änderungen in der Stärke der Suszeptibilität, jedoch ändert sich die Form des Spektrums zu einem schmalen Peak, der auf ein Plateau abfällt. Die Suszeptibilität der SHG in z -Richtung nimmt

²Da das System 672 Elektronen in 336 Bändern enthält, entspricht die Wahl der Kohn-Sham-Basis den Bandindizes 253 bis 432.

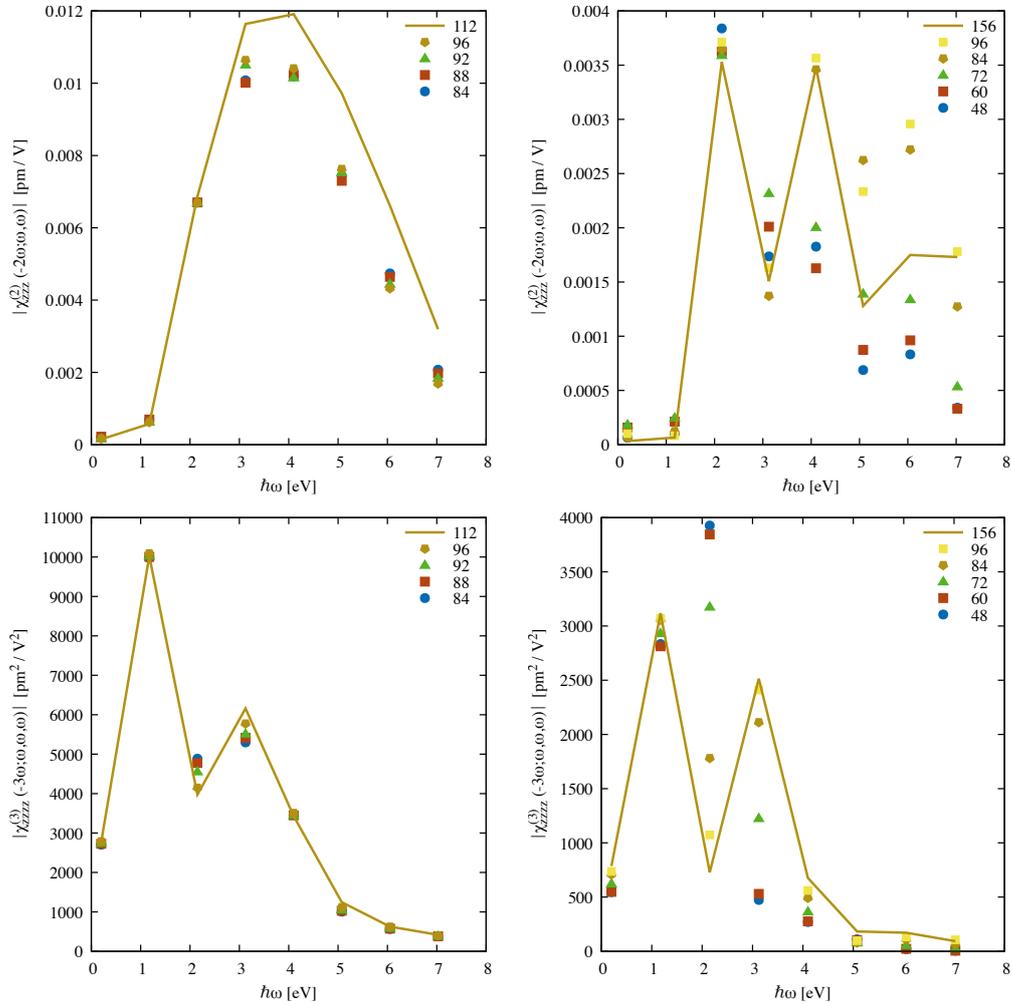


Abbildung 4.5 Konvergenz der SHG- (oben) und THG-Tensorelemente (unten) mit der Anzahl der Bänder in der Kohn-Sham-Basis. Es werden die Valenzbänder bei fixer Anzahl von Leitungsbändern variiert (links) bzw. umgekehrt (rechts). Die Legende gibt die Anzahl der berücksichtigten Valenzbänder bzw. Leitungsbänder an. Die Nichtlinearitäten werden im Rahmen der Konvergenztests nur für wenige Energien über den gesamten Spektralbereich berechnet, die gezeichneten Linien dazwischen dienen der visuellen Führung.

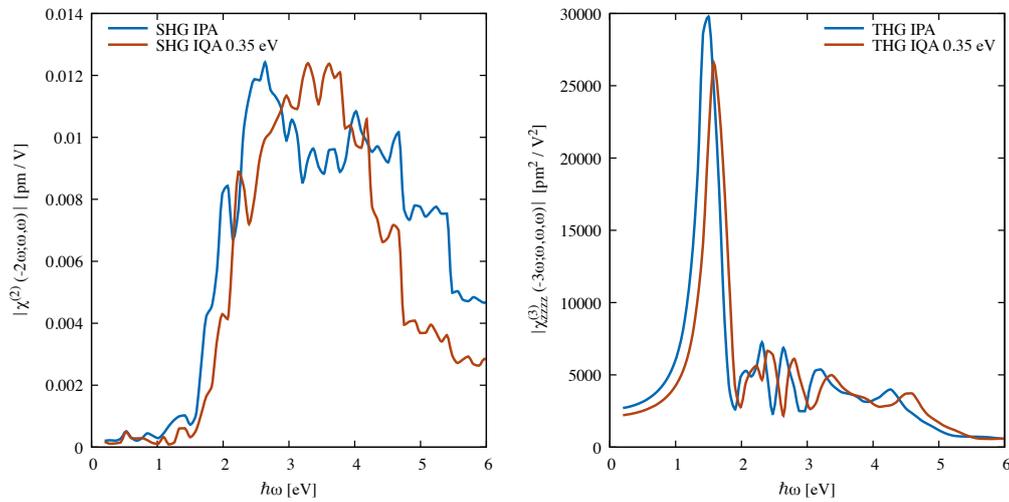


Abbildung 4.6 SHG (links) und THG (rechts) von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ in IPA und in IQA mit einem Scissors-Operator von 0,35 eV. Dargestellt ist jeweils die z -Komponente der Polarisation für in gleicher Richtung polarisierte einfallende elektrische Wellen.

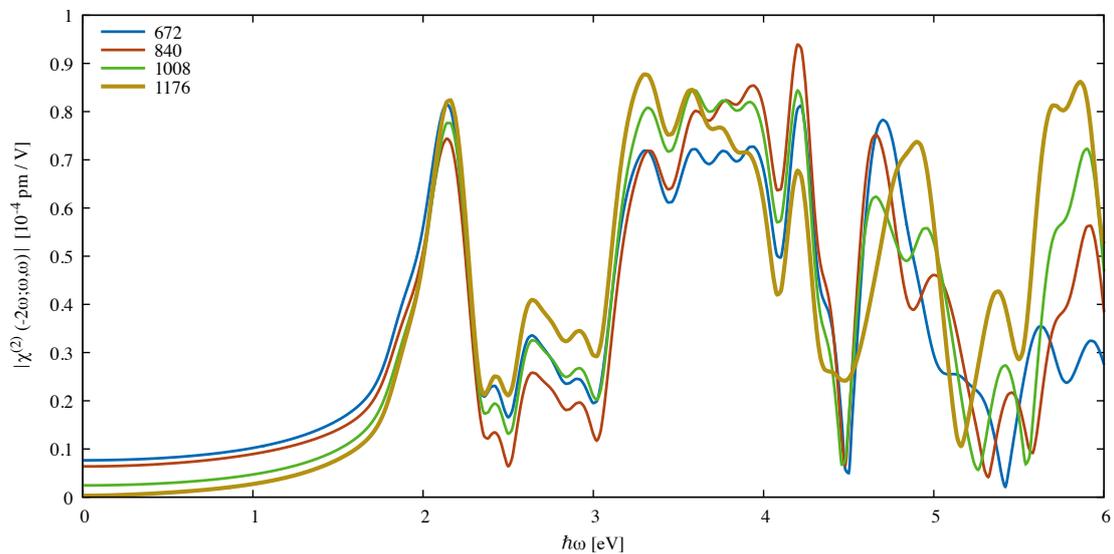


Abbildung 4.7 Die xxx -Komponente der Frequenzverdopplung von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ aus der Impulsmatrix-Methode in Abhängigkeit von der verwendeten Anzahl der Bänder.

maximale Werte in der Größenordnung von 0,01 pm/V an und ist damit sehr klein, obwohl der in Abschnitt 4.2.2 diskutierte Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechendauer für die Frequenzverdopplung eingegangen wurde. Würde ein erhöhter numerischer Aufwand in Kauf genommen, würden die bereits sehr kleinen Werte um weitere 90 % reduziert.

Ergänzend zum Vergleich der beiden Implementierungen in Abschnitt 3.3.1 wurde das SHG-Spektrum für $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ auch auf Basis der Impulsmatrix berechnet (vgl. Abbildung 4.7): Die Frequenzverdopplung dabei ist im Energiebereich bis 6 eV mit 10^{-4} pm/V zwei Größenordnungen kleiner, wobei ebenfalls ungleich Null und ebenfalls mit einem Peak bei ca. 2 eV, bei dem mit steigender Anzahl von Bändern die SHG-Suszeptibilität zunimmt (anstatt wie im Energiebereich darunter abzunehmen und so das aus der Symmetrie erwartete Verhalten zu reproduzieren).

Vermutlich ist die Verkettung und daraus folgende Vergrößerung von Abweichungen als ursächlich für zu große SHG-Suszeptibilitäten zu betrachten ist, die ihren Anfang in der endlichen Genauigkeit der Symmetrisierungen der DFT-Implementierungen von *VASP* und *Yambo* nehmen. Da die Codes auf gewisse Abweichungen in den Nachkommastellen der Strukturdateien (auch bei aus Symmetrieoperationen auseinander hervorgehenden Atompositionen) Rücksicht nehmen müssen, wird eine Unsicherheitsschranke eingeführt (bei *VASP* SYMPREC). Diese kommt auch bei der Relaxation der Atomkoordinaten, der Symmetrisierung der Ladungsdichte und mittelbar auch der Symmetrisierung der Wellenfunktionen zum tragen, wobei letztere Symmetrie in einem weiteren Schritt wieder entfernt wird. Da jeder Rechenschritt bzw. jede Verarbeitung der Wellenfunktionen die ursprünglichen Abweichungen vergrößern kann und für die Berechnung nichtlinearer Spektren viele Vorarbeiten geleistet werden müssen, würde dies die Abweichung vom der Symmetrie entsprechenden, idealen Verhalten erklären können. Dazu gehört auch, dass die Abweichungen auf Basis der Zeitentwicklung der Polarisierung größer sind, weil in *Yambo* mehrere Zwischenschritte (siehe Abschnitt 3.3.1) nötig sind und zusätzlich die Struktur von *VASP* zu *QuantumEspresso* umgewandelt werden muss, woraus sich mehrere potentielle Fehlerquellen ergeben. Vergleiche auch [92] und Kapitel 1.1 und 22.2 aus [93] für Kommentare zur Fortpflanzung von Fehlern und der Berechnung von Größen nahe Null aus Sicht der angewandten Numerik.

Auffällig bei den nichtsdestotrotz kleinen Suszeptibilitäten bleibt, dass das Spektrum einen Onset bei ca. 1,5 eV (1,6 eV im Falle der IQA-Rechnung) aufweist. Dieser Wert entspricht der halben Energie der Bandlücke von ca. 1,8 eV (2 eV im Falle der IQA-Rechnung) und damit einer Materialeigenschaft, d.h. das Signal stellt kein

reines numerisches Rauschen dar (dafür gibt es jedoch andere Hinweise, wie von Schwankungen überlagerte Stufen in der IPA zwischen 5 eV und 8 eV). In der Tat wird das auch am Vergleich mit der skalierten dielektrischen Funktion in Abbildung 4.8 deutlich, da die Suszeptibilität für Energien größer wird, bei denen die Absorption einsetzt.

Frequenzverdreifachung Das THG-Spektrum (Abb. 4.6 rechts) weist einen ausgeprägten Peak mit Onset bei 1,2 eV gefolgt von einigen kleineren Schwingungen bei höheren Energien. Die Suszeptibilitäten reichen von $2700 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ an der langwelligen Grenze bis zu ca. $30000 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ beim Peak. Im Vergleich zu LN (Abschnitt 3.3.2) sind die Werte am Maximum und im langwelligen Limit ungefähr fünfmal kleiner. Bei Berücksichtigung der IQA findet die Verschiebung um ein Drittel des Scissors-Shiftes auf der Energie-Achse und eine leichte Verkleinerung der Suszeptibilitäten statt.

In Abb. 4.8 erkennt man leicht, dass die Energie der Peaks in der THG mit den Features der linearen Optik koinzidiert, wenn man für letztere die Energien um den Faktor 3 skaliert. Damit kann auch hier das Modell der Dreiphotonenresonanz angewendet werden. Die partiellen Ladungsdichten der beiden Bänder, die als Valenz- und Leitungsbandkante die fundamentale Bandlücke definieren, sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Analog zum einzelnen Molekül [90] ist die Lokalisation der jeweiligen Orbitale verschieden, indem die obersten besetzten Zustände den freien Elektronenpaaren der Schwefelatome am Kern und die untersten unbesetzten Zustände den nicht-hybridisierten p_z -Orbitalen in den Phenyl-Ringen zuzuordnen sind.

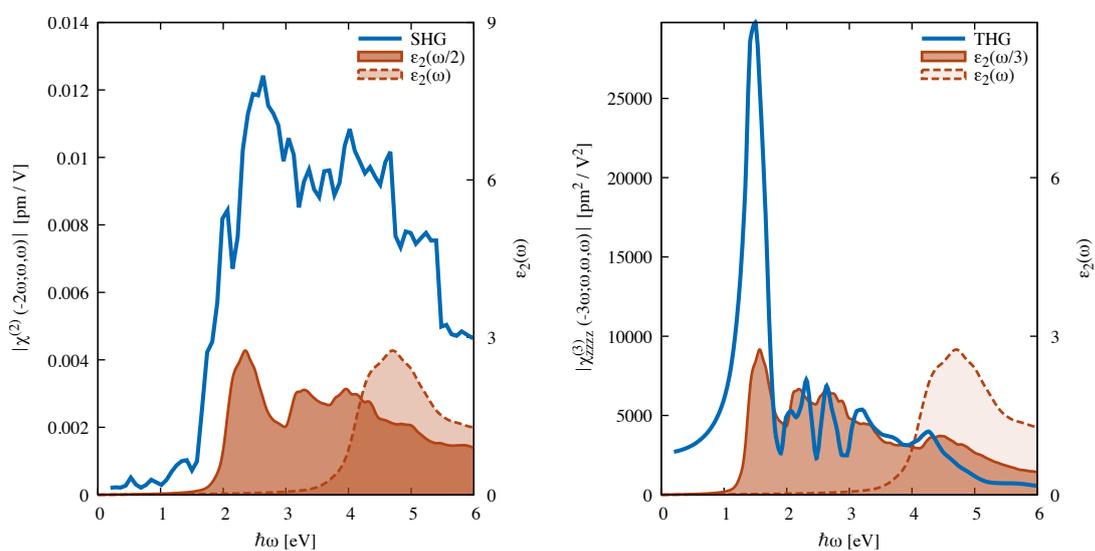


Abbildung 4.8 Die Position der Resonanzen in den Spektren der Frequenzverdopplung (links) und -verdreifachung (rechts) wird mit Hilfe der Absorption ϵ_2 im Bild der Zwei-/Drei-Photonenresonanz erklärt.

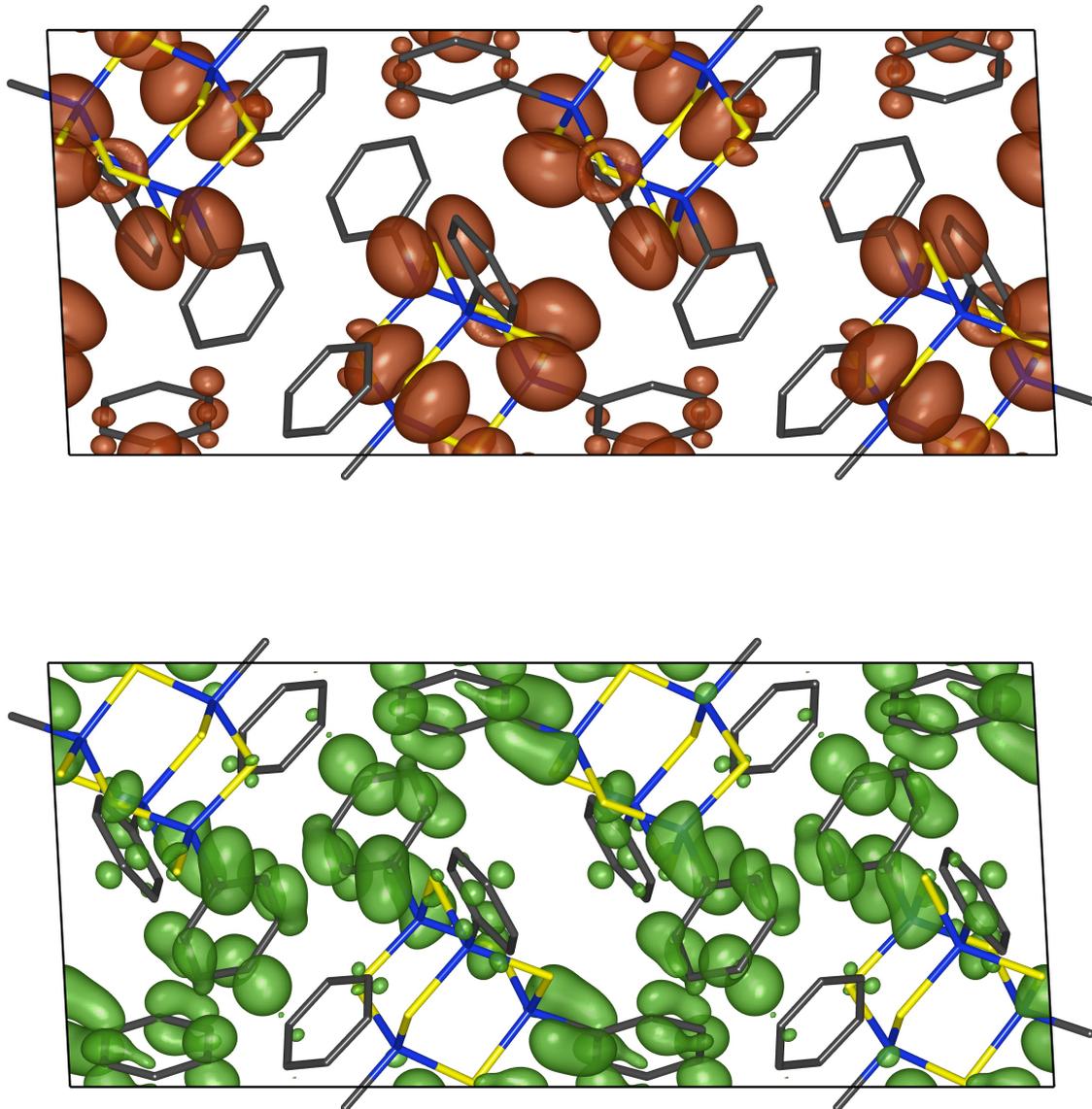


Abbildung 4.9 Kristallstruktur von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ dargestellt mit den partiellen Ladungsdichten, die dem obersten besetzten Band (oben) und dem untersten unbesetzten Band (unten), jeweils über den ganzen \vec{k} -Raum integriert, zugeordnet sind.

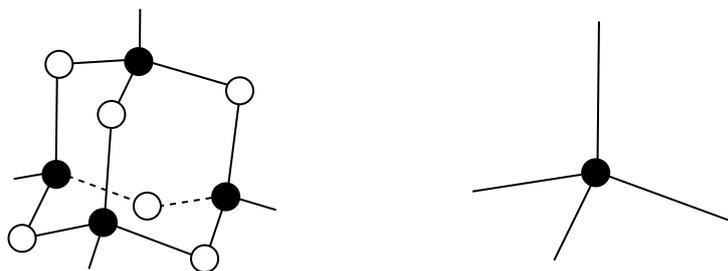


Abbildung 4.10 Zusammenhang zwischen organo-adamantanartigen Molekülen (z.B. $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$) und Organo-Tetrelen (z.B. $[\text{Ph}_4\text{Si}]$). Farbgebung wie Abb. 4.1.

4.3 Vergleich mit Ph_4Si

Der vorherige Abschnitt hat gezeigt, dass die Systemgröße von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ bereits herausfordernd ist und die Anforderung auskonvergierter numerischer Parameter Kompromisse im Kontext der rechnerischen Aufwendigkeit erfordert. Im nächsten Schritt sollen die bisherigen Resultate vertieft werden, indem der Molekülkristall von Tetraphenylsilan ($[\text{Ph}_4\text{Si}]$) untersucht wird, weil dieses Molekül ebenfalls vier Phenylringe um ein vierfach koordiniertes Si-Atom aufweist. Da die Hybridisierung der s- und p-Orbitale des Tetrel-Atoms Si die Tetraedersymmetrie bewirkt, besitzt das Molekül (abgesehen von der freien Drehbarkeit der σ -Bindungen) die gleiche Anordnung der Phenylringe wie die Liganden von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ (vergleiche Abbildung 4.10). Damit nimmt das Si-Atom in $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ die Rolle des Si-S-adamantanartigen Kerns in $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ ein, wenn sich die Spitzen des einbeschriebenen Tetraeders in einen Punkt gedacht werden.

Damit stellt die Untersuchung von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ die Grundlage dar, um durch nachfolgende Ersetzung des Si durch andere Atome der Tetrel-Gruppe den Einfluss der Si-C-Bindung (bzw. Tetrel-Liganden-Bindung) auf die weiteren spektralen Eigenschaften zu untersuchen, die mit dem Aufbau der Moleküle begründet werden soll. Daraus lässt sich weiterhin eine Tendenz ablesen, ob der adamantanartige Kern eine komplexere Wirkung auf die nichtlinearen Eigenschaften hat oder ob diese zu wesentlichen Teilen durch die Liganden bestimmt sind.

Dieser Fragestellung kommt eine eigene Bedeutung für das Verständnis der nichtlinearen Spektren von Molekülkristallen zu, welches man dafür nutzen kann, um in einem späteren Stadium der Forschung ein Modell zu etablieren. Wenn die nichtlinearen Spektren der vom Adamantan abgeleiteten Tetraphenyl-Strukturen hinreichend durch die Tetraphenyl-Tetrelle zu beschreiben sind (wobei die Wahl des Tetrel-Atoms von der Zusammensetzung des Kerns abhängen kann), kann man die

Einsparung der Systemgröße nutzen, um Molekülanordnungen mit weniger Fernordnung zu untersuchen. Solch ein Modell beruht darauf, dass die wesentlichen Grundlagen für die nichtlinearen optischen Eigenschaften aus den Phenytringen und deren Bindungen an das Tetrel-Atom (einzeln oder im adamantanartigen Kern) hervorgehen. Daher werden im Folgenden Teil dieses Abschnittes die nichtlinearen Spektren von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ mit der analogen Vorgehensweise zu Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 dargestellt.

Numerische Parameter Ausgehend von den experimentellen XRD-Strukturdaten aus [94] werden die Atomkoordinaten von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ mit *VASP* in ihre Gleichgewichtsgeometrie relaxiert. Mit dieser Struktur können beispielsweise Phononenmoden in harmonischer Näherung berechnet werden, die nur gering (maximal ca. 5 % im Falle von H, typischerweise jedoch deutlich geringer) von den experimentell gemessenen Wellenzahlen abweichen. Die Kohn-Sham-Eigenfunktionen des 240 Elektronen umfassenden Systems werden mit *QuantumEspresso* bestimmt und in eine *Yambo* -Datenbank umgewandelt. Die erneut durchgeführten Konvergenztests führen auf die Wahl von einem $4 \times 4 \times 8 \vec{k}$ -Gitter. Die Zeitentwicklung wird mit 70 Valenzbändern und 164 Leitungsbändern als Kohn-Sham-Basis durchgeführt.

Frequenzverdopplung Die Symmetrie des Kristalls erfordert, dass die *zzz*-Komponente des SHG-Tensors verschwindet, die Komponenten *zyx* und *xyz* sind jedoch endlich, weshalb \vec{E} -Felder in *y*- und *x*-Richtung bzw. *y*- und *z*-Richtung betrachtet werden müssen. Die beiden Komponenten werden in Abb. 4.11 dargestellt und mit bereits vorhandenen *VASP* -Rechnungen (basierend auf 480 Bändern und einem $2 \times 2 \times 4 \vec{k}$ -MP-Gitter) verglichen, um die im Wesentlichen gute Übereinstimmung auch für dieses System zu demonstrieren.

Qualitativ unterscheiden sich die Spektren in der *zyx*-Komponente, die bei 2,4 eV eine relativ andere Höhe des Peaks aufweist und im langwelligen Grenzbereich nicht gegen den gleichen Wert wie die *xyz*-Komponente aufweist. Eine Ursache dafür könnte die gröbere Diskretisierung der Brillouin-Zone im Falle der Impulsmatrix-Rechnung sein, die in einem geringeren Unterschied zwischen *xyz* und *zyx*-Komponente bei 2,4 eV resultiert. Ansonsten treten Resonanzen an den gleichen Energien auf und auch die Größe der Suszeptibilitäten weist große Ähnlichkeiten auf.

Das SHG-Spektrum der *zyx*-Komponente ist gekennzeichnet durch einen Peak bei 2,4 eV von ca. 25 pm/V, gefolgt von einem Rückgang auf 2 pm/V bei 2,7 eV und

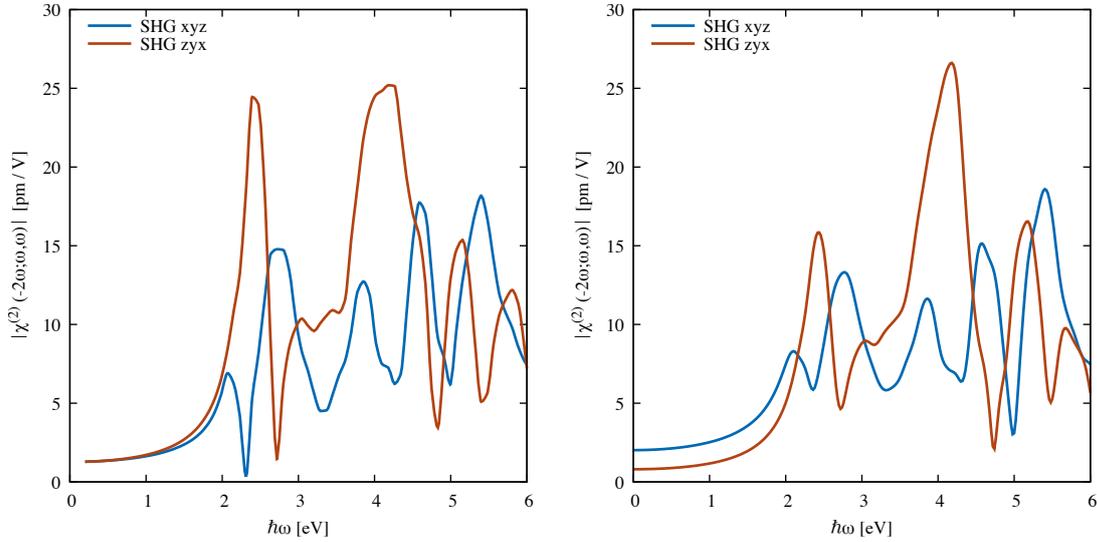


Abbildung 4.11 Die zwei größten SHG Tensorkomponenten zyx (rot) und xyz (blau) von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ berechnet aus der Zeitentwicklung der Polarisation (links) und aus der Impulsmatrix (rechts).

einem stufenförmigen Anstieg auf 25 pm/V bei 4,02 eV, der fundamentalen Bandlückenenergie. Im langwelligen Grenzbereich wird ein Wert von 1,3 pm/V angenommen. Dies ist ebenfalls für die xyz -Komponente der Fall, wobei innerhalb der Bandlücke nur Werte von maximal 15 pm/V bei 2,7 eV angenommen werden. Die beiden Peaks bei 2,07 eV und 2,7 eV in der xyz -Komponente unterscheiden sich voneinander, weil bei Ersterem die zyx -Komponente sogar etwas größer ist, bei Letzterem hingegen ein lokales Minimum annimmt. Zwischen 2,1 eV und 3 eV sind die Unterschiede der Spektren in den Extremstellen also besonders groß: Das erste Minimum der xyz -Komponente bei 2,3 eV weicht lediglich um 0,1 eV vom ersten Maximum der zyx -Komponente bei 2,4 eV ab, während bei 2,7 eV die xyz -Komponente ein Maximum und die zyx -Komponente ein Minimum aufweist. Der Vergleich mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion in Abbildung 4.12 zeigt, dass bei 2,3 eV das Bild der Zweiphotonenresonanz eine Erklärung für den ersten Peak in der zyx -Komponente liefert und mit dem Ansteigen der zyx -Komponente ab 2,1 eV ein Abfall der SHG-Suszeptibilität in der xyz -Komponente einhergeht. Es liegt die Vermutung nahe, dass der Einbruch der xyz -Komponente der Frequenzverdopplung bei der halben Bandlückenenergie erst bewirkt, dass bei 2,1 eV ein lokales Maximum erscheint.

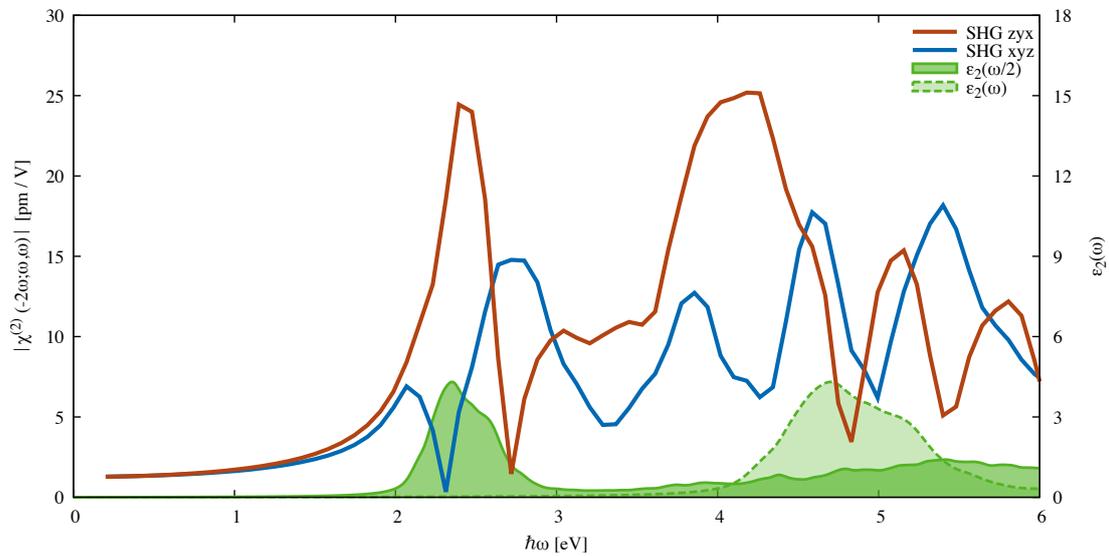


Abbildung 4.12 Die Energie, bei der die Resonanz in der zyx -Komponente (rot) der SHG von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ auftritt, wird mit Hilfe des Imaginärteils der dielektrischen Funktion ε_2 (grün) erklärt.

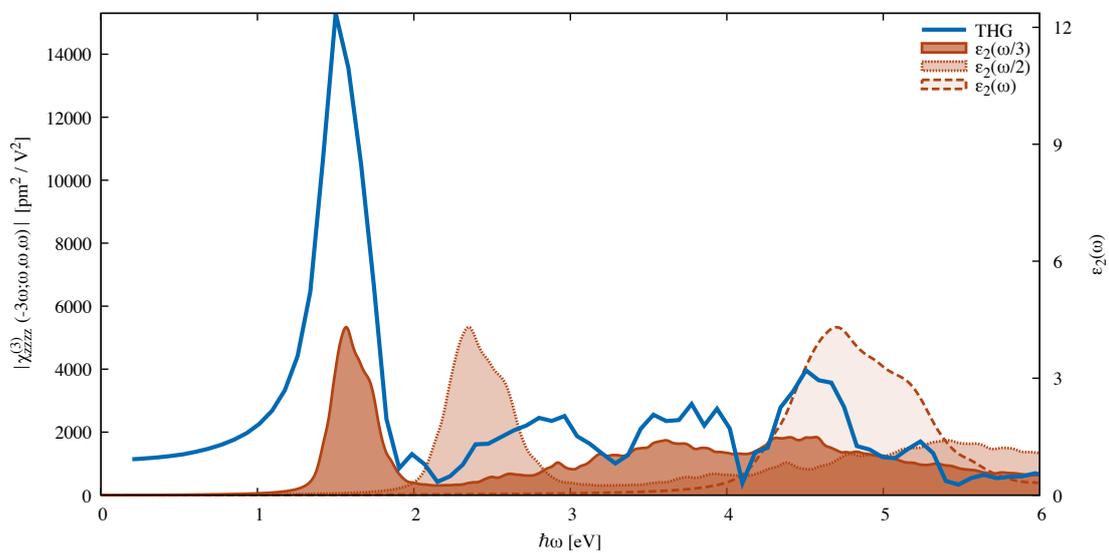


Abbildung 4.13 Das Spektrum der Frequenzverdreifung ($zzzz$ -Komponente) von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ (blau) im Vergleich zur dielektrischen Funktion.

Frequenzverdreifachung In Abbildung 4.13 weist $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ einen Peak in der $zzzz$ -Komponente der dritten Harmonischen bei 1,5 eV mit einem Onset bei ca. 1,3 eV auf, was einem Drittel der Bandlücke von 4,02 eV entspricht. Im Grenzbereich geringer Energien (dargestellt durch 0,2 eV) fällt die THG-Suszeptibilität von ca. $15300 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ (Peak) auf $1180 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ ab. Für Energien größer als 2 eV weist die Suszeptibilität einige weitere Features auf, die allerdings kleiner als $4000 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ sind und nicht weiter diskutiert werden. Die Energie des damit verbleibenden Haupt-Peaks wird durch die Skalierung der dielektrischen Funktion auf ein Drittel der Energie erklärt, was dem Modell der Dreiphotonenresonanz entspricht (vgl. Abbildung 4.13).

Für die betrachtete Komponente $zzzz$ des THG-Tensors ist es möglich, einen Vergleich zwischen den beiden bisher betrachteten Molekülkristallen durchzuführen, da diese Komponente trotz der unterschiedlichen Symmetrien in beiden Kristallen vorhanden ist. Dieser Vergleich ist in der linken Hälfte von Abbildung 4.14 dargestellt, an der zu erkennen ist, dass die Frequenzverdreifachung von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ für fast alle Energien größere Werte annimmt als im Fall von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$. Die Form des Haupt-Peaks unterscheidet sich nur minimal, während in den kleineren Features ab 2 eV sich Unterschiede in der Form der Spektren zeigen. Der Hauptpeak von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ weist nicht nur höhere Suszeptibilitäten bis hin zum langwelligen Grenzwert, sondern auch einen Onset bei einer geringeren Energie (1,2 eV statt 1,3 eV) auf. Während die Molekülkristalle beide aus Tetraphenyl-Verbindungen aufgebaut sind, liegt zwischen den Strukturen

1. die Symmetrie der Elementarzelle (die dennoch in beiden Fällen die betrachtete Komponente des THG-Tensors erlaubt),
2. die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle,
3. das Vorhandensein eines vom Adamantan abgeleiteten Kerns (bzw. stattdessen eines einzelnen Tetrel-Atoms),
4. die Größe der fundamentalen Bandlücke, und
5. die aus den möglichen Übergängen hervorgehende Form der dielektrischen Funktion

als Unterschied vor. Dabei zeigt sich für die hier betrachtete Komponente, dass im niederenergetischen Bereich bis zum Haupt-Peak die Unterschiede Nr. 2 und Nr. 4 relevant sind und erst für darüber hinausgehende Energien die unterschiedliche Form der dielektrischen Funktion relevant wird. Das kann man an der rechten

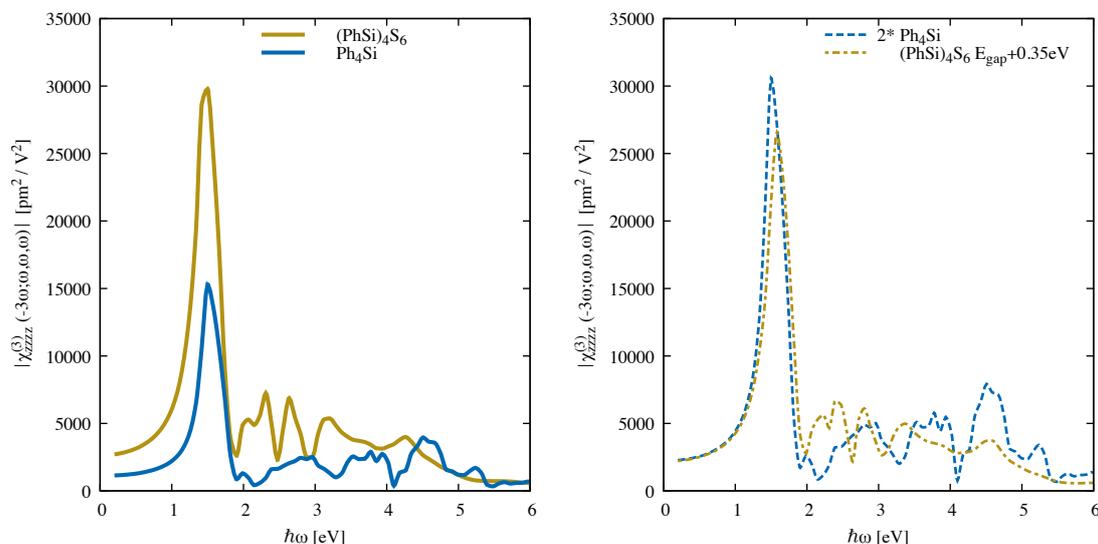


Abbildung 4.14 Vergleich der beiden Tetraphenyl-Molekülkristalle hinsichtlich ihrer $zzzz$ -Komponente des THG-Tensors (links). Auf der rechten Seite ist das Spektrum von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ mit einem Scissors-Operator dargestellt, der die Bandlücke auf diejenige von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ anhebt. Dieses Spektrum wird mit den verdoppelten Suszeptibilitäten von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ verglichen, um die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle zu berücksichtigen (siehe Text).

Hälfte von Abbildung 4.14 erkennen, wo im Falle von Nr. 2 die Suszeptibilitäten von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ ($Z = 2$ Moleküle pro Elementarzelle) um den Faktor 2 vergrößert werden, um eine Anpassung an $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ ($Z = 4$) zu erzielen, und im Falle von Nr. 4 die IPA-Rechnung von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ ($E_{\text{gap}} = 4,02$ eV) mit einer IQA-Rechnung von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ verglichen wird (wobei der Scissorsoperator von $0,35$ eV die Bandlücke von $3,65$ eV auf ebenfalls 4 eV anhebt). Da die modellierten Spektren (d.h. in der rechten Hälfte von Abbildung 4.14) bis zu Energien knapp unter 2 eV nur geringe Abweichungen aufweisen und im langwelligen Grenzwert bis ca. 1 eV sogar fast identisch sind, lassen sich die Differenzen in den physikalischen Spektren (d.h. in der linken Hälfte von Abbildung 4.14) auf diese beiden Unterschiede in Z und E_{gap} zurückführen.

Das Vorhandensein des adamantanartigen Kerns wirkt sich über die dielektrische Funktion erst ab Energien von 2 eV aus. In der Tat ergeben sich unterschiedliche Lokalisierungen der partiellen Ladungsdichten des obersten Valenzbandes der beiden Tetraphenyl-Molekülkristalle, die sich im Falle von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ (Seite 66) an den S-Atomen und im Falle von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ (Seite 73) als delokalisierte π -Elektronen im

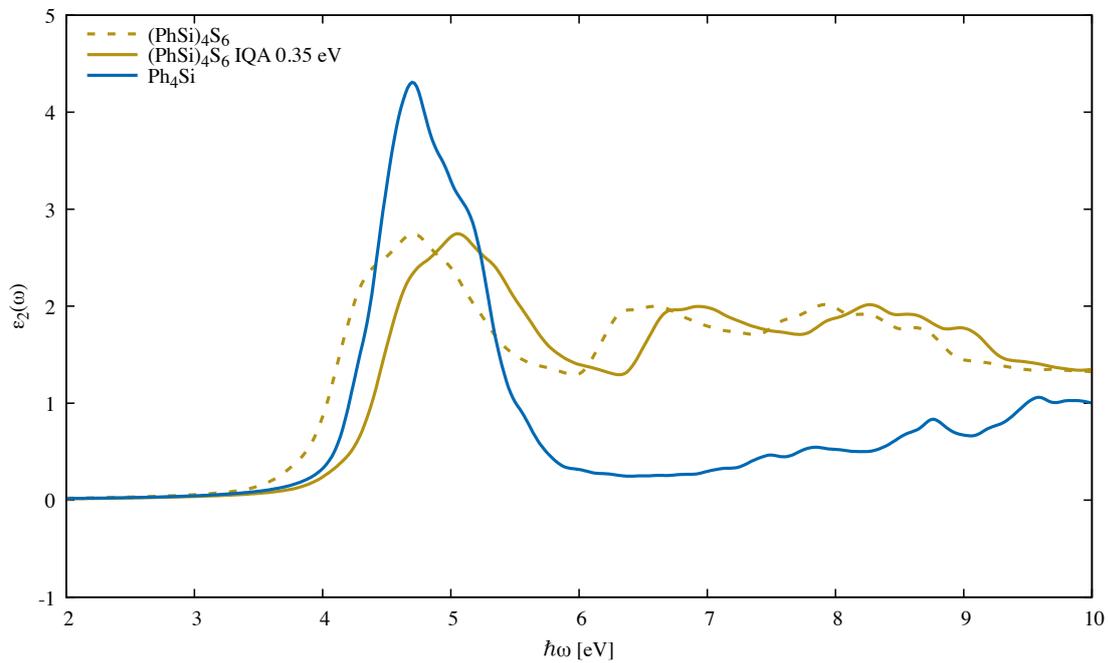


Abbildung 4.15 Vergleich der Imaginärteile der dielektrischen Funktionen der beiden Tetraphenyl-Molekülkristalle $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ und $[\text{Ph}_4\text{Si}]$.

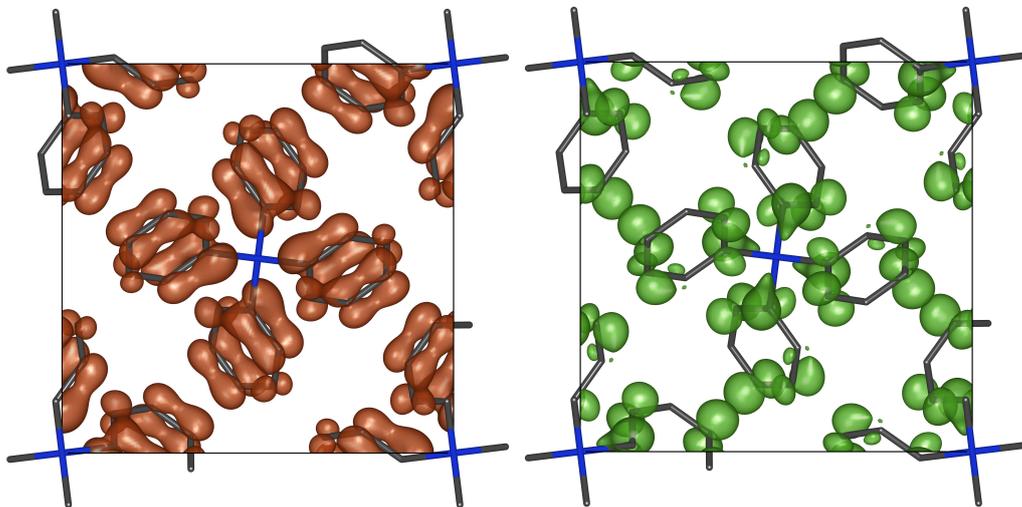


Abbildung 4.16 Kristallstruktur von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ dargestellt mit den partiellen Ladungsdichten, die dem obersten besetzten Band (links) und dem untersten unbesetzten Band (rechts), jeweils über den ganzen \vec{k} -Raum integriert, zugeordnet sind.

Phenylring befinden.³ Auch im Imaginärteil der dielektrischen Funktion lassen sich im Vergleich von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ und $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ Unterschiede festmachen: In Abbildung 4.15 unterscheidet sich ε_2 in den Formen des ersten Peaks (der nach Skalierung in Abbildung 4.13 dem Haupt-Feature der THG zugeordnet wurde) als auch im darauffolgenden Verlauf ab 6 eV, für welchen $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ Werte nahe Null aufweist (fast keine Absorption) und $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ durch weitere Übergänge in einem breiten Energieintervall nur wenig abfällt. Diese Unterschiede im weiteren Verlauf erklären die Unterschiede in der Frequenzverdreifung zwischen den Materialien für Energien ab 2 eV in Abbildung 4.14, allerdings lässt sich die Verwandheit der Strukturen an ε_2 weniger gut ablesen.

Der Vergleich von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ mit $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ verdeutlicht also, dass zahlreiche Unterschiede zwischen den Strukturen, die (zumindest indirekt) auf den adamantanartigen Kern zurückzuführen sind, so zusammenwirken, dass $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ eine stärkere Frequenzverdreifung aufweist als $[\text{Ph}_4\text{Si}]$. Dabei lässt sich der Hauptpeak auf den Einfluss der tetragonal angeordneten π -Elektronensysteme und der Si–C-Bindung zurückführen, die beiden Molekülkristallen gemeinsam ist.

Auf methodischer Ebene konnte gezeigt werden, dass sich durch den Vergleich zweier Materialien, die ein wesentliches übereinstimmendes Merkmal aufweisen, die Features der nichtlinearen Suszeptibilität auf nachvollziehbare Weise der zugrundeliegenden Struktur zuordnen lassen.

4.4 Betrachtung von $[(\text{STB}-\text{Si})_4\text{S}_6]$

Um ein besseres Verständnis über den Einfluss der Zusammensetzung des adamantanartigen Kerns auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften zu gewinnen, weisen beide zuvor untersuchten Molekülkristalle Nachteile auf. Während bei $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ der Kern nur durch ein einzelnes Atom modelliert wird und die Zusammensetzung nur im Rahmen der vierten Hauptgruppe variiert werden kann, hat $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ gleich vier Formeleinheiten mit adamantanartigen Kernen, die jedoch als zusätzliche Freiheitsgrade ebenfalls Nachteile aufweisen. Um z. B. die Hälfte (i. A. einen beliebigen Anteil) der Si-Atome durch Kohlenstoff zu ersetzen, was für die Untersuchung der Organizität als Parameter nötig ist, könnte man entweder in der Hälfte der Moleküle alle Si-Atome ersetzen oder in jedem Molekül die Hälfte der Si-Atome

³Das unterste Leitungsband ist wiederum bei beiden Molekülkristallen von den Si–C-Bindungen und den p_z -Orbitalen, die nicht an der Hybridisierung im Phenylring teilnehmen, dominiert und stellt eine Gemeinsamkeit der beiden Tetraphenyl-Kristalle dar.

ersetzen, wobei beide Möglichkeiten abhängig davon sind, ob die ersetzten Atome benachbart oder anderweitig korreliert sind. Im Falle von $[Ph_4Si]$ wurde bereits gezeigt, dass die numerische Aufgabe auch deswegen numerisch besser handhabbar ist, weil die Kristallisation nur mit $Z = 2$ Formeleinheiten pro Elementarzelle erfolgt. XRD-Messungen [95] haben gezeigt, dass ein Molekulkristall aus Adamantan mit vier trans-Stilben ($C_{14}H_{12}$, „1,2-Diphenylethen“, Abb. 4.2 auf S. 55) Liganden mit $Z = 1$ kristallisiert, wobei die Stilben-Liganden über mehrere Elementarzellen hinweg reichen, wodurch die Fernordnung erzielt wird. Diese Molekulkristalle weisen folglich sowohl einen adamantanartigen Kern als auch ein ausgedehntes π -Elektronensystem auf. Damit können die numerischen Anforderungen gesenkt werden und dennoch wird ein ausgedehnter Molekulkristall (im Gegensatz zu einzelnen Molekülen) untersucht, der sowohl über ein ausgedehntes π -Elektronensystem als auch einen vom Adamantan abgeleiteten Kern verfügt. Daher bildet $[(STB-Si)_4S_6]$ ein interessantes Modellsystem, auch wenn nach derzeitigem Kenntnisstand noch keine Synthese publiziert wurde. Ausgehend von der Struktur aus [95] werden die entsprechenden C-Atome entweder durch Si und S ersetzt und mit Hilfe eines $4 \times 4 \times 8$ Monckhorst-Pack-Gitters relaxiert, bis die Kräfte auf die Atome kleiner als $1\text{meV}/\text{\AA}$ sind (ansonsten identische numerische Parameter wie zuvor). Für diese Struktur erfolgen analog zu vorher Konvergenztests in *Yambo* bezüglich der Spektren: Konvergenz ist für ein $4 \times 4 \times 8$ \vec{k} -Gitter mit einer Kohn-Sham-Basis aus 60 Valenzbändern und 100 Leitungsbändern. Die Anzahl der \vec{G} -Vektoren wird um 50 % reduziert und der Kommutator $[\hat{r}, V_{nl}]$ wird wiederum vernachlässigt, wodurch sich aber wie zuvor keine Änderungen außer einer drastischen Ersparnis der Rechenzeit ergeben. Die resultierenden Spektren für 96 Energien sind in Abb. 4.17 dargestellt.

Die resultierenden Spektren weisen bei gewissen Energien ungewöhnlich starke Suszeptibilitäten auf (3 Größenordnungen mehr als bei den Ferroelektrika). In der IPA-Näherung werden im Energie-Intervall zwischen 1,75 eV und 2,8 eV SHG-Suszeptibilitäten von bis zu 198443 pm/V erreicht. Große Werte werden ebenfalls zwischen 4,6 eV und 5,2 eV angenommen (bis zu 170000 pm/V), aber für andere Energien bleibt die zzz -Komponente unterhalb von 0,1 pm/V. Die fundamentale Bandlücke weist eine Energie von 2,26 eV auf, demnach wäre bei klassischer Betrachtung bei 1,13 eV die erste Resonanz zu erwarten gewesen.

Die Anwendung eines Scissors-Operators von 1,75 eV bewirkt keine zusätzlichen Resonanzen im niederenergetischen Bereich, sondern das Spektrum wird im Wesentlichen auf der Horizontalen verschoben. Die Verschiebung beträgt beinahe den gesamten Wert des Scissors-Operators, während bei herkömmlichen Resonanzen (siehe Materialien oben) nur eine Verschiebung von der Hälfte des Scissors-Operators zu erwarten wäre. Die Suszeptibilitäten werden modifiziert, allerdings wird mit ca.

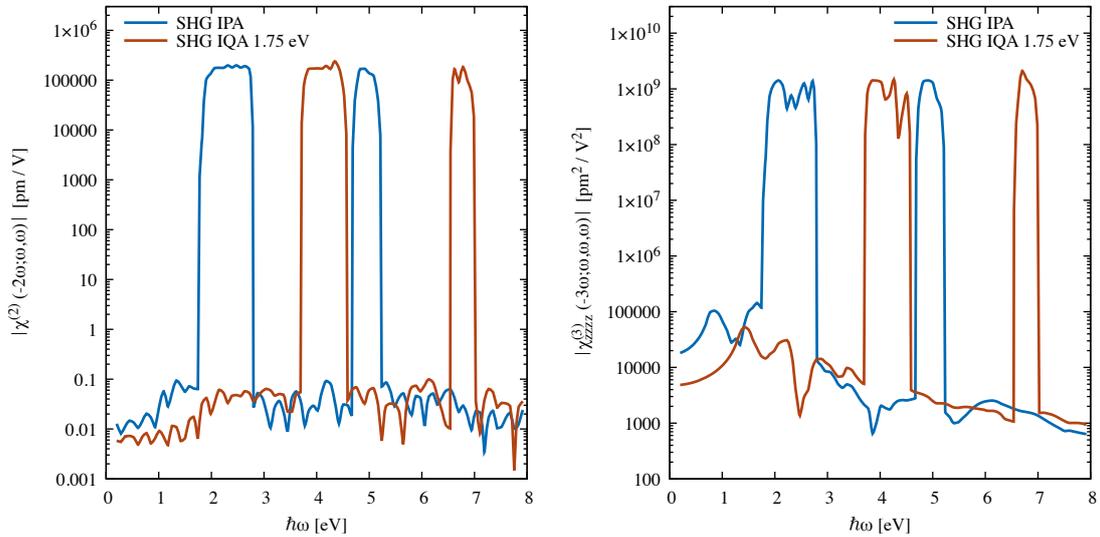


Abbildung 4.17 SHG- (links) und THG-Spektren (rechts) für die zzz- bzw. zzzz-Komponente von [(STB-Si)₄S₆] aus der Zeitentwicklung der Polarisation in IPA und mit Verwendung eines Scissors-Operators von 1,75 eV.

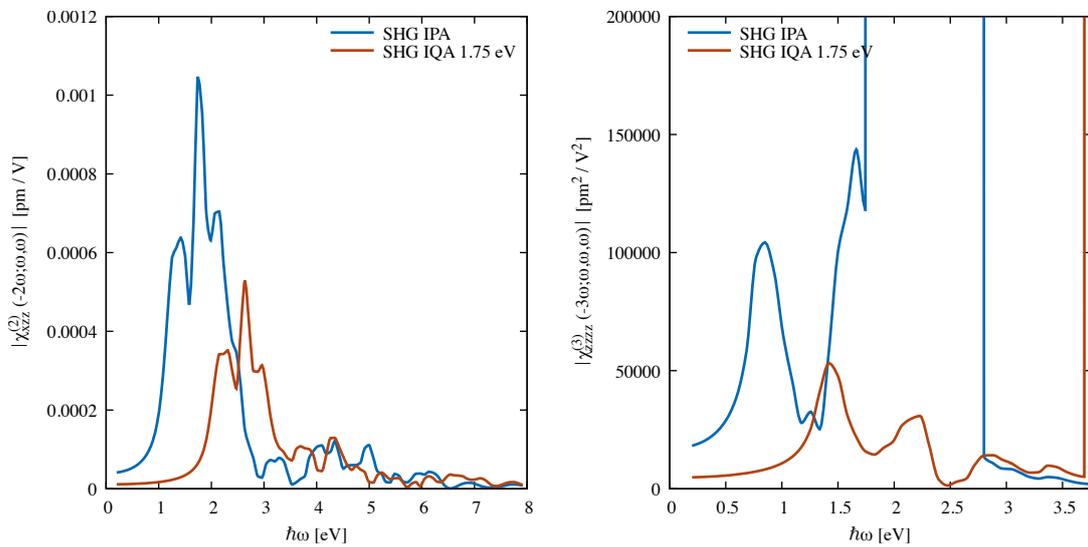


Abbildung 4.18 Kleine Resonanzen in der THG im Bereich unterhalb der fundamentalen Bandlücke von [(STB-Si)₄S₆].

238000 pm/V sogar ein größeres Maximum erreicht.

Die Kristallklasse S_4 des tetragonalen Kristallsystems, zu der $[(STB-Si)_4S_6]$ gehört, sollte nach [18] (für alle Energien) eine verschwindende zzz -Komponente des SHG-Tensors aufweisen. Dies ist in diesen Rechnungen klar nicht der Fall, allerdings werden keine Resonanzen bei der üblichen Energie (halbe Bandlücke) festgestellt, sondern erst in der gleichen Energieregion, in der auch die lineare Absorption einsetzt. Dort werden die Resonanzen schnell sehr groß, was mit dem großen π -Elektronensystem und der fehlenden Inversionssymmetrie der Moleküle zu begründen ist. Für die xzz -Komponente hingegen ist (der Symmetrie nach erwartungsgemäß) $|\chi_{xzz}^{(2)}| \lesssim 10^{-3}$ pm/V, im Rahmen der Genauigkeit verschwindend und weist einen kontinuierlichen spektralen Verlauf auf (siehe Abbildung 4.18).

Die THG-Suszeptibilität weist zwar ebenso enorm hohe Werte (4 Größenordnungen mehr verglichen mit den Ferroelektrika) auf, z.B. zwischen 1,75 eV und 2,8 eV, allerdings treten bei 0,85 eV bzw. 1,66 eV weitere Peaks auf (Abb. 4.18), die zwischen $100000 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ und $150000 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ liegen und einen Onset von ca. 0,75 eV bzw. 1,5 eV aufweisen, der $1/3$ bzw. $2/3$ der Bandlückenenergie zuzuordnen ist. Diese Peaks verschieben sich unter Anwendung des Scissors-Operators um $\frac{1}{3} \cdot 1,75 \text{ eV} \approx 0,58 \text{ eV}$ erwartungsgemäß, während die höheren Peaks um fast den ganzen Wert des Scissors-Operators verschoben werden.

Es bedarf weiterer Untersuchungen und Bestätigungen, die diese Berechnungen untermauern. Die Rechnungen zur THG zeigen (zum Beispiel bei Anwendung des Scissors-Operators), dass die hohen Werte auf anderen Mechanismen als dem klassischen Bild der Dreiphotonenresonanz beruhen. Es ist zwar unwahrscheinlich, dass sich dieses System als Modell für weiterführende Untersuchungen von $[(PhSi)_4S_6]$ und vergleichbaren Molekülkristallen eignet, zumal mit der Untersuchung von Einzelmolekülen ein alternativer Ansatz besteht, um nach gründlichen Vorbereitungen (Zeitentwicklung der Polarisation für große Superzellen mit großem Vakuum-Anteil, Zusammenhang zwischen Einzelmolekülen und Molekülkristallen) ebenfalls ein Verständnis der nichtlinearen Spektren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Moleküle zu vertiefen. Die offene Frage, ob dieses ungewöhnliche Verhalten auf den Konflikt zwischen der Inversionssymmetrie der tetragonalen Zelle einerseits und der Tetraeder-Symmetrie ohne Inversionszentrum des Moleküls andererseits zurückführbar ist, bleibt späteren Folgeuntersuchungen vorbehalten.

4.5 Zwischenfazit

In diesem Abschnitt wurde die Berechenbarkeit der nichtlinearen Spektren von Molekülkristallen gezeigt, die durch große Elementarzellen mit vielen Valenzelektronen gekennzeichnet sind und damit einen formidablen numerischen Aufwand darstellen. Diese Molekülkristalle stehen im Kontext der FOR 2824, in der starke Nichtlinearitäten im Zusammenhang mit der Weißlichterzeugung untersucht werden. Dazu wurden (nach meinem Kenntnisstand) zum ersten Mal für Systeme dieser Größe Resultate für die Frequenzverdopplung und -verdreifachung aus *ab initio* IPA/IQA-Rechnungen präsentiert. Die THG nimmt im Falle von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ höhere Suszeptibilitäten an als für $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ (die SHG ist in diesen Rechnungen verschwindend gering) und die Energie des Haupt-Peaks lässt sich im Modell der Dreiphotonenresonanz erklären.

In $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ wurde ein experimentell einfacher zu handhabendes Material hinsichtlich der harmonischen Signaturen nur auf Basis quantenmechanischer Rechnungen untersucht, sodass der Grundstein für den Vergleich mit experimentellen SHG und THG-Spektren gelegt wurde. Auch in diesem Material lässt sich die Zwei- bzw. Dreiphotonenresonanz als Erklärung heranziehen, bei welchen Energien die Suszeptibilität extremale Werte annimmt.

In der Methodik für zukünftige Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass $[(\text{STB}-\text{Si})_4\text{S}_6]$ als Modellsystem nicht geeignet ist. Modellspektren von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ jedoch können die Werte von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ unter Beachtung der Materialparameter Z und E_{gap} für große bis mittlere Wellenlängen reproduzieren. Durch derartige Vergleiche erlangt man auch ein besseres Verständnis der physikalischen Spektren, da der Hauptpeak der Frequenzverdreifachung den Phenylringen und Si-C-Bindungen zugeordnet werden konnte.

Kapitel 5

Ausblick

Diese Arbeit befasst sich mit nichtlinearen spektralen Eigenschaften von verschiedenen Materialien und *ab initio* Methoden, einem modernen und relevanten Forschungszweig. Dies liefert viele interessante Anknüpfungspunkte für weitere Untersuchungen, die zum Teil bereits weiterentwickelt werden oder in der Planungsphase sind.

Theorieniveau In dieser Arbeit wird die Zeitentwicklung der Polarisation entweder in der Näherung unabhängiger Teilchen durchgeführt oder Quasiteilchen-Effekte werden durch die rigide Anhebung der Leitungsbänder (Scissors-Operator) eingebunden, was aus der GW-Näherung rechtfertigbar ist. Es sind anspruchsvollere Theorie-Level erforscht, sodass zumindest prinzipiell der Wert des Scissors-Operators auch aus der GW-Rechnungen benutzt werden kann. Bislang keine Berücksichtigung haben Effekte durch Elektron-Loch-Wechselwirkungen (sog. exzitonische Effekte) gefunden, die aber bei Molekülkristallen eine wichtige Eigenschaft der elektronischen Anregungen sind und deren Theorie durch die Bethe-Salpeter-Gleichung beschrieben wird. Wegen der Systemgröße sind hierbei Abstriche nötig, wenn die Modellierung nicht zu einer gravierenden Systemverkleinerung führt. Allerdings lässt sich eine teilweise Verbesserung des Theorieniveaus auch durch Rechnungen im Rahmen der zeitabhängigen Theorien (TD-Hartree, TDDFT, TD-DPFT, RT-BSE) [96] erzielen, wobei der Einfluss der verschiedenen Effekte auf die Selbstenergie Schritt für Schritt untersucht werden kann. Falls auch das noch zu große Hürden darstellt, können mit Δ SCF-Rechnungen [91, 60] exzitonische Effekte und die Unterschätzung der DFT-Bandlücke für isolierte Moleküle in guter Näherung berechnet werden.

Nichtlineare optische Prozesse Bislang wurde der Fokus auf die Frequenzverdopplung und -verdreifachung gelegt. Diese Prozesse sind in der Hinsicht leichter berechenbar, als dass nur einfallende elektromagnetische Wellen mit einer Frequenz berücksichtigt werden. Hingegen müssen für die Beschreibung weiterer Multi-Photon-Prozesse (z.B. SFG „sum frequency generation“, DFG „difference frequency generation“) mehrere unterschiedliche Felder berücksichtigt werden. Außerdem ist durch Anpassung der einfallenden Intensitäten das Signal-Rausch-Verhältnis so zu steigern, dass auch höhere harmonische Signaturen (4. Harmonische „QuaHG“, 5. Harmonische „QuiHG“) zuverlässig berechnet werden können. Über die Energieerhaltung hinaus ist auch die Impulserhaltung eine wichtige Einschränkung dafür, dass nicht alle Prozesse möglich sind (Stichwort „Phase-Matching“), was in zukünftigen Arbeiten von Interesse sein könnte.

Vergleich mit Experimenten Im Zusammenhang mit dem vorherigen Abschnitt gilt es die bisherigen Resultate weiter zu entwickeln, um Aussagen zu kaskadierten Prozessen (z.B. mehrfache SHG hintereinander) oder Effekten auf Basis der Suszeptibilität dritter Ordnung („Self-Lensing“, 2-Photonen-Absorption) zu formulieren. Weiterhin sind Veröffentlichungen im Rahmen der FOR 2824 in der Vorbereitung, die sich dem Vergleich zwischen Experiment und Theorie widmen. Dabei sind Messungen aus experimenteller Sicht kompliziert, einerseits weil nichtlineare Effekte in einem breiten Energiebereich zu messen sind und andererseits weil die Messung absoluter Suszeptibilitäten eine komplexe Aufgabe ist, während für relative Messungen im Vergleich zu einem Referenzmaterial häufig Referenzwerte älteren Datums herangezogen werden (vgl. z.B. [85, 86]).

Andere Zusammensetzung der Molekülkristalle Zu den Aufgaben im Rahmen der FOR 2824 gehört es außerdem, die für starke Nichtlinearitäten verantwortlichen Eigenschaften in der Struktur der Materialien zu identifizieren. Es können viele Freiheitsgrade reduziert werden, indem man die Betrachtung auf einzelne Moleküle fokussiert anstatt auf die molekularen Festkörper. Dazu muss jedoch als Erstes untersucht werden, unter welchen Voraussetzungen und numerischen Anforderungen die Beschreibung der Moleküle mit der Zeitentwicklung der Polarisation möglich ist und ob die Transitivität zu den zugehörigen ausgedehnten Festkörpern gegeben ist. Dann können in einem späteren Schritt die nichtlinearen Suszeptibilitäten der Moleküle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Kerns bzw. der Liganden (siehe Tabelle 4.1) untersucht werden. Selbst bei konservativer Rechnung¹ wären

¹ $[(RT)_4E_6]$ mit $E \in \{S, Se\}$, $T \in \{C, Si, Ge, Sn\}$ und den Kohlenwasserstoffen aus [2] als R; Atome im Adamantan-Kern unabhängig voneinander, jedoch nur homogene Substituenten.

noch $4^4 \cdot 2^6 \cdot 4 = 2^{16} = 65536$ unterschiedliche Kombinationen möglich. Daher empfiehlt sich eine vorherige Untersuchung zum Verhältnis zwischen chemischen Trends und den nichtlinearen spektralen Eigenschaften, um aus dieser Zahl der Möglichkeiten die relevantesten auszuwählen. Einen Sonderfall davon stellt die Untersuchung der Organizität dar, d.h. wie sich die teilweise oder vollständige Zusammensetzung des Moleküls aus Kohlenwasserstoffen auf die Nichtlinearität der optischen Eigenschaften auswirkt. Dann bleibt weiterhin die Untersuchung von Molekül-Dimeren offen, die einen ersten Schritt der systematischen Vergrößerung der Superzellen zum Ziel der Untersuchung amorpher Strukturen sind (weil in [2] ein Zusammenhang zwischen dem Grad der Fernordnung und der Beobachtung von SHG bzw. Weißlichterzeugung vermutet wurde). Im Sinne der systematischen Steigerung hin zu amorphen Systemen bleibt zu überprüfen, ob ein von Multi-Skalen-Ansätzen bekanntes Vorgehen, unterschiedliche Theorie-Level für verschiedene Skalen zu verwenden, auch für die nichtlinearen Spektren erfolgreich ist.

Kapitel 6

Fazit

In dieser Arbeit wurden nichtlineare spektrale Signaturen von Ferroelektrika und Molekülkristallen berechnet. Dazu wurde am Beispiel von LiNbO_3 gezeigt, dass die Zeitentwicklung der Polarisation im Vergleich zur Berechnung auf Basis der Impulsmatrix übereinstimmende Ergebnisse liefert. Insbesondere lässt sich die dielektrische Funktion nach einer entsprechenden Skalierung auf der Energie-Achse verwenden, um die Energie von Resonanzen in nichtlinearen Spektren zu erklären.

Daran anschließend wurden neue Ergebnisse zur Frequenzverdreifung der Ferroelektrika KNbO_3 , LiNbO_3 und LiTaO_3 geliefert und in einer vergleichenden Analyse die unterschiedlichen Einflüsse auf die Nichtlinearitäten aufgezeigt. Die Symmetrie der Elementarzelle stellt in den nichtlinearen Spektren eine wesentliche Ursache für die Unterscheidbarkeit zwischen KN und den beiden Ferroelektrika mit rhomboedrischer Elementarzelle dar, weil sie einerseits in die Form der dielektrischen Funktion eingeht und andererseits bestimmt, welche Elemente in den Suszeptibilitäts-Tensoren voneinander unabhängig sind. Des Weiteren deuten die Rechnungen darauf hin, dass die in der SHG stimmbaren $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ Mischkristalle quasi-identische THG aufweisen.

Zu den Molekülkristallen $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ und $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ wurden jeweils die Spektren der Frequenzverdopplung und Frequenzverdreifung berechnet und miteinander verglichen. Während beide Molekülkristalle Resonanzen aufweisen, die durch die Skalierung der dielektrischen Funktion erklärt werden können, ist die $zzzz$ -Komponente des THG-Tensors in $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ größer als in $[\text{Ph}_4\text{Si}]$. Das hängt mittelbar mit dem adamantanartigen Kern zusammen, da $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ mit $Z = 4$ die doppelte Anzahl von Molekülen pro Elementarzelle und eine kleinere Bandlücke im Vergleich zu $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ aufweist.

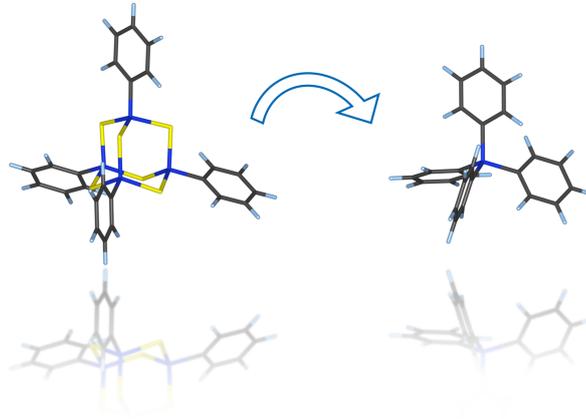


Abbildung 6.1 Vergleich der beiden einzelnen Moleküle $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ (links) und $[(\text{Ph})_4\text{Si}]$ (rechts).

Nach Berücksichtigung dieser beiden Einflüsse kann man in den modifizierten Spektren der THG Gemeinsamkeiten und Unterschiede erkennen:

- Im langwelligen Bereich bis ca. 2 eV haben die Phenylringe und Si–C-Bindungen, die beiden Strukturen gemein sind, dominierenden Einfluss.
- Der unterschiedliche Kern der Moleküle (adamantanartig bzw. Tetrel-Atom) führt zu Unterschieden im (weniger relevanten) höherenergetischen Spektralbereich.

Mit der Berechnung der zwei größten SHG-Komponenten von $[\text{Ph}_4\text{Si}]$ können die Energien identifiziert werden, in denen sich die Komponenten unterscheiden, sodass im Prinzip eine Zuordnung zwischen experimenteller Geometrie und der Kristallstruktur möglich geworden ist. Mit diesen Signaturen wurde der Grundstein dafür gelegt, den Vergleich mit experimentellen Messungen der Spektren durchzuführen und so das Verständnis der nichtlinearen Optik der Molekülkristalle weiter voranzutreiben.

Die $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ -Kristalle stellen mit 672 Elektronen die bislang größten Systeme dar, für die *ab initio* nichtlineare Spektren veröffentlicht wurden (wobei in [29] ähnlich große Problemstellungen wie in Abschnitt 4.3 behandelt wurden). Damit ist ein wichtiger Fortschritt für die Untersuchung der Nichtlinearitäten in amorphen

Strukturen erreicht worden, da die Multi-Photon-Prozesse für das Verständnis der Weißlichterzeugung amorpher Molekulkristalle [1], aber auch amorpher Kohlenstoff-Strukturen [15], eine vermutlich entscheidende Rolle spielen. Weil die Beschreibung amorpher Strukturen (in periodischen Randbedingungen wie in lokalisierten Basen) einen größeren Rechenaufwand verursacht, ist die Identifikation der für die Spektren relevanten Einflüsse von entscheidender Bedeutung. Als relevanter Einfluss im nichtresonanten Teil der nichtlinearen Spektren wurde in dieser Arbeit die Liganden(-bindungen) herausgearbeitet und damit ein Beitrag zum Stand der Forschung geleistet.

Insgesamt trägt diese Arbeit also auf zwei Ebenen dazu bei, Nichtlinearitäten in amorphen Systemen zu untersuchen: Einerseits werden größere Systeme für die Berechnung nichtlinearer Spektren zugänglich gemacht, andererseits kann die Systemgröße unter Beachtung der genannten Modifikationen reduziert werden. Somit ist bei geringerem Aufwand eine Untersuchung realistischerer Systeme möglich.

Literaturverzeichnis

- [1] N. W. Rosemann, J. P. Eussner, A. Beyer, S. W. Koch, K. Volz, S. Dehnen und S. Chatterjee, A highly efficient directional molecular white-light emitter driven by a continuous-wave laser diode, *Science* **352**, 1301 (2016).
- [2] N. W. Rosemann, J. P. Eußner, E. Dornsiepen, S. Chatterjee und S. Dehnen, Organotetrel Chalcogenide Clusters: Between Strong Second-Harmonic and White-Light Continuum Generation, *Journal of the American Chemical Society* **138**, 16224 (2016).
- [3] F. Träger, *Springer Handbook of Lasers and Optics*, Springer Handbook of Lasers and Optics (Springer New York, 2007).
- [4] T. Udem, R. Holzwarth und T. W. Hänsch, Optical frequency metrology, *Nature* **416**, 233 (2002).
- [5] C. Y. Teisset, N. Ishii, T. Fuji, T. Metzger, S. Köhler, R. Holzwarth, A. Baltuska, A. M. Zheltikov und F. Krausz, Soliton-based pump-seed synchronization for few-cycle OPCPA, *Optics Express* **13**, 6550 (2005).
- [6] K. Zhao, Q. Zhang, M. Chini, Y. Wu, X. Wang und Z. Chang, Tailoring a 67 attosecond pulse through advantageous phase-mismatch, *Optics Letters* **37**, 3891 (2012).
- [7] R. R. Alfano, *The Supercontinuum Laser Source* (Springer New York, 2016).
- [8] A. O. Larin *et al.*, Plasmonic nanosponges filled with silicon for enhanced white light emission, *Nanoscale* **12**, 1013 (2020).
- [9] F. Fan, S. Turkdogan, Z. Liu, D. Shelhammer und C. Z. Ning, A monolithic white laser, *Nature Nanotechnology* **10**, 796 (2015).
- [10] K. V. Rao, K. K. R. Datta, M. Eswaramoorthy und S. J. George, Highly Pure

- Solid-State White-Light Emission from Solution-Processable Soft-Hybrids, *Advanced Materials* **25**, 1713 (2013).
- [11] A. Yangui *et al.*, Optical Investigation of Broadband White-Light Emission in Self-Assembled Organic–Inorganic Perovskite ($C_6H_{11}NH_3$)₂PbBr₄, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 23638 (2015).
- [12] Q.-Y. Yang und J.-M. Lehn, Bright White-Light Emission from a Single Organic Compound in the Solid State, *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 4572 (2014).
- [13] W. Strek, B. Cichy, L. Radosinski, P. Gluchowski, L. Marciniak, M. Lukaszewicz und D. Hreniak, Laser-induced white-light emission from graphene ceramics—opening a band gap in graphene, *Light: Science & Applications* **4**, e237 (2015).
- [14] A. Olejniczak, B. Cichy, L. Radosinski und W. Strek, Light-induced confinement of electrons in stacked distorted graphene layers – a (TD-)DFT study, *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 10395 (2017).
- [15] W. Strek, R. Tomala, M. Lukaszewicz, B. Cichy, Y. Gerasymchuk, P. Gluchowski, L. Marciniak, A. Bednarkiewicz und D. Hreniak, Laser induced white lighting of graphene foam, *Scientific Reports* **7** (2017).
- [16] I. Hartl, X. D. Li, C. Chudoba, R. K. Ghanta, T. H. Ko, J. G. Fujimoto, J. K. Ranka und R. S. Windeler, Ultrahigh-resolution optical coherence tomography using continuum generation in an air–silica microstructure optical fiber, *Opt. Lett.* **26**, 608 (2001).
- [17] K. Q. Kieu, J. Klein, A. Evans, J. K. Barton und N. Peyghambarian, Ultrahigh resolution all-reflective optical coherence tomography system with a compact fiber-based supercontinuum source, *Journal of Biomedical Optics* **16**, 106004 (2011).
- [18] R. Boyd, *Nonlinear optics* (Academic Press, Amsterdam Boston, 2008).
- [19] R. M. Martin, L. Reining und D. M. Ceperley, *Interacting Electrons: Theory and Computational Approaches* (Cambridge University Press, 2016).
- [20] R. Leitsmann, W. G. Schmidt, P. H. Hahn und F. Bechstedt, Second-harmonic polarizability including electron-hole attraction from band-structure theory, *Physical Review B* **71** (2005).

- [21] V. Ziaei und T. Bredow, Two-photon absorption spectrum of liquid water and the effect of nondiagonal self-energy elements in the self-consistent GW approach on the band gap, *Physical Review B* **96** (2017).
- [22] C. Attaccalite und M. Grüning, Nonlinear optics from an ab initio approach by means of the dynamical Berry phase: Application to second- and third-harmonic generation in semiconductors, *Physical Review B* **88**, 235113 (2013).
- [23] E. Luppi und V. Véniard, A review of recent theoretical studies in nonlinear crystals: towards the design of new materials, *Semiconductor Science and Technology* **31**, 123002 (2016).
- [24] M. Grüning und C. Attaccalite, Second harmonic generation in h-BN and MoS₂ monolayers: Role of electron-hole interaction, *Physical Review B* **89** (2014).
- [25] C. Attaccalite, A. Nguer, E. Cannuccia und M. Grüning, Strong second harmonic generation in SiC, ZnO, GaN two-dimensional hexagonal crystals from first-principles many-body calculations, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 9533 (2015).
- [26] C. Attaccalite, M. Palumbo, E. Cannuccia und M. Grüning, Second-harmonic generation in single-layer monochalcogenides: A response from first-principles real-time simulations, *Physical Review Materials* **3** (2019).
- [27] H. Mishra und S. Bhattacharya, Exciton-driven giant nonlinear overtone signals from buckled hexagonal monolayer GaAs, *Physical Review B* **101** (2020).
- [28] C. Attaccalite, M. Grüning, H. Amara, S. Latil und F. Ducastelle, Two-photon absorption in two-dimensional materials: The case of hexagonal boron nitride, *Physical Review B* **98** (2018).
- [29] C. Attaccalite, E. Cannuccia und M. Grüning, Excitonic effects in third-harmonic generation: The case of carbon nanotubes and nanoribbons, *Physical Review B* **95** (2017).
- [30] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik Band 1 : Grundlagen: Phononen und Elektronen in Kristallen*, 4. Auflage 2016 (Springer Berlin Heidelberg, 2016).
- [31] P. Hohenberg und W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review* **136**, B864 (1964).

- [32] W. Kohn, *Electronic structure of matter - wave functions and density functionals - Nobel Lecture*, Nobel Lectures **71**, 213 (1999).
- [33] M. Levy, J. P. Perdew und V. Sahni, *Exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system*, Phys. Rev. A **30**, 2745 (1984).
- [34] R. M. Martin, *Polarization, localization, and berry's phases*, in *Electronic Structure*, Seiten 434–449, Cambridge University Press, 2004.
- [35] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias und J. D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Reviews of Modern Physics **64**, 1045 (1992), (No. 4).
- [36] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, 3. Auflage (Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg, 2008).
- [37] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 5. Auflage (Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg, 2010).
- [38] R. Gross und A. Marx, *Festkörperphysik*, 2. Auflage (de Gruyter, Berlin/Boston, 2014).
- [39] A. C. Gross, *Theoretical surface science* (Springer-Verlag GmbH, 2009).
- [40] J. P. Perdew und Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [41] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters **77**, 3865 (1996).
- [42] E. H. Lieb und S. Oxford, *Improved lower bound on the indirect Coulomb energy*, International Journal of Quantum Chemistry **19**, 427 (1981).
- [43] G. K.-L. Chan und N. C. Handy, *Optimized Lieb-Oxford bound for the exchange-correlation energy*, Physical Review A **59**, 3075 (1999).
- [44] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz und R. Laskowski, *Insight into the performance of GGA functionals for solid-state calculations*, Physical Review B **80**, 1 (2009).

- [45] J. Perdew, A. Ruzsinszky, G. Csonka, O. Vydrov, G. Scuseria, L. Constantin, X. Zhou und K. Burke, Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, *Physical Review Letters* **100**, 136406 (2008).
- [46] K. Berland, V. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard und B. Lundqvist, van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method, *Reports on Progress in Physics* **78**, 66501 (2015).
- [47] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787 (2006).
- [48] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *Journal of Chemical Physics* **132**, 154104 (2010).
- [49] C. Friedrich und A. Schindlmayr, Many-body perturbation theory: The GW approximation, in *Computational nanoscience: do it yourself!*, edited by J. Groendorst, S. Blügel und D. Marx, , NIC series Vol. 31, Seiten 335–355, Forschungszentrum Jülich, Germany, 2006, Winter school lecture notes, ISBN 3000173501.
- [50] F. Bechstedt, *Many-Body Approach to Electronic Excitations*, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 181 (Springer Berlin Heidelberg, 2015).
- [51] J. Heyd, G. E. Scuseria und M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8207 (2003).
- [52] J. Heyd, G. E. Scuseria und M. Ernzerhof, Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [*J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003)], *The Journal of Chemical Physics* **124**, 219906 (2006).
- [53] L. Hedin, New Method for Calculating the One-Particle Green’s Function with Application to the Electron-Gas Problem, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- [54] M. Grumet, P. Liu, M. Kaltak, J. Klimeš und G. Kresse, Beyond the quasiparticle approximation: Fully self-consistent GW calculations, *Physical Review B* **98** (2018).
- [55] A. Grüneis, G. Kresse, Y. Hinuma und F. Oba, Ionization Potentials of Solids: The Importance of Vertex Corrections, *Physical Review Letters* **112** (2014).

- [56] A. L. Kutepov, Self-consistent solution of Hedin's equations: Semiconductors and insulators, *Physical Review B* **95** (2017).
- [57] M. Landmann, Fingerprints of order and disorder: the electronic structure and optical response of crystalline and amorphous materials, Dissertation, Universität Paderborn, 2020, Tag der Verteidigung: 24.06.2020, Gutachter: Lindner, Jörg; Schmidt, W. Gero; Kühne, Thomas; Reichelt, Matthias.
- [58] R. M. Martin, L. Reining und D. M. Ceperley, *Interacting Electrons* (Cambridge University Press, 2016).
- [59] P. Duffy, D. P. Chong, M. E. Casida und D. R. Salahub, Assessment of Kohn-Sham density-functional orbitals as approximate Dyson orbitals for the calculation of electron-momentum-spectroscopy scattering cross sections, *Physical Review A* **50**, 4707 (1994).
- [60] A. Riefer, S. Sanna, A. V. Gavrilenko und W. G. Schmidt, Linear and nonlinear optical response of LiNbO_3 calculated from first principles, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **59**, 1929 (2012).
- [61] A. Riefer, S. Sanna, A. Schindlmayr und W. G. Schmidt, Optical response of stoichiometric and congruent lithium niobate from first-principles calculations, *Physical Review B* **87** (2013).
- [62] F. Schmidt, A. Riefer, W. G. Schmidt, A. Schindlmayr, M. Imlau, F. Dobener, N. Mengel, S. Chatterjee und S. Sanna, Quasiparticle and excitonic effects in the optical response of KNbO_3 , *Physical Review Materials* **3** (2019).
- [63] R. D. King-Smith und D. Vanderbilt, Theory of polarization of crystalline solids, *Physical Review B* **47**, 1651 (1993).
- [64] D. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics* (Pearson Education Limited, Upper Saddle River, NJ, 2013).
- [65] R. Resta und D. Vanderbilt, Theory of polarization: A modern approach, *Topics in Applied Physics* **105**, 31 (2007).
- [66] R. Resta, Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach, *Reviews of Modern Physics* **66**, 899 (1994).

-
- [67] I. Souza, J. Íñiguez und D. Vanderbilt, Dynamics of Berry-phase polarization in time-dependent electric fields, *Physical Review B* **69** (2004).
- [68] D. A. Cleary, J. N. Lalena und O. B. M. H. Duparc, *Principles of Inorganic Materials Design* (John Wiley & Sons, 2020).
- [69] F. Johann und E. Soergel, Quantitative measurement of the surface charge density, *Applied Physics Letters* **95**, 232906 (2009).
- [70] S. Sanna und W. G. Schmidt, Lithium niobate X -cut, y -cut, and Z -cut surfaces from ab initio theory, *Physical Review B* **81**, 214116 (2010).
- [71] A. Riefer, M. Friedrich, S. Sanna, U. Gerstmann, A. Schindlmayr und W. G. Schmidt, LiNbO₃ electronic structure: Many-body interactions, spin-orbit coupling, and thermal effects, *Phys. Rev. B* **93**, 075205 (2016).
- [72] G. Kresse und J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B* **54**, 11169 (1996).
- [73] G. Kresse und J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science* **6**, 15 (1996).
- [74] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B* **50**, 17953 (1994).
- [75] H. J. Monkhorst und J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [76] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller und F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, *Physical Review B* **73**, 045112 (2006).
- [77] W. G. Schmidt, M. Albrecht, S. Wippermann, S. Blankenburg, E. Rauls, F. Fuchs, C. Rödl, J. Furthmüller und A. Hermann, LiNbO₃ ground- and excited-state properties from first-principles calculations, *Physical Review B* **77** (2008).
- [78] W. Setyawan und S. Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools, *Computational Materials Science* **49**, 299 (2010).

- [79] P. Giannozzi *et al.*, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [80] P. Giannozzi *et al.*, Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 465901 (2017).
- [81] D. R. Hamann, Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials, *Physical Review B* **88**, 085117 (2013).
- [82] M. Schlipf und F. Gygi, Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials, *Computer Physics Communications* **196**, 36 (2015).
- [83] A. Riefer, Ab-initio Untersuchung der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften von organischen Materialien und Ferroelektrika, Dissertation, Universität Paderborn, 2014, Tag der Verteidigung: 26.11.2014, Gutachter: Silberhorn, Christine Ella; Schmidt, W. Gero; Schindlmayr, Arno; Greulich-Weber, Siegmund.
- [84] E. Luppi, H. Hübener und V. Vénier, Communications: Ab initio second-order nonlinear optics in solids, *The Journal of Chemical Physics* **132**, 241104 (2010).
- [85] G. E. Francois, cw Measurement of the Optical Nonlinearity of Ammonium Dihydrogen Phosphate, *Physical Review* **143**, 597 (1966).
- [86] J. Jerphagnon und S. K. Kurtz, Optical Nonlinear Susceptibilities: Accurate Relative Values for Quartz, Ammonium Dihydrogen Phosphate, and Potassium Dihydrogen Phosphate, *Physical Review B* **1**, 1739 (1970).
- [87] S. Sanna, A. Riefer, S. Neufeld, W. G. Schmidt, G. Berth, M. Rüsing, A. Widhalm und A. Zrenner, Vibrational Fingerprints of LiNbO₃-LiTaO₃ Mixed Crystals, *Ferroelectrics* **447**, 63 (2013).
- [88] J. Saarinen, Sum rules for arbitrary-order harmonic generation susceptibilities, *The European Physical Journal B - Condensed Matter* **30**, 551 (2002).
- [89] S. R. Panday und B. M. Fregoso, Strong second harmonic generation in two-dimensional ferroelectric IV-monochalcogenides, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 43LT01 (2017).

- [90] K. Hanau *et al.*, Towards Understanding the Reactivity and Optical Properties of Organosilicon Sulfide Clusters, *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 1176 (2021), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.202011370>.
- [91] M. Preuss, W. G. Schmidt, K. Seino, J. Furthmüller und F. Bechstedt, Ground- and excited-state properties of DNA base molecules from plane-wave calculations using ultrasoft pseudopotentials, *Journal of Computational Chemistry* **25**, 112 (2004), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.10372>.
- [92] D. Goldberg, What Every Computer Scientist Should Know about Floating-Point Arithmetic, *ACM Comput. Surv.* **23**, 5–48 (1991).
- [93] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling und B. Flannery, *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, 2007).
- [94] K. Claborn, B. Kahr und W. Kaminsky, Calculations of optical properties of the tetraphenyl-X family of isomorphous crystals (X = C, Si, Ge, Sn, Pb), *CrystEngComm* **4**, 252 (2002).
- [95] S. Wang, W. J. Oldham, R. A. Hudack und G. C. Bazan, Synthesis, Morphology, and Optical Properties of Tetrahedral Oligo(phenylenevinylene) Materials, *Journal of the American Chemical Society* **122**, 5695 (2000).
- [96] D. Sangalli *et al.*, Many-body perturbation theory calculations using the yambo code, *Journal of Physics: Condensed Matter* **31**, 325902 (2019).

Publikationen des Autors

HANAU, Katharina; SCHWAN, Sebastian; SCHÄFER, Moritz R.; MÜLLER, Marius J.; DUES, Christof; RINN, Niklas; SANNA, Simone; CHATTERJEE, Sangam; MOLLENHAUER, Doreen ; DEHNEN, Stefanie: Towards Understanding the Reactivity and Optical Properties of Organosilicon Sulfide Clusters. In: *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021), S. 1176–1186.

<https://doi.org/10.1002/anie.202011370>

MAMIYEV, Zamin; SANNA, Simone; ZIESE, Ferdinand; DUES, Christof; TEGENKAMP, Christoph; PFNÜR, Herbert: Plasmon Localization by H-Induced Band Switching. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2019), S. 958–967.

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10688>

DORNSIEPEN, Eike; DOBENER, Florian; MENGEL, Nils; LENCHUK, Olena; DUES, Christof; SANNA, Simone; MOLLENHAUER, Doreen; CHATTERJEE, Sangam; DEHNEN, Stefanie: White-Light Generation Upon In-Situ Amorphization of Single Crystals of

$[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{AuSn}](\text{PhSn})_3\text{S}_6$ and $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{AgSn}](\text{PhSn})_3\text{S}_6$. In: *Advanced Optical Materials* 7 (2019), S. 1801793.

<https://doi.org/10.1002/adom.201801793>

DUES, Christof; SCHMIDT, Wolf G.; SANNA, Simone: Water Splitting Reaction at Polar Lithium Niobate Surfaces. In: *ACS Omega* 4 (2019), S. 3850–3859.
<https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.8b03271>

TIMMER, Frederik; OELKE, Robert; DUES, Christof; SANNA, Simone; SCHMIDT, Wolf G.; FRANZ, Martin; APPELFELLER, Stephan; DÄHNE, Mario; WOLLSCHLÄGER, Joachim: Strain-induced quasi-one-dimensional rare-earth silicide structures on Si(111). In: *Physical Review B* 94 (2016), S. 205431.
<https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.205431>

SANNA, Simone; DUES, Christof; SCHMIDT, Wolf G.; TIMMER, Frederik; WOLLSCHLÄGER, Joachim; FRANZ, Martin; APPELFELLER, Stephan ; DÄHNE, Mario: Rare-earth silicide thin films on the Si(111) surface. In: *Physical Review B* 93 (2016), S. 195407.
<https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.195407>

SANNA, Simone; DUES, Christof; SCHMIDT, Wolf G.: Modeling atomic force microscopy at LiNbO₃ surfaces from first-principles. In: *Computational Materials Science* 103 (2015), S. 145–150.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.03.025>

Danksagung

Ich habe mein Studium der Physik an der Universität Paderborn genießen dürfen. Den Fokus auf die Festkörpertheorie konnte ich schätzen lernen, weil die AG Schmidt mir viele Chancen ermöglichte und mich mit dem breiten Feld etwas vertraut gemacht hat, mich vor allem aber früh mit allen Aspekten des wissenschaftlichen Arbeitens in Kontakt gebracht hat. Dort wurde ich in einer entscheidenden Phase meines Studiums in vielfältiger Hinsicht gefördert, wobei auch die Teamentwicklung nicht zu kurz kam. Besonderer Dank an Sergej, Christian, Uwe und Gero für die wunderbare Zeit!

Dann möchte ich in besonderem Maße der ganzen AG Sanna danken, allen voran Kris und Simone, die ich schon früh in der Paderborner Zeit kennengelernt habe, aber mich in Gießen auf vielfältige Art und Weise unterstützt haben und ein fantastisches Arbeitsklima geprägt haben. Als Prof. Sanna seinen Ruf an der JLU Gießen angenommen hat, hat sich für mich eine tolle und einzigartige Möglichkeit ergeben, den Aufbau seiner Arbeitsgruppe mitzugestalten, organisatorische Fähigkeiten zu verbessern, unkonventionelle Wege zu gehen um mit begrenzten Mitteln viel zu erreichen und in einer Umgebung zu arbeiten, in der viele Abläufe und Selbstverständlichkeiten zunächst erarbeitet werden müssen. In letzterer Angelegenheit ist selbstverständlich auch die AG Heiliger zu nennen, die uns mit Rat und Tat (wenn es mal brannte) zur Seite stand und uns herzlich in Gießen empfangen hat. Viele Doktoranden wissen die Zeit während der Promotion zu schätzen, daher empfinde ich tiefe Dankbarkeit, dass ich diese besonderen Möglichkeiten nutzen durfte und mich besonders auch über das Fachliche hinaus auf meine Kollegen verlassen konnte.

Weiterhin möchte Claudio Attacalite dafür danken, dass er mich in die Grundlagen von *Yambo* eingearbeitet hat, was die Basis eines großen Teils dieser Arbeit geschaffen hat, und Simone Sanna dafür, dass er Claudios Aufenthalt in Gießen und diese Kooperation möglich gemacht hat. Der Aufenthalt wurde durch die FOR 2824 unterstützt, und ich freue mich auf die weitere Zusammenarbeit mit den Doktoranden und PIs der Forschergruppe, um den optischen Mechanismen der Weißlichterzeugung der Organotetrelchalcogenide weiter auf den Grund zu gehen. Dankeschön für

die zahlreichen Interessanten Diskussionen.

Und natürlich wäre mein Werdegang nicht ohne das Verständnis meines gesamten privaten Umfeldes möglich gewesen. Ich danke meinen alten und ältestesten Freunden Julian und Leo, meiner Familie, besonders meinen Eltern und ganz besonders meiner Verlobten Jana dafür, dass sie immer mit positiver Resonanz und als stetiger Rückhalt auf meine Vorhaben reagiert haben und es mir nie übel genommen haben, wenn ich nicht genug Zeit für Sie erübrigen konnte.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Thesis selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Thesis angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Thesis erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus- Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten. Gemäß § 25 Abs. 6 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge dulde ich eine Überprüfung der Thesis mittels Anti-Plagiatssoftware.

Gießen, 09. Februar 2021

Christof Dues