

# DICHTEFUNKTIONALTHEORIE MIT ELEKTROMAGNETISCHEN EFFEKTEN UND IHRE ANWENDUNG

Von  
Frederik Heber

Aus  
Freiburg im Breisgau

Diplomarbeit in Physik

Angefertigt im  
Institut für Numerische Simulation

Vorgelegt der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität  
Bonn

November 2006



Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

(Frederik Heber)

Referent: PROFESSOR DR. MICHAEL GRIEBEL  
Koreferent: PROFESSOR DR. JOHANN KROHA

## Inhaltsverzeichnis

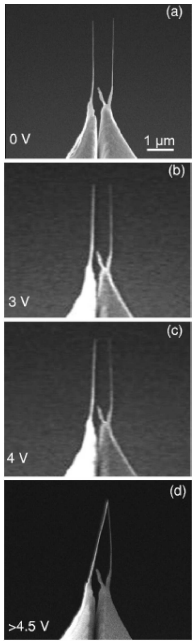
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>12</b>
2.1	Grundlagen . . . . .	12
2.1.1	Quantenmechanik . . . . .	12
2.1.2	Zweite Quantisierung . . . . .	16
2.1.3	Elektromagnetismus . . . . .	17
2.1.4	Hamiltonian eines Festkörpers . . . . .	19
2.1.5	Fluch der Dimension und der Skala . . . . .	20
2.1.6	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	21
2.1.7	Andere Näherungsideen . . . . .	21
2.2	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	27
2.2.1	Hohenberg-Kohn-Theoreme . . . . .	28
2.2.2	Variationsprinzip . . . . .	30
2.2.3	Kohn-Sham-Eigenwertgleichungen . . . . .	31
2.2.4	Austausch- und Korrelationsfunktional . . . . .	33
2.2.5	Basis . . . . .	39
2.2.6	Zusammenfassung der gemachten Näherungen . . . . .	48
2.2.7	Zusammenfassung der Formeln . . . . .	48
2.3	Anwendungen der Dichtefunktionaltheorie . . . . .	52
2.3.1	Leitereigenschaft . . . . .	52
2.3.2	Dichtefunktionalstörtheorie . . . . .	55
2.3.3	Homogenes Magnetfeld unter periodischen Randbedingungen	61
2.3.4	Kernresonanz-Spektroskopie . . . . .	65
<b>3</b>	<b>Implementierung</b>	<b>74</b>
3.1	Numerik und allgemeine Verfahren . . . . .	74
3.1.1	Diskretisierung . . . . .	77
3.1.2	Multi-Level-Struktur und Gitterpartitionierung . . . . .	77
3.1.3	Wellenfunktionen und Dichte . . . . .	79
3.1.4	Integration auf dem Gitter . . . . .	83
3.1.5	Fouriertransformationen . . . . .	84
3.1.6	Minimierungstechniken . . . . .	86
3.1.7	Verfahren zur Liniensuche . . . . .	88
3.2	Numerische DFT . . . . .	91
3.3	Numerische Anwendungen der DFT . . . . .	92
3.3.1	Bandlückenbestimmung . . . . .	92
3.3.2	Stromdichteberechnung . . . . .	92
3.3.3	Wannierfunktionsalgorithmus . . . . .	95
3.3.4	Parallele Jacobi-Diagonalisierung . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>102</b>
4.1	Validierung . . . . .	102
4.1.1	Wasserstoffmolekül . . . . .	102
4.1.2	Einfache Kohlenwasserstoffe . . . . .	103

---

4.1.3	Fehlerabschätzung . . . . .	113
4.1.4	Numerische Ergebnisse und Schlussfolgerungen . . . . .	115
4.1.5	Stromdichten . . . . .	117
4.2	Rechenzeitanalyse . . . . .	120
4.3	Halbleiter . . . . .	127
4.4	Acetanilid . . . . .	128
4.5	Nanoröhren . . . . .	129
<b>5</b>	<b>Schlussbemerkungen</b>	<b>135</b>
5.1	Zusammenfassung . . . . .	135
5.2	Ausblick . . . . .	136
5.3	Danksagung . . . . .	137
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>139</b>
A.1	Minimierung eines Erwartungswertes . . . . .	139
A.2	Grundzustandsenergie . . . . .	140
A.3	Spindichtefunktional . . . . .	143
A.4	Bandlücke . . . . .	146
A.5	Stromdichtetensor . . . . .	147
A.6	Imaginäre Wellenfunktionen . . . . .	148
<b>B</b>	<b>Experimentelle Geometrien</b>	<b>149</b>
	<b>Literatur</b>	<b>150</b>

## 1 Einleitung

Mitte der Achtziger Jahre[1] des letzten Jahrhunderts ist wiederentdeckt [2] worden, dass Kohlenstoff in noch viel komplexeren Konfigurationen vorkommt als den bekannten Graphit und Diamant. Vorhergesagt als „dreidimensionale Aromate“ in Erweiterung der zweidimensionalen Struktur von Benzol fanden Kroto [3] und Kollegen 1985 das  $C_{60}$ -Molekül, welches sie nach Buckminster Fullers Kuppelbauten *Fullerene* nannten. Eine weitere Art dieser Konfigurationen entdeckte Iijima [4] 1991 in Form von ein- oder mehrlagigen, aufgerollten Graphitplatten. Diese „Nanoröhren“<sup>1</sup> — Nanometer dick, aber bis zu Millimeter lang — zeigen nicht nur die gleiche, herrlich symmetrische Ästhetik der Kohlenstoffbälle, sondern darüber hinaus äußerst viel versprechende Eigenschaften (Popov [5] liefert eine ausführliche Übersicht): Sie sind sehr stabil[6], haben abhängig von ihrer Windungscharakteristik sowohl Leiter- als auch Halbleitereigenschaften[7] und scheinen einzig durch die Grenzen der menschlichen Fantasie in ihren zukünftigen Einsatzmöglichkeiten beschränkt. Baughman et al [8] geben einen knappen und umfassenden Stand der Herstellung und möglicher Anwendungen: So könnten beispielsweise Feldemitter [9], nanometergroße Transistoren [10], flache Displays [11], chemische Katalysatoren, Wasserstoffspeicherbausteine zukünftiger Fahrzeuge [12, 13, 14] oder auch winzige Pinzetten mit ihnen gefertigt werden. Im Bild am Rand aus [15] wurden durch Anlegen einer äußeren Spannung zwei Nanoröhren zu einer Zangenbewegung gebracht. Auch für die Theorie bieten Nanoröhren eine große Spielwiese: Leitfähigkeiten entsprechen den Vorhersagen des Tunnelns in einer Luttinger Flüssigkeit [16]. Wellenvektoren sind in Richtung der Symmetrieachse kontinuierlich, orthogonal dazu aber diskretisiert. Die Auswirkungen der geometrischen Struktur auf die Eigenschaften eines Körpers werden hier besonders deutlich [17].



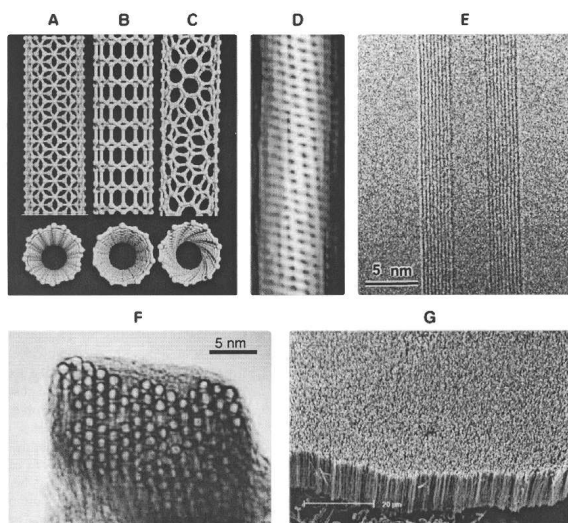
Nanoröhren bilden dabei einen scheinbar neuen Teil des Spektrums der Naturwissenschaften. Die Nanowissenschaft will über chemische, physikalische oder mechanische Verfahren Strukturen im Nanometerbereich kontrollieren. Allgemein stellen nanometergroße Teilchen die Welt auf den Kopf: Quantenpunkte liefern diskrete Energiezustände für Laser [18], neue Arten von Solarzellen — so genannte Grätzelzellen [19] — lassen sich vielleicht bald wie Farbe aufbringen, durch Magnetfelder in Vibrationsmoden angeregte Nanoteilchen im Menschen können helfen, Tumorzellen zu bekämpfen [20].

Nanoröhren sind aber unter diesen ein besonders artenreicher Zoo. Man unterscheidet „zigzag“, „armchair“ und gemischte Typen, je nach Windung der Röhre, siehe Abb. 1. Gerade dadurch bieten sie so ein reiches Spektrum an Eigenschaften. Zusätzlich lassen sie sich funktionalisieren, beispielsweise durch Einbringen von Sauerstoffatomen [21]. Defekte haben gleichermaßen großen Einfluss auf ihre Eigenschaften [22]. Um sie für zukünftige Anwendungen nutzbar zu machen, müssen sie zunächst möglichst umfassend klassifiziert, d. h. ihre physikalischen Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Leitereigenschaft, Suszeptibilität oder Stärke der chemischen Bindungen systematisch erfasst werden. Aber aufgrund ihrer Größe lassen sich diese nicht mit normalen Messmethoden erhalten, auch wenn sich viele Prinzipien aus der makroskopischen Mechanik als alte Ideen in neuen Gewändern in der Nanowelt wiederfinden.

<sup>1</sup>engl. nanotube

Feynmans winzige Hände, die wiederum noch winzigere Hände steuern, die er 1959 in einer wegweisenden Rede [23] als phantastische Idee beschrieb, sind bisher nur in anfänglichen Formen als Rastertunnel- [24] und Rasterkraftmikroskope [25] Wahrheit geworden, auch wenn sich mit ihnen gar Kräfte auf Nanopartikel auswirken, sogar einzelne Atome positionieren [26] lassen. So konnten bisher aus Schlussfolgerungen aus Wärmeschwingungen [27] und durch Verbiegung von Nanoröhren unter Atomic Force Microscopy [28] nur Abschätzungen um 1 TPa für das Elastizitätsmodul einer ein-wandigen Nanoröhre (SWNT)<sup>2</sup> geliefert werden.

Es haben sich vielfältige Herstellungsverfahren entwickelt, von denen die folgenden drei die wichtigsten sind: Herstellung mittels einer Bogenentladung zwischen einer Kohlenstoffkathode und -anode nach Iijima und Ebbesen [4, 29, 30], durch Abtragung bzw. Vaporisierung von Graphitstäben durch Laser unter kleinen Mengen von Nickel und Kobalt nach Smalley [31] und katalytisches Wachsen unter Nanoteilchen aus Eisen, Nickel oder Kobalt nach Yacaman [32].



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des „armchair“ (A), „zig-zag“ (B) und „chiral“ (C) Nanoröhrentyps. (D) „Tunneling Electron Microscope“-Aufnahme der Spiralstruktur einer 1.3 nm-dicken Nanoröhre. (E) TEM-Aufnahme eines MWNTs, aus neun ineinander verschachtelten SWNTs bestehend. (F) Laterale Ansicht eines Bündels von 1.4 nm-dicken SWNTs. (G) „Scanning Electron Microscope“-Aufnahme eines gezüchteten Nanoröhrenwaldes. (entnommen [8])

Diese massenweise hergestellten Nanoröhren sind jedoch keineswegs geordnet und von nur einer Variante. Typischerweise bestehen 60% der produzierten Kohlenstoffformen nicht aus den gewünschten Nanoröhren [8]. Durch verschiedene weitere Verfahren müssen diese erst von Defektstellen durch Säurebehandlung gereinigt oder halbleitende von metallischen durch elektrisches Heizen getrennt werden. Diese Techniken verkürzen wiederum deren Längen und verschlechtern die Symmetrie.

Nanopartikel bestehen im Allgemeinen aus hunderten bis tausenden von Atomen. Aber es stehen uns effiziente numerische Techniken und heutzutage sehr leistungsfähige Computerarchitekturen zur Verfügung. Sollte der Aufbau und die zeitlich begrenzte Durchführung einer solchen Simulation gelingen, so stünde dem systematischen Durchprobieren von Konfigurationen nichts mehr im Wege. Es ließen sich so sogar völlig neue Konfigurationen testen, die in der Natur nicht so einfach durch Bogenentladung, katalytisches Wachsen oder Laserabtragung herzustellen sind. Die Idee ist also schlicht und ergreifend, den Ansatz von „Deep Blue“ [33] zu übernehmen, der es durch

<sup>2</sup>engl. Single-Walled Nanotube im Gegensatz zu mehr-wandigen Nanoröhren, engl. Multi-Walled Nanotube (MWNT)

das stupide Durchrechnen von Konfigurationen auf einem begrenzten Schachfeld vermochte, den 1996 amtierenden menschlichen Schachweltmeister Gary Kasparov zu schlagen. Der bisherige Mechanismus im Design neuer Nanostoffe ist immer noch aus einer kleinen Bibliothek verschiedene Stoffe vergleichbarer Eigenschaft herauszusuchen und durch die Zusammensetzung dieser im Sol-Gel-Prozess den neuen Stoff hinsichtlich der gewünschten Eigenschaften zu optimieren. „Selten wird am Computer die Substanz in einer Simulation durchgerechnet.“ [34]

Als Modellapproximation der zu lösenden Schrödingergleichung hat sich die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) für solche großen Systeme immer mehr durchgesetzt. Basierend auf den Theoremen von Hohenberg und Kohn hängen alle physikalischen Größen eines Systems einzig von der Elektronendichte ab. Dadurch dass die Vielteilchenwellenfunktion nicht explizit bekannt sein muss, vereinfacht sich der Rechenaufwand erheblich. Obwohl die DFT eigentlich eine exakte Theorie ist, lassen sich ihre Gleichungen dennoch nicht exakt lösen, da bis heute keine analytischen Ausdrücke für Funktionale der kinetischen und der Austausch- und Korrelationsenergie bekannt sind. Es müssen also Näherungen für diese Funktionale verwendet werden.

Hand in Hand mit der DFT geht ihre Darstellung nach Kohn und Sham, die es erlaubt, die Elektronendichte durch das Lösen eines Systems unabhängiger, nicht-wechselwirkender Teilchen zu erhalten. Das Potential, in dem sich die Teilchen befinden, wird dabei durch ihre eigene Dichte und durch die Atomkerne bestimmt. Die Lösung der *Kohn-Sham-Gleichungen* erfolgt deshalb über ein iteratives Verfahren in selbstkonsistenter Weise.

Gestattet die Kohn-Sham-Darstellung die exakte Angabe des kinetischen Funktionals, so ist das Austausch-Korrelations-Funktional immer noch ein sehr aktives Forschungsfeld. Kohn und Sham lieferten die erste Approximation, die *lokale Dicht Näherung* (LDA), welche die Austausch-Korrelation durch die eines homogenen Elektronengases ersetzt. Diese Näherung hat vorallem Schwierigkeiten im Außenbereich von Wellenfunktionen, dort wo sich Orbitale überlappen, weswegen sie Bindungsenergien allgemein überschätzt. Verbesserte Verfahren versuchen zusätzlich höhere Terme der Gradientenentwicklung des Funktionals mitzunehmen, welche Hohenberg und Kohn vorschlugen. Sie heißen *Allgemeine Gradientenverfahren* (GGA).

Die NMR-Spektroskopie<sup>3</sup> wurde in den fünfziger Jahren von zwei unabhängigen Gruppen entdeckt und hat sich sehr schnell zu einer äußerst nützlichen Analysemethode in der Chemie entwickelt.

Die chemische Abschirmung von Kernen ergibt sich aus der Wechselwirkung der Elektronenhülle mit einem externen Magnetfeld. Dieses Feld induziert Ringströme, welche stark von der elektronischen Struktur abhängen. Diese Ströme erzeugen wiederum eigene Magnetfelder, welche dem externen Feld überlagert sind und das Gesamtfeld somit lokal verändern. Besitzt ein Kern ein nicht-verschwindendes magnetisches Moment, kann sich dieses im lokalen Feld ausrichten. Durch die mögliche Ausrichtung parallel oder anti-parallel spalten sich die Energieniveaus des Kerns proportional zur Feldstärke auf. Diese Aufspaltung entspricht einem bestimmten Energieunterschied, der sich in  $h\nu$  mit einer Frequenz  $\nu$  ausdrücken lässt. Durch ein Radio-

---

<sup>3</sup>Kernspinresonanz, engl. nuclear magnetic resonance



feld dieser Frequenz  $\nu$  können Übergänge zwischen den beiden Niveaus angeregt werden. Diese Absorption der Feldenergie bildet einen Resonanzpeak in einem Frequenz-Intensitäts-Diagramm, und deren Gesamtheit das Resonanzspektrum eines gemessenen Moleküls. Da diese Aufspaltung von der lokalen Feldstärke am Kern abhängt, ergeben sich aber pro Kern unterschiedliche Resonanzfrequenzen abhängig von der lokalen Elektronendichte, also abhängig von der chemischen Bindung. Diese bezüglich einer Referenz verschobenen Resonanzlinien im Spektrum ergeben die *chemische Verschiebung* und lassen genaue Rückschlüsse auf die chemische Struktur zu. Dieses Resonanzspektrum zu berechnen und damit ein mögliches Verständnis des komplexen Zusammenwirkens verschiedenster Bindungen in großen Molekülen zu fördern, ist ein Sinn unserer numerischen Simulation. Sie kann ein erster Schritt auf dem Weg sein, in Umkehrung der heutigen Praxis, aus gemessenen Resonanzspektren allein die Struktur zu berechnen. Dann wäre sie die vollendete Erweiterung eines herausragenden analytischen Werkzeugs zum Verständnis chemischer Bindungsstrukturen.

Zur Berechnung der magnetischen Suszeptibilität und des chemischen Abschirmtensor im Rahmen der *Kernspinresonanz* (NMR) benötigen wir die induzierte Stromdichte, die aus dem externen Magnetfeld resultiert. Diese lässt sich mittels einer Analogie zur stationären Rayleigh-Schrödinger-Störtheorie angewandt auf die oben beschriebene DFT erhalten. Wir werden in erster Ordnung gestörte Wellenfunktionen bestimmen, deren Energiefunktional von den ungestörten abhängt. Zur effizienteren Berechnung wird die Störung in sechs Komponenten unterteilt, damit die so gestörten Wellenfunktionen unabhängig vom Auswertungsort der Stromdichte berechnet werden können. Diese Stromdichte entspricht dann der linearen Antwort der ungestörten Grundzustandsladungsdichte auf das externe magnetische Feld, welches sich auch als Wirbelfeld eines Vektorpotentials schreiben lässt. Entscheidend ist unter dem Gesichtspunkt einer numerischen Lösung die Eichung dieses Vektorpotentials. Analytisch ist die resultierende Stromdichte eichinvariant, numerisch ist diese Invarianz aber aufgrund des Problems der Auslöschung bezüglich des dia- und des paramagnetischen Terms nicht mehr gegeben. Wir werden die „*continuous set of gauge transformations* (CSGT)“-Methode verwenden. Sie ermöglicht eine näherungsweise exakte Berechnung der Stromdichte über das ganze Molekül und somit auch eine visuelle Interpretation der induzierten, dauerhaften Ströme.

Aufgrund der notwendigen Diskretisierung auf einem Gitter setzen wir periodische Randbedingungen an und benutzen eine endliche Anzahl von Ebenen Wellen als Basis des  $L^2$ -Teilraums. Numerisch lassen sich dann über schnelle Fouriertransformationen Ableitungen errechnen und die Energiefunktionale über bekannte, numerisch stabile Techniken wie Konjugierte Gradienten minimieren. Die Nebenbedingung der Orthonormalität wird dabei aus dem Funktional ausgegliedert und durch das Gram-Schmidt-Verfahren sichergestellt. Die Invarianz dieser periodischen Bloch-Funktionen gegenüber unitären Transformationen werden wir durch Minimierung der Varianz der Orbitale zu *Maximal Lokalisierten Wannier-Funktionen* (MLWF) ausnutzen. Diese ist notwendig, um den Ortsoperator im Rahmen der Störung anwenden zu können. Zur Lokalisierung der Wellenfunktionen benötigen wir effektive Diagonalisierungstechniken mehrerer Matrizen gleichzeitig. Wir werden eine abgewandelte

Jacobi-Diagonalisierung nutzen, welche sich leicht auf parallele Rechner erweitern lässt.

Mittels dieses Formalismus und der dargelegten numerischen Techniken wird es uns möglich sein, die magnetische Suszeptibilität und chemische Verschiebung für eine gewählte Nanoröhrenkonfiguration zu bestimmen. Weiterhin können auch Defekte simuliert und ihre Auswirkungen auf diese Größen erfasst werden.

Besonderer Gesichtspunkt ist dabei die Skalierbarkeit. Die Implementation soll vollständig für Parallelrechner mit verteiltem Speicher erfolgen. Wir werden dazu das offene und weit verbreitete „Message Passing Interface“ (MPI) [35] verwenden. Es gibt bereits andere Simulationsprogramme wie CPMD [36, 37], GAUSSIAN [38] oder auch FHIMD [39]. Diese verfügen aber entweder nicht über den oben beschriebenen Funktionsumfang, haben eine andere Basiswahl getroffen oder sind schlicht nur auf begrenzten Architekturen einsatzfähig. Uns schwebt insbesondere der Einsatz auf kostengünstigen Clustern vor, also Rechnern aus mittlerweile äußerst leistungsfähigen Massenmarktkomponenten zusammengebaut und über spezielle schnelle Vernetzung miteinander verschaltet. Dieses verteilte Rechnen muss mit getrennten Speichern erfolgen, sollen große Systeme mit vielen Valenzorbitalen auf möglichst hoch aufgelösten Gittern gerechnet werden.

Wir interessieren uns dafür, unter welchen Gesichtspunkten sich Eigenschaften der Nanoröhren ändern. Wie wirkt sich eine Biegung oder ein Knick auf die Leitereigenschaft aus? Wie eine Verjüngung? Welchen Einfluss haben Defekte im Kohlenstoffgitter? Eine Funktionalisierung durch Sauerstoff kann die Suszeptibilität stark verändern.

Wir können dabei auf die umfangreichen Vorarbeiten von Hamaekers [40] zurückgreifen, der die Minimierung der ungestörten Wellenfunktionen, einschließlich Gram-Schmidt-Orthonormalisierung und Fast Fourier Transformation samt notwendiger Speicherstrukturen auf parallelen Rechnern mit verteiltem Speicher als Band-für-Band-PCG-Verfahren bereits implementierte. Deswegen wollen wir im Folgenden die in dieser Arbeit durchgeführten Erweiterungen noch einmal stichwortartig zusammenfassen:

- Minimierung unbesetzter Zustände im Feld der besetzten
- Diagonalisierung des Kohn-Sham-Hamiltonians zum Erhalt der Eigenwerte zur näherungsweise Ermittlung der Bandlücke/Leitereigenschaft
- Parallele Jacobi-Diagonalisierung
- Transformation der Bloch-Funktionen zu Maximal Lokalisiertem Wannier-Funktionen
- Minimierung von gestörten Zuständen, welche die Auswirkungen des magnetischen Feldes auf das System darstellen
- Stromdichteberechnung und -darstellung aus gestörten Wellenfunktionen
- Berechnung der makroskopischen Suszeptibilität  $\chi$  und des chemischen Abschirmtensors  $\sigma$  aus der Stromdichte

- Validierung und Berechnung anhand des Wasserstoffmoleküls, einfacher Kohlenwasserstoffe, Acetanilid und Nanoröhren

Die Arbeit selbst gliedert sich schließlich in die folgenden vier Kapitel: In Kapitel 2 werden wir die notwendige Theorie behandeln, in Kapitel 3 folgt die Implementation mit Erläuterung der verwendeten Algorithmen. In Kapitel 4 folgen schließlich die ersten Rechnungen und Auswertungen. In Kapitel 5 ziehen wir ein Resumé auf die gefundenen Ergebnisse.

## 2 Theorie

Zunächst werden wir uns mit den Grundlagen in Form der Quantenmechanik und des Elektromagnetismus nach Maxwell beschäftigen. Anschließend wird es um das wichtige Theorem von Hohenberg und Kohn gehen, welches den Beginn der Dichtefunktionaltheorie darstellt, die von Kohn und Sham in eine selbst-konsistent bestimmbare Form gebracht wurde. Schließlich wird die Dichtefunktionaltheorie auf unsere besondere Problemstellung — periodische Randbedingungen, Störtheorie — angewandt werden.

### 2.1 Grundlagen

In dem folgenden Abschnitt wollen wir zunächst die grundlegenden Definitionen aufstellen. Wir werden mit einer kurzen Einleitung zur Entdeckung der Quantenmechanik Anfang des 20. Jahrhunderts beginnen und die entscheidende Schrödingergleichung und ihre Notationen darlegen. Da wir uns auch mit magnetischen Feldern beschäftigen wollen, ist eine kurze Darstellung des Elektromagnetismus ebenfalls vonnöten. Wir hegen jedoch keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit, wollen uns möglichst kurz und knapp fassen und verweisen in den einzelnen Unterkapiteln auf weiterführende Literatur. Dennoch hoffen wir bereits hier deutlich zu machen, dass das Fehlen analytischer Lösungen zu gegenwärtigen Problemen der Physik nicht im Fehlen grundlegender Gleichungssysteme zu suchen ist, sondern vielmehr in der praktischen Lösung dieser. Es ist stets Ziel, zunächst ein möglichst exaktes mathematisches Modell der Wirklichkeit zu entwickeln. Dies muss jedoch anschließend meist durch physikalisch sinnvolle Näherungen soweit vereinfacht werden, dass es entweder direkt analytisch lösbar oder zumindest numerisch traktierbar wird. Deshalb wollen wir, nach Einleitung der Grundlagen, Schritt für Schritt die Näherungen und ihre Ausgangsideen darlegen. Dies wird gleichzeitig der Übergang zum nächsten Kapitel, der Dichtefunktionaltheorie, sein.

#### 2.1.1 Quantenmechanik

In der Einleitung der Quantenmechanik wollen wir uns an [41] halten. Historisch sind es wie immer in der Physik die Fehler und Unzulänglichkeiten der bisherigen Modelle und Theorien, welche den Weg für neue Erkenntnisse und Vorstellungen ebnet. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden diese Unzulänglichkeiten immer vielfältiger. Sie traten in sämtlichen Bereichen auf, jedoch beruhten sie stets auf dem unvollständigen Modell der Elementarteilchen und deren Wechselwirkungen. Struktur und Anregungsspektren der Atomhülle, Eigenschaften von Elementarteilchen wie Spin, Drehimpuls, Masse, Kernanregungsspektren und Wechselwirkungen ließen sich nicht widerspruchsfrei erklären. Diese unvollständige klassische Vorstellung im Gegensatz zum notwendigen Dualismus — der Gleichzeitigkeit von Teilchen- und Wellencharakter — zeigten einige herausragende Experimente sehr deutlich.

Betrachten wir zunächst die Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Wellen. In Einsteins Erklärung der Planckformel, welche die Strahlung eines schwarzen Körpers exakt beschreibt — wie an dem durch den Satelliten COBE gemessenen Mikrowel-

lenhintergrund zu sehen ist<sup>4</sup> — zeigt sich diese Quantisierung. Die schwarzen Wände des Hohlraums können Energie jeweils nur in Vielfachen von  $\hbar\omega$ , also der Frequenz des einfallendes Lichts, absorbieren und emittieren. Der photoelektrische Effekt zeigt noch deutlicher die quantisierte Natur der Strahlung, wenn sie beispielsweise auf eine Metallfolie fällt. Klassisch sollte die Strahlungsenergie  $\frac{1}{8\pi}E^2 + H^2 \approx I$  - proportional zur Intensität  $I$  - über die Zeit in der Lage sein, einen Strom fließen zu lassen. Stattdessen ist wieder die Einheit  $\hbar\omega$  entscheidend, ob ein, wenn auch geringer, Strom fließt. Der Compton-Effekt, welcher beispielsweise im mittelbaren Explosionsradius von Atombomben deutlich wird, wenn harte Gammastrahlung Blitze entstehen lässt, erklärt sich nur, wenn elektromagnetische Strahlung als Teilchen, Photonen genannt, aufgefasst wird, die Stoßprozesse mit Hüllenelektronen durchführen.

Aber Teilchen besitzen wiederum auch Welleneigenschaften. So werden Materiestrahlen beim Durchgang durch einen oder mehrere Spalte gebeugt und zeigen ein Intensitätsmuster, welches typisch wäre für Wellen in einem Hafen, die durch einen engen Spalt in einer Kaimauer treten. De Broglie stellte 1923 eine mutige Hypothese auf, indem er Materieteilchen eine Wellenlänge  $\lambda$  abhängig von ihrem Impuls  $p$  zuordnete:  $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$ . Die experimentelle Bestätigung erfolgte erst fünf Jahre später.

Die Quantisierung des Strahlungsfeldes - jener große und bedeutende Unterschied zum klassischen Elektromagnetismus - wirft jedoch weitere Probleme auf. Es treten überall dort diskrete Zustände auf, wo Quanten absorbiert und emittiert werden, wie in Atomhüllen. Thomsons Atommodell ging von negativ geladenen Teilchen, den Elektronen, wie Thomson sie in seinem Kathodenröhrenversuch genutzt hatte, innerhalb einer positiven Ladungsverteilung aus. Streuexperimente mit Alphateilchen, vollständig ionisierten Heliumatomen, von Geiger und Marsden zeigten 1908 jedoch, dass dieses Modell die auftretende Rückwärtsstreuung und Ablenkung bei großen Winkeln nicht erklären konnte. Rutherfords 1911 vorgestelltes Modell von negativen Elektronen, die einen positiven Kern, der fast die gesamte Masse trägt, eng umkreisen, vermochte dies. Jedoch beinhaltet auch diese Vorstellung Unzulänglichkeiten. Die Elektronen bewegen sich nach ihr auf gekrümmten Bahnen, sollten also nach der elektromagnetischen Vorstellung ständig Strahlung abgeben und müssten nach kürzester Zeit in den Kern stürzen. Bohr stellte 1913 die kühne Quantisierungsbedingung  $\oint pdq = 2\pi\hbar n$  auf. Damit ließen sich erste Atomspektren wie die Balmer-Serie erklären. Besonders der Franck-Hertz' Versuch 1913 — die Stoßionisation von Hüllenelektronen — zeigte die diskrete Natur der Bahnradien. Stern und Gerlach fanden schließlich auch eine quantisierte Teilcheneigenschaften, den Spin. Silberatome werden in einem inhomogenen Magnetfeld in nur zwei diskrete Richtungen abgelenkt. Dennoch fehlte die axiomatische Grundlage für all die Postulate. Sie wurde von Heisenberg und Schrödinger um 1926 unter anderem in Form der Unschärferelation und der nicht-relativistischen Wellenmechanik gegeben, und später von Pauli und Dirac zur relativistischen erweitert. Dies alles zeigt die Bedeutung der Quantenmechanik und auch die vielfältige Bestätigung, die diese neue Vorstellung erhalten hat. Auf ihr aufbauende Theorien wie die Quantenelektrodynamik, die Theorie der schwachen Wechselwirkung und die Quantenchromodynamik versuchen — zum sogenannten Standardmodell verwachsen — die

---

<sup>4</sup>Der Nobelpreis für Physik 2006 ging an die Amerikaner Mather und Smoot, den Erbauern von COBE, für die Messung des Spektrums der Reststrahlung aus der Entkopplung von Photonen und Elektronen zu den Urzeiten des Universums

Kernanregungsspektren, die Massen der Elementarteilchen und ihre Wechselwirkungen in Form von messbaren Wirkungsquerschnitten möglichst exakt vorherzusagen. Aber auch wenn sie erstaunlich präzise Vorhersagen machen können - wie das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons „g-2“ - gibt es immer noch offene Fronten wie die Verbindung mit der Allgemeinen Relativitätstheorie. Im Kleinen spielt die Gravitation keine Rolle. Im Vergleich zu den anderen Kernkräften, welche von der Quantenmechanik und aufbauenden Theorien beschrieben werden, auf großer Skala ist die Gravitation jedoch die einzige dominante. Eine Verbindung versuchen Stringtheorien herzustellen, die von hochdimensionalen Räumen ausgehen, von denen jedoch alle bis auf die vier uns bekannten aufgewickelt sind und so Platz für diskrete Schwingungsmodi bieten, die Anregungen erklären sollen. Dies geht jedoch weit über diese Diplomarbeit hinaus. Wir wollen nur festhalten, dass die theoretischen Grundlagen für unseren Ansatz weit gediegen sind.

Im Folgenden wollen wir nun einen axiomatischen Ansatz für die Quantenmechanik wiedergeben, den wir [41] entnehmen, und die grundlegende, nicht-relativistische Gleichung, die Schrödingergleichung angeben. Die relativistische Dirac-Gleichung, die aus der Forderung nach Eichinvarianz entstand, und die Pauligleichung sind nicht unser Ziel in ruhenden Festkörpern. Anschließend folgen Definitionen, welche die verwendete Notation erklären. Abschließend befassen wir uns mit der Kontinuitätsgleichung und der mit ihr zusammenhängenden Interpretation der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte und -strom.

### Axiome

1. Der Zustand eines Systems wird durch eine Wellenfunktion  $\psi(x)$  beschrieben.
2. Den Observablen entsprechen hermitesche Operatoren, wobei Funktionen von Observablen Funktionen von Operatoren entsprechen.
3. Der Erwartungswert einer Observablen mit zugehörigem Operator  $A$  ist im Zustand  $\psi$  durch  $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$  gegeben.
4. Die Zeitentwicklung der Zustände wird durch die Schrödingergleichung bestimmt:<sup>5</sup>

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi \quad \text{mit} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x). \quad (1)$$

5. Wenn bei Messung von  $A$  der Wert  $a_n$  gefunden wird, so geht die Wellenfunktion in den Zustand  $\psi_n$  über.

### Raum, Operatoren und Skalarprodukt

**Definition 1** Der Raum  $L^2$  ist der Raum aller quadratintegrierbaren Funktionen  $f(x) : \Omega \rightarrow \mathbb{C}$ , so dass gilt:  $\int_{\Omega} |f|^2(x) dx < \infty$

---

<sup>5</sup>m - Teilchenmasse, V - externes Potential, H - Hamiltonian

**Definition 2** Ein Unterraum  $\mathcal{D}$  des  $L^2$  ist dicht, wenn es für jede Funktion  $f \in L^2$  eine Folge  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  in  $\mathcal{D}$  gibt mit  $f_n \rightarrow f$  für  $n \rightarrow \infty$ . Bemerkung: Der Hilbertraum  $\mathcal{H}_1$  ist ein dichter Unterraum des  $L^2$ .

**Definition 3** Ein Operator  $A$  ist eine Abbildungsvorschrift der Form  $A : \mathcal{D} \subset L^2 \rightarrow L^2$ ,  $\mathcal{D}$  dicht:

$$A\psi(x) = \varphi(x)$$

mit  $\psi, \varphi \in L^2$  und  $\psi(x), \varphi(x) \in \mathbb{C}$ .

**Definition 4** Ein Operator  $A$  heißt linear, wenn mit  $A\psi_1 = \varphi_1$  und  $A\psi_2 = \varphi_2$  gilt:

$$A(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2,$$

wobei  $c_1, c_2$  komplexe Zahlen sind.

**Definition 5** <sup>6</sup> Das Skalarprodukt zweier Funktionen  $\psi, \varphi \in L^2$  ist definiert durch

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int \overline{\varphi}(x) \psi(x) d^3x.$$

Es besitzt folgende Eigenschaften:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \overline{\langle \psi | \varphi \rangle}, \quad (2)$$

$$\langle \varphi | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle = c_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + c_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle, \quad (3)$$

$$\langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | \psi \rangle = \overline{c_1} \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \overline{c_2} \langle \varphi_2 | \psi \rangle, \quad (4)$$

$$\langle \varphi | \varphi \rangle \geq 0 \text{ und } \langle \varphi | \varphi \rangle = 0 \Leftrightarrow \varphi \equiv 0. \quad (5)$$

Für Operatoren gilt:

$$\langle \varphi | A\psi \rangle = \int \overline{\varphi}(x) A\psi(x) d^3x.$$

**Definition 6**  $A^\dagger$  heißt zu  $A$  hermitesch adjungierter Operator, wenn gilt

$$\langle A^\dagger \varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | A\psi \rangle, \quad (6)$$

$$\int \overline{(A^\dagger \varphi)} \psi d^3x = \int \overline{\varphi} A\psi d^3x. \quad (7)$$

**Definition 7** Für eine Eigenfunktion  $\psi$  eines Operators  $A$  gilt:

$$A|\psi\rangle = a|\psi\rangle.$$

$a$  ist hierbei eine komplexe Zahl, die Eigenwert genannt wird.

**Definition 8** Der Operator  $A$  heißt hermitesch, wenn gilt:  $A^\dagger = A$ ,  $A : \mathcal{D} \subset L^2 \rightarrow L^2$  und  $A^\dagger : \mathcal{D} \subset L^2 \rightarrow L^2$ ,  $\mathcal{D}$  dicht. Die Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell<sup>7</sup> und Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.<sup>8</sup>

<sup>6</sup>Wir werden hier direkt die Dirac-Notation aus „Bra“s und „Ket“s verwenden. - soll hierbei die komplexe konjugierte Zahl bezeichnen.

<sup>7</sup>Sei  $A$  hermitescher Operator,  $\psi$  Eigenfunktion und  $a$  der zugehörige Eigenwert.  $a\langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | A\psi \rangle = \langle A^\dagger \psi | \psi \rangle = \overline{a}\langle \psi | \psi \rangle \Rightarrow a = \overline{a} \Rightarrow a$  reell.

<sup>8</sup>Sei  $\varphi$  weitere Eigenfunktion samt Eigenwert  $b$  von  $A$ .  $a\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | A\psi \rangle = \langle A\varphi | \psi \rangle = \overline{b}\langle \varphi | \psi \rangle = b\langle \varphi | \psi \rangle \Rightarrow 0 = \langle \varphi | A\psi \rangle - \langle A\varphi | \psi \rangle = (a - b)\langle \varphi | \psi \rangle$ . Sind  $a$  und  $b$  nicht-entartete Eigenwerte, also unterschiedlich, muss gelten:  $\langle \varphi | \psi \rangle = 0$

**Definition 9** Seien  $A, B$  Operatoren, dann ist der (Anti-)Kommutator definiert durch

$$[A, B] = AB - BA, \quad (8)$$

$$\{A, B\} = AB + BA. \quad (9)$$

*Bem:* Gilt  $[A, B] = 0$ , so haben die Operatoren  $A$  und  $B$  ein gemeinsames System von Eigenfunktionen: Sei  $\Psi$  Eigenfunktion zu  $A$  mit Eigenwert  $\varepsilon$ , dann gilt:  $A(B\Psi) = BA\Psi = B\varepsilon\Psi = \varepsilon(B\Psi)$ , also ist auch  $B\Psi$  Eigenfunktion von  $A$ . Umgekehrt, sei  $\Psi$  Eigenfunktion zu  $B$ , dann folgt, dass  $A\Psi$  auch Eigenfunktion von  $B$  ist. Ergo folgt das Gewünschte.

**Wahrscheinlichkeitsdichte, -strom und Kontinuitätsgleichung** Die erwähnten Spaltexperimente mit ihrer wellenähnlichen Intensitätsverteilung induzieren die Interpretation des Quadrats der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte.

**Definition 10** Die Wahrscheinlichkeitsdichte einer Wellenfunktion  $\psi$  ist definiert als:

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \int \bar{\psi}(x, t) \psi(x, t) d^3x.$$

Ihre zeitliche Veränderung wird bestimmt durch die Schrödingergleichung (1).

**Definition 11** Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $j$  ist definiert durch

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = j(x, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left[ \bar{\psi}(\nabla\psi) - \overline{(\nabla\psi)\psi} \right]. \quad (10)$$

Die Definitionen der Wahrscheinlichkeitsdichte und der -stromdichte liefert die folgende Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \nabla \cdot j(x, t) = 0. \quad (11)$$

Sie besagt, dass die Teilchenzahl innerhalb eines Volumens konstant ist, d. h. dass die Norm einer Wellenfunktion erhalten ist.

### 2.1.2 Zweite Quantisierung

In der Natur gibt es genau zwei Arten von Wellenfunktionen, die völlig symmetrischen und die völlig antisymmetrischen, entsprechend zwei Teilchensorten, Bosonen und Fermionen. Diese beiden Arten bilden unabhängige Unterräume  $\mathcal{H}_a$  und  $\mathcal{H}_s$  des Hilbertraums  $\mathcal{H}_1 \supset \mathcal{H}_a \otimes \mathcal{H}_s$ . Um Mehrteilchenzustände in diesen Unterräumen ohne aufwendige Summen zu (anti-)symmetrisieren, existiert ein einfacher Formalismus (siehe auch [42], Appendix C). Aufgrund der Analogie zu den Leiteroperatoren bei der Lösung des harmonischen Oszillators mit den berühmten gequantelten Energieeigenwerten  $\hbar(n + \frac{1}{2})$  wird dieser „zweite Quantisierung“ genannt. Er arbeitet mit Feldopera-



toren — Erzeugern und Vernichtern, die die Erzeugung und Vernichtung von Teilchen beschreiben — und Vertauschungsrelationen:

$$\hat{\Psi}(x) = \sum_{\nu} \psi_{\nu}(x) a_{\nu} \quad (12)$$

$$\text{mit } a_{\nu} = \int \overline{\psi}_{\nu}(x) \hat{\Psi}(x) dx$$

$$\hat{\Psi}^{\dagger}(x) = \sum_{\nu} \overline{\psi}_{\nu}(x) a_{\nu}^{\dagger} \quad (13)$$

$$\text{mit } a_{\nu}^{\dagger} = \int \psi_{\nu}(x) \hat{\Psi}^{\dagger}(x) dx$$

$\psi_{\nu}(x)$  sind hierbei die Koeffizienten der Basis aller Einteilchenzustände  $\nu$  im Hilbertraum  $\mathcal{H}_1$ ,  $a_{\nu}$  und  $a_{\nu}^{\dagger}$  sind Vernichter und Erzeuger dieser Einteilchenzustände. Die Symmetrierelationen gelangen über (Anti-)Vertauschungsrelationen in den Formalismus. Sie lauten für Bosonen

$$\begin{aligned} [\hat{\Psi}(x), \hat{\Psi}^{\dagger}(x')] &= \delta(x - x') 1 \\ [\hat{\Psi}(x), \hat{\Psi}(x')] &= 0, \end{aligned} \quad (14)$$

und für Fermionen

$$\begin{aligned} \{\hat{\Psi}(x), \hat{\Psi}^{\dagger}(x')\} &= \delta(x - x') 1 \\ \{\hat{\Psi}(x), \hat{\Psi}(x')\} &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

### 2.1.3 Elektromagnetismus

Wir wollen nun kurz auf den Einbau der elektromagnetischen Felder in den Hamiltonian der Schrödingergleichung eingehen. Außerdem wird die Invarianz des Vektorpotentials gegenüber Eichung noch von Bedeutung sein und der Zeeman-Effekt wird kurz Erwähnung finden.

**Maxwellsche Gleichung und Minimale Substitution** In der klassischen Elektrodynamik [43] bestimmen die Maxwellgleichungen das Verhalten der Felder:

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (16)$$

$$\nabla \times B - \frac{\partial E}{c^2 \partial t} = \mu_0 J, \quad (17)$$

$$\nabla \times E + \frac{\partial B}{\partial t} = 0, \quad (18)$$

$$\nabla \cdot B = 0. \quad (19)$$

Maxwell ergänzte dabei im wesentlichen das Gaußsche Gesetz (16), das Ampèresche Gesetz (17) und das Faradaysche Gesetz um den nach ihm benannten Verschiebungsstrom (18), so dass diese eine analoge Kontinuitätsgleichung erfüllen (11). Es lassen sich elektrisches  $E$  und magnetisches Feld  $B$  durch Potentiale  $\phi$  und  $A$  ausdrücken:

$$E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} - \nabla \phi \text{ und } B = \nabla \times A. \quad (20)$$

Mit der Lorentzkraft lässt sich eine einfache Bewegungsgleichung nach dem zweiten Newton'schen Gesetz aufstellen.

$$m \frac{d\dot{x}}{dt} = e \left( -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{c} (\nabla(\dot{x} \cdot A) - \dot{x}(\nabla \cdot A)) \right)$$

Für die totale Zeitableitung  $\frac{d}{dt}$  gilt dabei:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{dx}{dt} \cdot \nabla = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{x} \cdot \nabla,$$

und es folgt:

$$\begin{aligned} m \frac{d\dot{x}}{dt} &= \nabla \left( -e\phi + \frac{e}{c} \dot{r} \cdot A \right) - \frac{e}{c} \frac{d}{dt} A \\ \frac{d}{dt} \underbrace{\left( m\dot{x} + \frac{e}{c} A \right)}_{\text{kanonischer Impuls}} &= \nabla \left( -e\phi + \frac{e}{c} \dot{x} \cdot A \right). \end{aligned}$$

Damit lässt sich die Lagrangefunktion aufstellen,

$$L = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 - e \left( \phi + \frac{1}{c} \dot{x} \cdot A \right) \quad (21)$$

$$\rightarrow p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} + \frac{e}{c} A, \quad (22)$$

und aus ihr wiederum die Hamiltonfunktion bzw. nach dem Korrespondenzprinzip<sup>9</sup> der folgende Hamiltonian. Diese Ersetzung wird auch *minimale Substitution* genannt.

$$H = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} A \right)^2 + e\phi + V(x), \quad (23)$$

wobei  $e$  die Ladung des Elektrons ist,  $m$  seine Masse und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Nun wollen wir keine beliebigen Felder betrachten, sondern insbesondere räumlich homogene, zeitlich konstante Magnetfelder. Damit fällt  $\phi$  aus dem Hamiltonian heraus und  $A$  lässt sich wie folgt schreiben, wie sich durch Einsetzen in (20) leicht verifiziert:

$$A = -\frac{1}{2} [r \times B], \quad (24)$$

wobei  $r$  der Ortsoperator ist.

**Eichfreiheit** Das Vektorpotential ist aber dennoch nicht eindeutig bestimmt, es kann wie folgt transformiert werden und führt dennoch zum gleichen magnetischen Feld  $B$ , wie sofort anhand von (20) einzusehen ist.<sup>10</sup>

$$A \rightarrow A' = A + \nabla\Phi. \quad (25)$$

<sup>9</sup>Dies ist eine empirische Ersetzungsregel, welche von der klassischen Hamiltonfunktion mit ihren Koordinaten zur Operatorform des quantenmechanischen Hamiltonians führt. Es gilt bspw. für den kinetischen Impuls  $p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla$ . Mittlerweile existiert ein rigiderer mathematischer Formalismus.

<sup>10</sup>Denn  $\nabla \times (\nabla\Phi) = 0$  für ein beliebiges Skalarfeld  $\Phi$ .

**Anormaler Zeemann-Effekt** Wie schon erwähnt, wollen wir nicht die Pauligleichung lösen, welche den Spin der Elektronen berücksichtigt. Das heißt aber, dass wir keine Kopplungen zwischen Spin und Magnetfeld erfassen. Wir kennen jedoch den Einfluss eines äußeren, konstanten Magnetfelds auf den Drehimpuls und den Spin eines Moleküls, genauer seinen Hamiltonian. Bei einem schwachen äußeren Feld entsteht der anormale Zeeman-Effekt

$$H_{zeemann} = \frac{e_0}{2mc} (L_z + 2S_z)B, \quad (26)$$

wobei  $L_z$  der Drehimpulsoperator der dritten Komponente ist und  $S_z$  analog für den Spin. Damit ergibt sich nach kleiner Rechnung die Aufspaltung

$$\Delta E_{zeeman} = \mu_B g_J M_J B,$$

wobei der Landé-Faktor  $g_J$  wie folgt gegeben ist:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Hier gilt  $J = L + S$ , und  $L$  und  $S$  sind die Drehimpuls- und Spinquantenzahlen,  $\mu_B = \frac{e_0 \hbar}{mc}$  das Bohrsche Magneton und  $M_J$  nimmt Werte von  $-J$  bis  $J$  an.

**Notation und Einheiten** Mit  $\Psi$  wird stets eine Gesamtwellenfunktion gemeint sein, zugehörig zu einem Hamiltonian  $H$ , der ein System aus Kernen und Elektronen beschreibt.  $r$  und  $R$  bezeichnen einen Ortsvektoren im  $\mathcal{R}^3$  und sind durch einen Index als Komponente  $r_i$  oder  $R_i$  gekennzeichnet.  $\psi$  bezeichnet eine elektronische Einzelwellenfunktion, meist ein einzelnes Orbital, welches einfach oder doppelt besetzt und zusätzlich durch einen Index ergänzt sein kann. Der Index  $_0$  markiert jedoch stets einen Grundzustand, entweder bezüglich einer Wellenfunktion oder einer Dichte  $n$ .  $\varphi$  steht für einen Gradienten, also keine eigentliche Wellenfunktion. Das Tilde  $\tilde{\phantom{x}}$  soll eine verwandte oder auch eine abgeleitete Größe wie die orthonormalisierte Wellenfunktion kenntlich machen, die aber in direktem Zusammenhang zu der Funktion ohne Tilde steht. Einen Operator werden wir, wenn es sinnvoll oder nötig erscheint, durch ein Dach  $\hat{\phantom{x}}$ , analog einen Vektor durch einen expliziten Pfeil  $\rightarrow$  hervorheben. Schließlich sollen kalligraphische Buchstaben Funktionale — z. B. Energiefunktional  $\mathcal{E}$  — und arabische skalare Größen oder ihre zugehörigen Operatoren — Gesamtenergie  $E$  oder Hamiltonian  $H$  — unterscheidbar machen. Soweit nicht anders erwähnt werden wir außerdem stets atomare Einheiten ( $e^2 = \hbar = \frac{h}{2\pi} = m = 1$ ,  $a_0 = 1 \text{ a.u.} = 0.5291772110^{-10} \text{ m}$ ,  $1 \text{ Ht} = 2Ry = 27.2144 \text{ eV} = 627.5095 \text{ kcal/mol}$ ) verwenden. Besonders wichtige, grundlegende Formeln oder solche auf die häufig Bezug genommen wird, werden durch einen Rahmen hervorgehoben.

#### 2.1.4 Hamiltonian eines Festkörpers

Nun wollen wir die Basis aller späteren Näherungen angeben, den exakten Hamiltonian eines Festkörpers. Er besteht aus fünf grundlegenden Teilen, den kinetischen Energien der Elektronen und der Kerne, den abstoßenden Coulombwechselwirkungen der Elektronen und der Kerne jeweils untereinander und den anziehenden zwischen

Kernen und Elektronen. Sei  $N_e$  die Zahl der Elektronen und  $N_k$  die Zahl der Kerne. Außerdem sei alles in natürlichen Einheiten dargestellt, Energie in Rydberg  $Ry$  und Längen in Bohrradien  $a_0$ , dann gilt:

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{n=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{n=1}^{N_k} \frac{1}{2M} \nabla^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j}^{N_k} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \\
 & - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_k} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|}.
 \end{aligned} \tag{27}$$

### 2.1.5 Fluch der Dimension und der Skala

Mit dem Hamiltonian des Gesamtsystems und der Schrödingergleichung sind wir grundsätzlich in der Lage, alle Zustände des Systems zu bestimmen und mittels dieser lassen sich alle weiteren Eigenschaften ermitteln. In dem Hamiltonian tauchen jedoch mehrere Summen auf, über die Elektronen- und Kernanzahl, und wir wollen den Aufwand einer Diagonalisierung in einer geeigneten Basis dieses Eigenwertproblems zur Bestimmung der Energieeigenwerte abschätzen.

Dabei müssen wir uns aber im Klaren darüber sein, dass mit  $N_e$  alle Elektronen und mit  $N_k$  alle Kerne des makroskopischen Festkörpers gemeint sind - aufgrund der unendlichen Reichweite des Coulombpotentials müssen alle berücksichtigt werden — wollen wir wirklich exakt rechnen. Eine sehr typische Zahl zur Abschätzung beider ist die von Avogadro hypothetisierte und von Loschmidt berechnete Loschmidt-Zahl oder Avogadro-Konstante von  $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , die die Molekülzahl pro Mol eines Stoffes angibt. Diese Zahl entspricht ziemlich genau der Anzahl an Sternen im Universum, welches bei einer geschätzten Masse von  $10^{53} \text{ kg}$  und einer mittleren Sternmasse von  $2 \cdot 10^{30} \text{ kg}$  im Mittel  $0,5 \cdot 10^{23}$  Sterne enthält. Problematisch ist hier schlicht der Skalenunterschied der Dinge, die wir exakt lösen können und jener, die uns im alltäglichen Leben begegnen. Die typische menschliche Skala ist  $1 \text{ m}$ , diejenige, auf der wir exakte Lösungen haben, aber  $10^{-10} \text{ m}$ , die Größe des Wasserstoffatoms samt Elektronenhülle. Es ist jedenfalls sofort klar, dass eine solche Matrix weder analytisch noch numerisch zu lösen ist. Heutige Supercomputer können  $\approx 10^{12}$  Bytes speichern und  $10^{12}$  Fließkommarechenoperationen pro Sekunde ausführen. Der Aufwand einer Diagonalisierung wäre aber in jedem Falle  $O(N \log N) \approx 10^{24}$  an Rechenzeit und mindestens  $O(N)$  an Speicher bei  $N$  Teilchen — unter der Annahme dünn besetzter Matrizen, was aufgrund der Wechselwirkungsterme aber ohne Vereinfachung nicht gegeben ist. Eine numerische Lösung würde also mindestens  $\approx 10^5$  Jahre benötigen.

Ohne Näherungen geht es also nicht.

Um zu sinnvollen Näherungen zu gelangen, ist es hilfreich, das vorhandene Wissen über das System einzusetzen. Glücklicherweise ist unser Fundus in dieser Hinsicht recht groß. Im Folgenden werden wir die unterschiedlichen Massen von Elektronen und Kernen, den fermionischen Charakter der Elektronenwellenfunktion, die strukturelle Periodizität einiger Stoffe, analytische Rechnungen von Elektron-Elektron-Wech-

selwirkungen und nicht zuletzt den Unterschied zwischen Kern- und Valenzelektronen ausnutzen können.

### 2.1.6 Born-Oppenheimer-Näherung

Das Verhältnis von Elektron- zu Protonmasse beträgt  $\frac{1}{1820}$ . Da beide eine betragsmäßig gleiche Ladung haben, also ähnlich großen Abstoßungs- und Anziehungskräften erfahren, werden sich Elektronen sehr viel schneller auf Veränderungen im externen Potential einstellen als die Kerne, da sie viel größere Beschleunigungen aufgrund ihrer kleineren Masse erfahren. Die Idee ist also, dass sich die Elektronen an eine Veränderung des Potentials durch veränderte Kernpositionen quasi instantan anpassen werden. Wir wollen also das Gleichungssystem wie folgt separieren:

$$\Psi^{\text{gesamt}}(\dots, r_i, \dots, R_j, \dots, t) = \Psi^{\text{elektronisch}}(\dots, r_j, \dots) \Psi^{\text{kern}}(\dots, R_i, \dots, t).$$

Man erhält zwei Gleichungssysteme: Ein zeitunabhängiges, welches die Elektronen im Potential der Kerne beschreibt, und ein zeitabhängiges, newtonförmiges, welches die Bewegung der Kerne bestimmt. Zusätzlich lassen sich die Kerne als klassische Teilchen nähern. Die Ortsoperatoren werden dabei zu Koordinaten, die Quanteneffekte treten nur bei den Elektronen auf. Wir werden uns also im Folgenden nur noch mit einer Lösung des elektronischen Systems auseinandersetzen. Dieses zeitunabhängige, elektronische Gleichungssystem enthält immer noch viel zu viele Freiheitsgrade, um numerisch in akzeptabler Zeit behandelbar zu sein.

### 2.1.7 Andere Näherungsideen

Zwar wollen wir uns mit der Dichtefunktionaltheorie beschäftigen, auf die wir im nächsten Kapitel 2.2 näher eingehen werden. Zuvor sollen jedoch einige andere Ideen kurz dargestellt werden. Die grundsätzliche Schwierigkeit ist die Konstruktion einer Gesamtwellenfunktion, die den Zustand des Systems repräsentiert. Für ein einzelnes Wasserstoffatom ist eine analytische Angabe der Wellenfunktion möglich (siehe [44] Abschnitt 2.3), aber wie oben dargelegt ist für ausgedehnte Festkörper eine solche Angabe völlig unmöglich. Im Folgenden werden wir also verschiedene Ansätze darlegen, wie eine solche Gesamtwellenfunktion näherungsweise aufgebaut werden kann. Sie alle beruhen auf einem Produktansatz, die Gesamt- aus Einzelwellenfunktionen darzustellen. Dabei wird auf bekannte Lösungen wie Ebene Wellen (Lösung der freien Schrödingergleichung) oder Gaußfunktionen (ähneln der Lösung des Wasserstoffatoms) zurückgegriffen.

**Hartree- und Hartree-Fock-Gleichung** Wir wollen der einführenden Darstellung von [42] folgen. Zunächst lässt sich die Gesamtwellenfunktion als Produkt aus  $N_\Psi$  oder mehr Einzelwellenfunktionen schreiben. Dies führt zur *Hartree-Methode*, welche zunächst von einem System nicht-wechselwirkender Teilchen ausgeht. Es muss jedoch gesichert sein, dass die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch ist, d. h. unter Vertauschung zweier Elektronen wechselt sie das Vorzeichen,

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{N_\Psi}) = -\Psi(x_2, x_1, x_3, \dots, x_{N_\Psi}),$$

wobei im folgenden  $x_i$  sämtliche Quantenzahlen — Raum, Impuls, innere — eines Teilchens  $i$  bezeichnet. Dies bedeutet gleichzeitig, dass es niemals zwei Fermionen mit exakt gleichen Quantenzahlen geben kann. Es wird nach seinem Entdecker *Pauli-Ausschlussprinzip* genannt. Die Hartree-Methode verletzt diese Forderung, was zu entsprechend großen Modellfehlern führt.

Ein verbesserter Ansatz ist, die Gesamtwellenfunktion als antisymmetrisches Produkt zusammenzusetzen. Der Formalismus wird *Slater-Determinante* genannt:

$$\begin{aligned}\Psi_{HF} &= \frac{1}{\sqrt{N_\Psi!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \Psi_2(x_1) & \dots & \Psi_{N_\Psi}(x_1) \\ \Psi_1(x_2) & \Psi_2(x_2) & \dots & \Psi_{N_\Psi}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(x_{N_\Psi}) & \Psi_2(x_{N_\Psi}) & \dots & \Psi_{N_\Psi}(x_{N_\Psi}) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_\Psi!}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_{N_\Psi}].\end{aligned}$$

Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{HF}$  wird auf 1 normiert und als Energie erhalten wir,

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^{N_\Psi} H_i + \sum_{i,j=1}^{N_\Psi} (J_{ij} - K_{ij}), \quad (28)$$

$$\text{mit } H_i = \int \bar{\Psi}_i(x) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \Psi_i(x) dx, \quad (29)$$

$$J_{ij} = \iint \Psi_i(x_1) \bar{\Psi}_i(x_1) \frac{1}{r_{12}} \bar{\Psi}_j(x_2) \Psi_j(x_2) dx_1 dx_2, \quad (30)$$

$$K_{ij} = \iint \bar{\Psi}_i(x_1) \Psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(x_2) \bar{\Psi}_j(x_2) dx_1 dx_2, \quad (31)$$

wobei gilt, dass  $J_{ii} = K_{ii}$ .  $H_i$  ist der Eigenwert der Einzelwellenfunktion,  $J_{ij}$  wird Coulomb- und  $K_{ij}$  Austauschintegral genannt.<sup>11</sup> Wird (28) unter gleichzeitiger Orthogonalisierungsnebenbedingung minimiert, folgt die *Hartree-Fock-Differentialgleichung*.

$$\hat{F} \Psi_i(x) = \sum_{j=1}^{N_\Psi} \varepsilon_{ij} \Psi_j(x), \quad (32)$$

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) + \underbrace{\hat{j} - \hat{k}}_{\hat{g}}$$

$$\hat{j}(x_1) f(x_1) = \sum_{k=1}^{N_\Psi} \int \bar{\Psi}_k(x_2) \Psi_k(x_2) \frac{1}{r_{12}} f(x_1) dx_2,$$

$$\hat{k}(x_1) f(x_1) = \sum_{k=1}^{N_\Psi} \int \bar{\Psi}_k(x_1) f(x_1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_k(x_2) dx_2,$$

<sup>11</sup>Das Coulombintegral ist der Überlapp der (Ladungs)dichte eines Elektrons  $i$  im Coulombfeld des Elektrons  $j$ . Das Austauschintegral wird erst im Erzeuger/Vernichterbild der zweiten Quantisierung verständlicher: Elektron  $i$  wird am Ort  $x_1$  erzeugt, während  $j$  dort vernichtet wird, und gleichzeitig wird  $i$  am Ort  $x_2$  vernichtet und  $j$  dort erzeugt. Beide tauschen also die Plätze. Da dies nach dem Ausschlussprinzip ein nicht selbstverständlicher Vorgang ist, muss mit ihm eine Energie zusammenhängen. Je näher die beiden Elektronen zusammen sind, desto größer ist die abstoßende Wirkung des Prinzips.

mit einer willkürlichen Funktion  $f(x)$  und der hermiteschen Matrix  $\varepsilon$  aus Lagrange-multiplikatoren, die aus der Nebenbedingung erwachsen.  $\hat{g}$  wird hier kurz Coulomb-Austausch-Operator genannt. Zu beachten ist, dass der Fock-Operator  $\hat{F}$  von den  $\psi_i$  abhängt. Das Gleichungssystem ist demnach nicht-linear und kann über die *Methode des selbst-konsistenten Feldes* gelöst werden. Diese wird uns später wieder begegnen. Für die Hartree-Fock-Gesamtenergie, die stets eine obere Grenze der eigentlichen Grundzustandsenergie ist, findet sich schließlich,

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N_\psi} H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_\psi} (J_{ij} - K_{ij}), \quad (33)$$

wobei die Energie der Kerne noch nicht einbezogen wurde. Haben wir  $n$  Elektronen in unserem System, so werden die Eigenzustände, die zu den niedrigsten  $n$  Energieeigenwerten gehören, „besetzt“ genannt, während die restlichen „unbesetzte“ oder „virtuelle“ Zustände heißen. Man kann beliebig viele Zustände in die Slaterdeterminante (28) einbeziehen, die Gesamtenergie wird generell immer kleiner werden, bis sie das Hartree-Fock-Limit erreicht.

**CI-Verfahren** Wir folgen nun [45], Kapitel 4. Für die Chemie waren die Hartree-Fock-Gleichungen ein großer Durchbruch, da Bindungsenergien bis zum Prozentbereich genau berechnet werden konnten. Sie versagen jedoch, beispielsweise in der qualitativen Vorhersage der Reihenfolge der Ionisierungspotentiale des Stickstoffmoleküls oder Dissoziierungen von  $H_2$  in  $2H$ . Um die Hartree-Fock-Methode zu verbessern, erwuchs das *configuration interaction*-Verfahren.

Der Ansatz ist, den Hamiltonian in einer Basis aus  $N_\psi$ -Elektronen-Wellenfunktionen zu diagonalisieren. Die  $N_\psi$  niedrigsten Eigenfunktionen, zusammengesetzt als Slater-Determinante, sind die im variationellen Sinne beste Näherung an die Gesamtgrundzustandswellenfunktion. Jedoch ist diese nicht die einzige mögliche Determinante, stehen  $n > N_\psi$  Wellenfunktionen zur Verfügung. Es gibt  $\binom{N_\psi}{n}$  Möglichkeiten, diese zu kombinieren. Der Ansatz des CI-Verfahrens ist nun, den Hamiltonian in der Basis  $k$  solcher unterschiedlicher Slater-Determinanten darzustellen, die Gesamtwellenfunktion also als Linearkombination vieler einzelner Determinanten.

Sei  $\chi_i$  ein solch vollständiger Satz von Funktionen, dann lässt sich jede Funktion  $\phi(x)$  in dieser Basis darstellen:

$$\phi(x_1) = \sum_i \alpha_i \chi_i(x_1).$$

Hängt  $\phi(x_1, x_2)$  von zwei Variablen  $x_1, x_2$  ab, so geht dies völlig analog. Halten wir  $x_2$  fest,

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_i \alpha_i(x_2) \chi_i(x_1),$$

und stellen anschließend die von  $x_2$  abhängigen  $\alpha_i(x_2)$  wiederum in der Basis dar,

$$\alpha_i(x_2) = \sum_j b_{ij} \chi_j(x_2),$$

so erhalten wir,

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_{ij} b_{ij} \chi_i(x_1) \chi_j(x_2),$$

wobei jedoch gelten muss:  $b_{ij} = -b_{ji}$  und  $b_{ii} = 0$ , da  $\phi(x_1, x_2)$  antisymmetrisch ist. Das bedeutet, wir können jede beliebige antisymmetrische Funktion zweier Variablen in der Basis der Ein-Teilchen-Determinanten darstellen. Dies lässt sich auf beliebig viele Variablen erweitern. Ergo kann die exakte Grundzustandswellenfunktion des  $N_\psi$ -Elektronen-Systems aus der Linearkombination aller möglichen Slater-Determinanten der vollständigen Basis dargestellt werden. Da jede Determinante einer bestimmte Anregung entspricht, gibt jede eine Konfiguration des Systems an, daher der Name des Verfahrens. Diese angeregten Determinanten werden in der Notation als Differenz zur Hartree-Fock-Determinante geschrieben.

$$|\phi\rangle = |\Psi_{HF}\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots,$$

wobei die oberen Indizes immer für virtuelle, hereingenommene und die unteren für besetzte, herausgenommene Wellenfunktionen stehen.

In der Theorie wäre dieses Verfahren exakt, wäre eine unendliche Basis wählbar, in der Praxis ist dies jedoch nicht möglich.

Den Fehler von Hartree-Fock  $E_{HF}$  zu diesem exakten Wert  $E_0$  wird als Korrelationsenergie bezeichnet, die wie folgt allgemein anerkannt [46] definiert ist:

$$E_c = E_0 - E_{HF}. \quad (34)$$

Er ist stets negativ, da  $E_{HF}$  eine obere Grenze der Grundzustandsenergie darstellt.

**Full-CI** Es ist wie gesagt in der Praxis unmöglich, in der unendlichen Basis zu arbeiten. Wird eine endliche Basis  $n > N_\psi$  genommen, dann bilden die  $\binom{N_\psi}{n}$  unterschiedlichen Determinante keine vollständige  $N_\psi$ -Elektronen-Basis mehr. Wird der Hamiltonian in dieser endlichen Basis diagonalisiert, folgt eine exakte Lösung für diesen n-dimensionalen Unterraum der Einzelwellenfunktionen bzw. für den  $\binom{N_\psi}{n}$ -dimensionalen Unterraum der  $N_\psi$ -Elektronen-Wellenfunktion. Diese Erweiterung wird *full CI* genannt. Aufgrund der Fakultäten wird jedoch die Zahl der zu betrachtenden Determinanten und damit die Dimension des numerischen Problems selbst bei kleinen Systemen außerordentlich schnell sehr groß. Dennoch stellt „full CI“ für eine gegebene Ein-Elektron-Basis das exakteste Verfahren dar, an dem sich alle anderen messen lassen.

In der Praxis wird deswegen versucht, eine Vorgehensweise zu finden, um nur die wichtigsten angeregten Determinanten in einer endlichen Basis zu vereinen. Ein erster Ansatz ist, nur Determinanten bis zu einer bestimmten Zahl  $m$  von angeregten Elektronen zu betrachten, also einfach, doppelt, dreifach, ... angeregte. Daraus entstand *singly and doubly excited CI* (SDCI), bei dem also  $m = 2$  gewählt wird. Die Zahl der einfach angeregten ist in Korrelationsenergien üblicherweise vernachlässigbar, weswegen wir sie hier weglassen (DCI).

$$|\phi_{DCI}\rangle = |\Psi_{HF}\rangle + \sum_{c<d,t<u} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle.$$

Die Korrelationsenergie ergibt sich dann wie folgt:

$$(H - E_0) \left( |\Psi_{HF}\rangle + \sum_{c<d,t<u} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \right) = E_c \left( |\Psi_{HF}\rangle + \sum_{c<d,t<u} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \right).$$



Multiplizieren wir nacheinander mit  $\langle \Psi_{HF} |$  und  $\langle \Psi_{ab}^{rs} |$  erhalten wir das DCI-Gleichungssystem, welche  $E_c$  bestimmt. Wir definieren folgende Matrizen und können dann ein analoges Matrixgleichungssystem angeben:

$$\begin{aligned} (B)_{rasb} &= \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_{HF} \rangle \\ (D)_{rasb,tcud} &= \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \\ (c)_{rasb} &= c_{ab}^{rs} \\ \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & B^\dagger \\ B & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} &= E_c \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Die Zahl der doppelt besetzten kann aber wiederum zu groß werden, weswegen mit Abschätzverfahren versucht wird, die wichtigsten vorher herauszufinden und nur diese in die Basis einzubeziehen. Dies wird über Störungsbetrachtung erreicht. Wird die untere Matrixzeile nach  $c$  gelöst und in die obere ein eingesetzt, folgt die Gleichung:

$$E_c = -B^\dagger (D - 1E_c)^{-1} B.$$

Durch Nähern von  $D - 1E_c \approx D$  und der Bestimmung der Inversen von  $D$  unter der Annahme, dass die Matrix diagonal ist, folgt die Abschätzung des Beitrags der einzelnen  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$  zu  $E_c$ :

$$E_c \cong - \sum_{a<b, r<s} \frac{\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle}.$$

**Coupled Cluster Approximation** Die *configuration interaction*-Verfahren — bis auf *full-CI* — werden problematisch, sobald es um ausgedehnte Systeme geht. Beispielsweise liefern sie für die Korrelationsenergie einer Minimalbasis von interagierenden  $H_2$  Molekülen eine Proportionalität von  $N^{1/2}$ . Während eine lineare Abhängigkeit von der Teilchenanzahl zu erwarten ist, da die Energie eines makroskopischen Körpers eine thermodynamische Größe ist. Für die Korrelationsenergie pro Atom in einem Gitter sagt die *doubly excited CI*-Methode sogar einen Wert von 0 voraus. Wir wünschen uns Verfahren, die gleich sinnvolle Vorhersagen für ein Molekül wie für seine dissoziierten Bruchstücke liefern. Sie werden *size consistent* (größenkonsistent) genannt, wenn die Energien mit der Teilchenzahl skalieren.

Die erste Idee ist, zunächst Paare von Elektronen statt einzelner zu betrachten und zu versuchen, die Korrelationsenergie für Paare anzugeben. Dieses Verfahren wird „Independent Electron Pair Approximation“ genannt. Dadurch wird das  $N_\Psi$ -Elektron-Problem auf ein  $\frac{N_\Psi(N_\Psi-1)}{2}$ -Zwei-Elektron- transformiert. Als nächstes wird die Wechselwirkung zwischen zwei Paaren hinzu genommen. Dazu müssen vierfach, sechsfach, ... angeregte Determinante betrachtet werden (*Coupled Cluster Doubles*). In einem ersten Schritt werden die vierfachen Anregungen als Funktionen der zweifachen ausgedrückt. Sie ergeben näherungsweise ein Produkt der beiden zugehörigen zweifachen Anregungen — in analoger „Näherung“ der Gesamtwellenfunktion als Produkt der Einzelwellenfunktionen im Hartree-Modell. Bei dieser Vorgehensweise ergibt sich ein größenkonsistentes Modell. Die Umwälzung in ein numerisch traktierbares Modell ist jedoch recht umfangreich, da auch einfach, dreifach, ... angeregte Determinanten und deren Paarkopplungen betrachtet werden müssen.

Der Aufwand und die Komplexität insbesondere hinsichtlich der Zusammenstellung einer Basis aus Determinanten verschiedener Wellenfunktionen läßt uns nach anderen, alternativen Verfahren suchen. Es ist bekannt, dass die DFT gegenüber anderen Verfahren im Vorteil ist, wenn viele Elektronen betrachtet werden sollen und gleichzeitig kein absolutes Höchstmaß an Genauigkeit gefordert wird [47]. Denn die Dichtefunktionaltheorie folgt dem Ansatz, dass sich alle Größen des Grundzustands eines Systems allein aus der Elektronendichte  $n$  bestimmen lassen.

## 2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die grundlegende Idee in diesem Modell geht zunächst auf Thomas und Fermi um 1927 zurück, welche in einer ersten Näherung die Verteilung der Elektronen um ein Atom als Elektronengas auffassen und daher die folgende Annahme aufstellen [48]: „Elektronen sind homogen im sechs-dimensionalen Phasenraum verteilt, wobei sich je zwei Elektronen hinsichtlich des Impulses ein  $h^3$ -Volumen teilen.“ Über rein geometrische Überlegungen für die Anzahl der Zustände pro Volumen, die Zustandsdichte, lässt sich anschließend die totale (kinetische) Energie  $\Delta E$  für eine Anzahl Elektronen  $\Delta N$  innerhalb einer Zelle durch die Thomas-Fermi-Formel abschätzen.

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_F \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left( \frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3},\end{aligned}$$

wobei  $l$  die Kantenlänge des Würfels ist, so dass  $l^3 = \Delta V$ ,  $m$  die Elektronenmasse und  $\epsilon_F$  die Fermi-Energie sind. Und schließlich folgt ein Funktional für die kinetische Energie (in atomaren Einheiten), welches nur von der Dichte  $n(r)$  am Ort  $r$  abhängt.

$$\begin{aligned}T_{TF}[n] &= C_F \int n^{5/3}(r) dr & (35) \\ \text{mit } C_F &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \approx 2.817.\end{aligned}$$

Diese Überlegungen, wenn auch später noch oft modifiziert, hatten jedoch zunächst reinen Modellcharakter, da das vorgeschlagene Energiefunktional basierend auf dieser Dichteverteilung keine Molekülbindungen vorhersagt. 1964 bewiesen Hohenberg und Kohn jedoch zwei entscheidende Theoreme, die nahelegten, dass das Modell von Thomas und Fermi zunächst nur eine Näherung an eine exakte Theorie darstellte, die Dichtefunktionaltheorie, die wir in diesem Abschnitt erläutern werden.

Der Aufbau dieses Abschnitts ergibt sich wie folgt: Wir geben zunächst diese beiden Theoreme wieder und erläutern sie. Anschließend stellen wir kurz das Variationsprinzip dar. Dann jedoch folgt die wichtige Erweiterung der Hohenberg-Kohn-Theoreme durch Kohn und Sham zu einem zu minimierenden Eigenwertgleichungssystem, welches die exakte Berechnung des kinetischen Funktionals überhaupt erst ermöglichte. Außerdem liefern sie einen Ansatz für die nicht-klassische Selbstwechselwirkung der Elektronen, die lokale Dichtenäherung (LDA). Wir werden sie in der parametrisierten Form von Perdew und Zunger nach Ceperley und Alder besprechen und auch kurz auf die Näherungen in zweiter Ordnung eingehen, die verallgemeinerten Gradientenverfahren (GGA). Alle bis dahin gemachten Näherungen werden wir dann noch einmal kurz zusammenfassen. Schließlich wollen wir die Theorie auf unser Problem anwenden und den dazu nötigen Formalismus darlegen. Für eine Diskretisierung im Rahmen numerischen Berechnungen wird die Angabe von Randbedingungen und weiterhin auch einer Basis benötigt, in der die Kohn-Sham-Eigenfunktionen approximiert werden.

### 2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

Der elektronische Hamiltonian lässt sich wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned}
 H &= T + V + U, & (36) \\
 \text{mit } T &= \frac{1}{2} \int_{\Omega} \nabla \bar{\Psi}(r) \nabla \Psi(r) dr, \\
 V &= \int_{\Omega} v(r) \bar{\Psi}(r) \Psi(r) dr, \\
 U &= \frac{1}{2} \int_{\Omega} \frac{1}{|r-r'|} \bar{\Psi}(r) \bar{\Psi}(r') \Psi(r') \Psi(r) dr dr'.
 \end{aligned}$$

Dieser Hamiltonian  $H$  eines Systems bestimmt mit seinem externen Potential  $v$  sämtliche Energiezustände. Den zu ihm gehörenden Grundzustand erhalten wir über die Minimierung des folgenden Funktionals.  $\Psi$  bezeichne hierbei die Gesamtwellenfunktion.

$$\mathcal{E}[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (37)$$

Ein System, welches genau  $N$  Elektronen enthält, ist aber in seinem Hamiltonian durch  $v$  bereits vollständig fixiert, d. h. durch das äußere Potential ist die Grundzustandsdichte festgelegt.

Das erste Theorem von Hohenberg und Kohn besagt nun letztlich genau dies, dass es eine eindeutige Zuordnung von Elektronendichte  $n(r)$  und externem Potential  $v(r)$  gibt: [49]

„Wir bemerken, dass die Elektronendichte im Grundzustand offensichtlich ein Funktional von  $v(r)$  ist. Umgekehrt ist  $v(r)$  ein eindeutiges Funktional von  $n(r)$ , abgesehen von einer trivialen, additiven Konstante.“

Da damit auch der Hamiltonian eindeutig der Grundzustandselektronendichte zugeordnet ist, die wiederum die Energiezustände bestimmt, lässt sich die Grundzustandsenergie des Systems als Funktional  $\mathcal{E}_v[n]$  einzig von der Dichte  $n(r)$  schreiben.

Das zweite Theorem besagt, dass nicht beliebige  $n(r)$  die Grundzustandsdichte  $n_0$  repräsentieren können, sondern nur jene, die einerseits das Energiefunktional minimieren und andererseits  $v$ -darstellbar<sup>12</sup> sind, und außerdem dass für jedes  $v$ -darstellbare  $n'(r)$  gelten muss:  $\mathcal{E}[n_0] \leq \mathcal{E}[n']$

„ $\mathcal{E}_v[n]$  nimmt seinen Minimalwert für korrektes  $n(r)$  an, wenn die zulässigen Funktionen durch die folgende Bedingung eingeschränkt sind.“

$$\mathcal{N}[n] = \int n(r) dr = N$$

Diese Bedingung der obigen  $v$ -Darstellbarkeit findet sich zunächst nicht in dem Theorem, aber in dem von Hohenberg und Kohn gewählten Beweis, welches nur diese Dichten zulässt. Diese Bedingung ist zunächst recht problematisch, da bis heute nicht allgemein bewiesen werden kann, ob eine Dichte  $v$ -darstellbar ist. Es existieren nur einige

<sup>12</sup>Eine Dichte  $n(r)$  ist  $v$ -darstellbar, wenn sie sich mittels  $\sum_k \bar{\Psi}_k(r) \Psi_k(r)$  aus den Wellenfunktionen  $\Psi_k$  ergibt, die der Schrödingergleichung des Hamiltonians, abhängig von  $v$ , gehorchen. Nicht alle Dichten erfüllen dies (für Gegenbeispiele siehe [42], Abschnitt 3.3).

spezielle Dichten, für die es gezeigt wurde.<sup>13</sup> Levy [51] zeigte 1979 jedoch einen andere Beweis, bei dem nur die schwächere Bedingung der N-Darstellbarkeit<sup>14</sup> erfüllt sein muss. Diese kann nach Konstruktion durch beliebige glatte, stetige, orthonormale Orbitale erfüllt werden ([53] oder [42], Abschnitt 3.3). Diese Beweisidee wollen wir kurz wiedergeben.

Zu beweisen ist also, dass es eine eindeutige Zuordnung von  $v$  und  $n_0$  gibt und dass für jede beliebige andere Dichte  $n$  gilt:  $\mathcal{E}_v[n_0] \leq \mathcal{E}_v[n]$ . Bezeichne hierbei  $\Psi_0$  die Grundzustandswellenfunktion und  $n_0$  die Grundzustandsdichte.

Zunächst ist eine Richtung leicht: Ist  $\Psi_0$  die Grundzustandswellenfunktion, welche (37) erfüllt, also durch  $v$  fixiert ist, so folgt eindeutig durch Quadratur  $n_0(r) = \overline{\Psi}(r)\Psi(r)$  als gesuchte  $v$ -darstellbare Grundzustandsdichte. Und dieses  $n_0$  erfüllt wegen (37) automatisch auch  $\mathcal{E}[\Psi_0] = \mathcal{E}_v[n_0] \leq \mathcal{E}_v[n]$ .

Die andere Richtung ist nicht so trivial. Denn haben wir also eine Grundzustandsdichte  $n_0$ , so gibt es beliebig viele mögliche  $\Psi_{n_0}$ , die in Quadratur  $n_0$  ergeben würden. Die richtige  $\Psi_0$  aber finden wir erst durch das Prinzip des minimierten Energiefunktional und der Definition des Grundzustands als untere Schranke  $E_0$  für die Energie des Systems:

$$\langle \Psi_{n_0} | H | \Psi_{n_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0. \quad (38)$$

Mittels (36) lässt sich ein dichteabhängiges Energiefunktional aufstellen:

$$\mathcal{E}_v[n] = \underbrace{\int_{\Omega} v(r)n(r)dr}_V + \mathcal{F}[n]. \quad (39)$$

Es ist an dieser Stelle hervorzuheben, dass  $\mathcal{F}[n]$  ein allgemeines Funktional ist, welches für jedes elektronische System gilt, da alle Besonderheiten des Hamiltonians im Potential  $v$  enthalten sind.

Da  $V$  also ein reines Funktional der Dichte ist, folgern wir nun, dass unter allen möglichen, nicht-entarteten Wellenfunktionen  $\Psi_{n_0}$ , die die Dichte  $n_0$  ergeben, jene die gesuchte ist, welche den Erwartungswert  $\mathcal{F}[n_0] = \langle \Psi_{n_0} | T + U | \Psi_{n_0} \rangle$  minimiert. Damit haben wir eine „constrained-search“ Definition für dieses Funktional  $\mathcal{F}$  geliefert, nämlich wie folgt:

$$\mathcal{F}[n_0] = \text{Min}_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle.$$

Diese Definition gestattet eine Erweiterung der möglichen  $v$ -darstellbaren Dichten  $n_0$  — davon waren wir ausgegangen — zu allen N-darstellbaren Dichten  $n$ .

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[n] &= \text{Min}_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \\ &= \mathcal{F}[n_0]. \end{aligned}$$

Wir trennen also die Minimierung des Funktionals zur Findung der Grundzustandswellenfunktion in zwei Schritte wie folgt auf: Im Innern suchen wir über alle  $\Psi$ , die zu

<sup>13</sup>In [42] finden sich weiterführende Literaturhinweise zu diesem Problem auf dem Gitter: [50].

<sup>14</sup>Für diese soll nach Gilbert [52] gelten: 1.  $n(r) \geq 0$ , 2.  $\int n(r)dr = N$  und 3.  $\int |\nabla n(r)|^2 dr < \infty$ .

einer Dichte  $n$  gehören. Im äußeren Schritt minimieren wir das Funktional bezüglich dieser Dichte  $n$ , um  $n_0$  zu finden:

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \text{Min}_{\Psi} \langle \Psi | T + V + U | \Psi \rangle \\
 &= \text{Min}_n (\text{Min}_{\Psi \rightarrow n} [\langle \Psi | T + V + U | \Psi \rangle]) \\
 &= \text{Min}_n \left( \text{Min}_{\Psi \rightarrow n} \left[ \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \int v(r)n(r)dr \right] \right) \\
 &= \text{Min}_n \left( \mathcal{F} [n] + \int v(r)n(r)dr \right) \\
 &= \text{Min}_n \mathcal{E} [n].
 \end{aligned}$$

Damit besteht also nun ebenso eine Zuordnung von der Grundzustandsdichte  $n_0$  zur Wellenfunktion  $\Psi_0$  und zum Potential  $v$  und das Hohenberg-Kohn-Theorem ist gezeigt.

### 2.2.2 Variationsprinzip

Durch diese beiden Schritte ist uns ein Rechenschema an die Hand gegeben, mit dem eine Bestimmung des Grundzustands möglich ist: Wir beginnen mit einer beliebigen Testwellenfunktion  $\Psi$ , für die  $\int_{\Omega} \bar{\Psi}(r)\Psi(r) = N$  gilt. Mittels derer und der aus ihr resultierenden Dichte bestimmen wir die Energie des Systems. Das Variationsprinzip von Ritz für beliebiges  $\Psi$  besagt,

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0,$$

wobei  $\Psi_0$  den Grundzustand mit der Energie  $E_0$  repräsentiert. Um diesen Zustand festzulegen, benötigen wir für das notwendige Kriterium eines Extremums die Definition die Variationsableitung [44].

**Definition 12**  $\frac{\partial \mathcal{F} [\Psi]}{\partial \psi_k(x)}$  heißt Funktional- oder Variationsableitung des Funktionals  $\mathcal{F} [\Psi]$  mit  $\Psi = (\psi_1(x)\psi_2(x), \dots, \psi_n(x))$ , wenn die Ableitung des Funktionals  $\mathcal{F} [\Psi + \alpha\phi]$  nach  $\alpha \in \mathcal{R}$  für eine beliebige Funktion  $\phi = (\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_n(x))$  existiert und sich in der folgenden Form schreiben lässt.

$$\left( \frac{d}{d\alpha} \mathcal{F} [\Psi + \alpha\phi] \right)_{\alpha=0} = \int \sum_{k=1}^n \frac{\partial \mathcal{F} [\Psi]}{\partial \psi_k(x)} \phi_k(x) dx.$$

Mittels dieser Definition lässt sich nun die Grundzustandsdichte  $n_0$  zum Funktional  $\mathcal{E} [n_0]$  über das Stationaritätsprinzip unter der Nebenbedingung konstanter Teilchenzahl  $N$  definieren. Die Nebenbedingung wird dabei durch den Lagrange-Parameter  $\mu$ , dem chemischen Potential, eingeführt:

$$\frac{\partial}{\partial n} (\mathcal{E} [n] - \mu N [n])_{n=n_0} = 0. \quad (40)$$

### 2.2.3 Kohn-Sham-Eigenwertgleichungen

Problematisch an der Bestimmung der Grundzustandsdichte ist die eindeutige Zuordnung der Dichte und des Potentials. Die Dichte bestimmt das Potential und das Potential wiederum die Dichte. Doch diese exakten, rein dichteabhängigen Funktionale sind unbekannt, daher benötigen wir Näherungen.

Da die nun folgenden Funktionale ein entscheidender Punkt in der späteren numerischen Berechnung sein werden, wollen wir sie ausführlich herleiten. Für ein nicht-wechselwirkendes, homogenes Elektronengas ließen sich für die verschiedene Teile des unbekanntes Funktionals Terme angeben: Der kinetische folgt direkt aus den Überlegungen von Thomas und Fermi (35), die klassische Selbstenergie aus dem Hartreepotential, und das Kernpotential aus entsprechenden Potentialintegralen. Für ein reales, wechselwirkendes System lässt sich das kinetische Funktional und die nicht-klassische Wechselwirkung nicht so einfach darstellen. Kohn und Sham stellten 1965 eine Möglichkeit vor, die kinetische Energie eines wechselwirkenden Systems durch Darstellung mit Hilfe eines virtuellen nicht-wechselwirkenden Systems exakt zu berechnen [54].

Wir werden hier der Herleitung von [44] folgen. Zunächst spalten wir das Funktional (39) weiter auf.

$$\mathcal{E}[n] = \mathcal{T}_s[n] + \int_{\Omega} v(r)n(r)dr + \mathcal{E}_H[n] + \mathcal{E}_{xc}[n], \quad (41)$$

wobei  $\mathcal{E}_{xc}[n]$  sich analog zu (34) über die anderen vier Terme definiert.

Wir betrachten nun die Variationsableitung dieses Funktionals (40):

$$\frac{\partial}{\partial n(r)} \left[ \mathcal{E}[n] - \underbrace{\mu \int_{\Omega} n(r')d^3r'}_{=N} \right] = 0. \quad (42)$$

Einsetzen des Funktionals liefert folgende Ausdrücke,

$$\frac{\partial \mathcal{T}_s[n]}{\partial n(r)} + v(r) + v_H[n](r) + v_{XC}[n](r) - \mu = 0 \quad (43)$$

$$\text{mit } v_H[n](r) = \frac{\partial \mathcal{E}_H[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial}{\partial n(r)} \frac{1}{2} \int_{\Omega} \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r' = \int_{\Omega} \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (44)$$

$$v_{xc}[n](r) = \frac{\partial \mathcal{E}_{XC}[n]}{\partial n(r)}, \quad (45)$$

wobei (44) das Hartree und (45) das Austausch-Korrelationspotential sind.

Obwohl es von der zu bestimmenden, unbekanntes Dichte  $n$  abhängt, nehmen wir nun an, dass das Einteilchenpotential

$$U(r) = v(r) + v_H[n](r) + v_{XC}[n](r)$$

bekannt sei. Dann lässt sich die Schrödingergleichung des mittels  $U$  aufgestellten Hamiltonians

$$H = \sum_{j=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_j^2 + U(r_j) \right]$$

über einen Produktansatz  $\Psi = \prod_j \psi_j(r_j)$  separieren und wir erhalten eine zu lösende Einteilchengleichung — die *Kohn-Sham-Gleichung*:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + U(r)\right]\Psi_j(r) = \varepsilon_j\Psi_j(r) \\ \text{mit } & \int \overline{\Psi_j(r')}\Psi_j(r')d^3r' = 1 \end{aligned} \quad (46)$$

Die Grundzustandsenergie  $E_0$  ergibt sich dabei über die Besetzung der untersten  $N$  Niveaus und analog die Grundzustandsdichte.

Wir haben also einmal den Hamiltonian des wechselwirkenden N-Elektronensystems (36) mit Hohenberg-Kohn-Funktional und nun einen zweiten Hamiltonian (abhängig von der unbekannte Dichte  $n$ ), für den ebenfalls das Hohenberg-Kohn-Theorem gelten muss. Wir stellen das Funktional auf

$$\tilde{\mathcal{E}}[\tilde{n}] = \mathcal{T}_s[\tilde{n}] + \int_{\Omega} U(r)\tilde{n}(r)d^3r = E_0 = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j \quad (47)$$

und bilden wieder die Variationsableitung,

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{n}(r)} \left[ \tilde{\mathcal{E}}[\tilde{n}] - \mu \underbrace{\int_{\Omega} \tilde{n}(r')d^3r'}_{=N} \right] = 0. \quad (48)$$

Wir wollen kurz den Stand zusammenfassen. Beide Variationsableitungen (42) und (48) ergeben identische Ausdrücke, d. h. nach dem Stationaritätsprinzip sind die Grundzustandsdichten  $n$  und  $\tilde{n}$  identisch.

$$\tilde{\mathcal{E}}[\tilde{n}] = \mathcal{T}_s[n] + \int_{\Omega} U(r)n(r)d^3r = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j. \quad (49)$$

Einsetzen von  $U$  liefert eine Definition für  $\mathcal{T}_s[n]$ , die kinetische Energie von  $N$  wechselwirkenden Elektronen, und damit erhalten wir das endgültige Funktional wie folgt:

$$\mathcal{E}[n] = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j - \mathcal{E}_H[n] - \int_{\Omega} v_{XC}[n](r)n(r)d^3r + \mathcal{E}_{XC}[n]. \quad (50)$$

Die besondere Idee von Kohn und Sham [54] war also die Einführung von wechselwirkungsfreien Eigenwertgleichungen, also dem Einschub von Wellenfunktionen in den iterativen Prozess der Grundzustandsfindung. Dies war schon durch unsere Art der Darstellung der „constrained-search“ Definition nahegelegt, jedoch hatten Kohn und Sham diese Idee bereits 14 Jahre vor dem Beweis durch Levy. Diese Eigenwertgleichungen können durch die *Methode des selbst-konsistenten Feldes*<sup>15</sup> gelöst werden, die uns schon in der Behandlung der Hartree-Fock-Methode begegnete.

Das Funktional (50) lässt sich auch in eine andere Form bringen, zu deren Auswertung

<sup>15</sup>Aufgrund der wechselseitigen Abhängigkeit muss, beginnend mit einer Startdichte, zunächst die Kohn-Sham-Gleichungen gelöst werden, deren Quadratur bestimmt dann die neue Dichte. Für diese wird wiederum die Gleichung gelöst. Und immer so weiter bis sich die Dichte nicht mehr wesentlich ändert. Dies beschreibt das selbst-konsistente Verfahren.



die Kohn-Sham-Gleichungen nicht explizit gelöst werden müssen. Werden diese (46) mit  $\overline{\psi}_j(r)$  multipliziert, integriert und über die besetzten Zustände summiert, erhalten wir wieder  $E_0$ . Gleichsetzen mit (49) liefert einen Ausdruck für die kinetische Energie.

$$\mathcal{T}_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_j^{\text{besetzt}} \int_{\Omega} \overline{\psi}_j(r) \nabla^2 \psi_j(r) d^3 r.$$

Setzen wir ihn stattdessen in (41) ein, erhalten wir das analoge Funktional abhängig von den Einteilchenfunktionen, mit  $n(r) = \sum_j^{\text{besetzt}} \overline{\psi}_j(r) \psi_j(r)$ .

$$\mathcal{E}[n] = -\frac{1}{2} \sum_j^{\text{besetzt}} \int_{\Omega} \overline{\psi}_j(r) \nabla^2 \psi_j(r) d^3 r + \int_{\Omega} v(r) n(r) d^3 r + \mathcal{E}_H[n] + \mathcal{E}_{XC}[n] \quad (51)$$

Die Variationsableitung nach  $\overline{\psi}_j(r)$  führt wieder zu den Kohn-Sham-Gleichungen (46). Hierzu mussten wir jedoch annehmen, dass die  $\psi_j(r)$  Lösungen der Kohn-Sham-Gleichung sind. Bei der Lösung des alternativen Funktionals ist also zu beachten, dass durch die gewählten Wellenfunktionen der gleiche Unterraum des Hilbertraums wie durch die Kohn-Sham-Eigenfunktionen aufgespannt wird. Jedoch ist es so nicht nötig, die Kohn-Sham-Gleichungen explizit zu lösen.

Wir wollen einige Dinge hervorheben: Die Darstellung der Dichtefunktionaltheorie durch ein System nicht-wechselwirkender Teilchen ist immer noch exakt. Im Gegensatz zu dem gekoppelten System der Schrödingergleichung ist es viel einfacher zu lösen und es ist wohl definiert. Der große Vorteil gegenüber einem Funktional aus den Überlegungen von Thomas und Fermi ist die exakte Behandlung der kinetischen Energie. Einziger Makel ist das immer noch unbekannte Austausch-Korrelations-Funktional.

#### 2.2.4 Austausch- und Korrelationsfunktional

Betrachten wir die drei Teile des Hamiltonians (36), so können wir mittels der Kohn-Sham-Gleichungen die kinetische Energie  $T$  exakt bestimmen,  $V$  lässt sich allein mittels der Dichte  $n$  darstellen. Es fehlt ein Funktional für den Selbstwechselwirkungsterm  $U$ . Für diesen ist bis heute kein exakter Ausdruck bekannt, und alle Bemühungen, die DFT zu verbessern, konzentrieren sich stets darauf, eine bessere Näherung zu finden als die Lokale Dichtenäherung, die Kohn und Sham 1964 vorschlugen [54].

Zunächst wollen wir aber eine exakte, analytische Form herleiten, um die folgenden Näherungen im Rahmen numerischer Rechnungen besser bewerten und ihre Mängel einschätzen zu können; wir folgen hierbei [44]. Dazu müssen wir  $U$  im Teilchenzahlformalismus der zweiten Quantisierung betrachten:<sup>16</sup>

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'}^{\pm \frac{1}{2}} \iint \widehat{\Psi}_{\sigma}^{+}(r) \widehat{\Psi}_{\sigma'}^{+}(r') \frac{1}{|r - r'|} \widehat{\Psi}_{\sigma'}(r') \widehat{\Psi}_{\sigma}(r) d^3 r d^3 r'.$$

<sup>16</sup>Wir verwenden stets  $\widehat{\phantom{x}}$ , um die Operatoreigenschaft kenntlich zu machen.

Mit Hilfe der Antivertauschungsrelationen (15) und dem wie folgt definierten Dichteoperator  $\hat{n}(r) = \sum_{\sigma}^{\pm \frac{1}{2}} \hat{\psi}_{\sigma}^{\pm}(r) \hat{\psi}_{\sigma'}(r)$  erhalten wir,

$$\sum_{\sigma, \sigma'}^{\pm \frac{1}{2}} \hat{\psi}_{\sigma}^{\pm}(r) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\pm}(r') \hat{\psi}_{\sigma'}(r') \hat{\psi}_{\sigma}(r) = \hat{n}(r) \hat{n}(r') - \partial(r-r') \hat{n}(r),$$

so dass wir den Operator  $U$  leicht mittels Dichteoperatoren umschreiben können.

Wir nehmen im Folgenden  $|\Psi\rangle$  als einen nicht-entarteten Grundzustand an und erhalten die Grundzustandsdichte  $n(r) = \langle \Psi | \hat{n}(r) | \Psi \rangle$ . Wegen (37) und (41) können wir das Austausch-Korrelations-Funktional  $\mathcal{E}_{XC}$  wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{XC}[n] &= \langle \Psi | U | \Psi \rangle - \mathcal{E}_H[n] \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{n(r) n_{XC}[n](r, r')}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' \end{aligned}$$

$$\text{mit } n(r) n_{XC}[n](r, r') = \langle \Psi | (\hat{n}(r) - n(r)1) (\hat{n}(r') - n(r')1) - \partial(r-r') n(r)1 | \Psi \rangle.$$

Wenn wir den zweiten Ausdruck  $n(r) n_{XC}[n](r, r')$  mit der Austausch-Korrelations-Lochdichte  $n_{XC}[n]$  über  $d^3 r'$  integrieren,

$$\begin{aligned} \int n(r) n_{XC}[n](r, r') d^3 r' &= n(r) \int n_{XC}[n](r, r') d^3 r' \\ &= \langle \Psi | [\hat{n}(r) - n(r)1] \cdot \underbrace{(\hat{N} - N)}_{=0} | \Psi \rangle - \langle \Psi | n(r)1 | \Psi \rangle \\ &= -n(r) \langle \Psi | 1 | \Psi \rangle, \end{aligned}$$

wobei  $\hat{N} = \int \hat{n} d^3 r$  der Teilchenzahloperator ist, welcher angewandt  $\langle \Psi | \hat{N} | \Psi \rangle$  die Teilchenzahl  $N$  liefert, dann erhalten wir die folgende Summenregel:

$$\int n_{XC}[n](r, r') d^3 r' = -1. \quad (52)$$

Aufgrund des Vorzeichens beschreibt  $n_{XC}[n]$  die Verdrängung anderer Elektronen aus dem Umfeld eines Aufpunktelektrons am Ort  $r$ , es ist eine Lochdichte. Mit dieser Interpretation folgt sogleich das asymptotische Verhalten (53). Da diese Regel für jeden Aufpunkt  $r$  gelten muss, muss die Lochdichte für große Abstände verschwinden.

$$\lim_{|r-r'| \rightarrow \infty} n_{XC}[n](r, r') \rightarrow 0. \quad (53)$$

Daraus folgt mit (52) für die Asymptotik der Austausch-Korrelations-Energie (54),

$$\mathcal{E}_{XC}(r \rightarrow \infty) = -\frac{1}{2} \int \frac{n(r)}{|r|} d^3 r. \quad (54)$$

Schließlich lässt sich noch eine Paarkorrelationsfunktion  $g[n]$  definieren,

$$n_{XC}[n](r, r') = n(r') (g[n](r, r') - 1). \quad (55)$$

Mit ihr lässt sich der Erwartungswert der Selbstwechselwirkung leicht schreiben

$$\langle \Psi | U | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \int \frac{n(r) n(r')}{|r-r'|} g[n](r, r')$$

und verstehen, denn sie gibt die Korrelation der Ladungsdichte mit sich selbst an. Gleichzeitig ergibt sich eine Symmetriebedingung, die die Paarkorrelationsfunktion erfüllen muss:

$$g[n](r, r') = g[n](r', r). \quad (56)$$

Sämtliche folgende Näherungen beruhen allerdings nun nicht auf den obigen, exakten Gleichungen, sondern auf einer als konvergent angenommenen Taylorentwicklung von Hohenberg und Kohn. Sie lassen sich jedoch auf die analytische Form zurückführen und hinsichtlich der genannten Bedingungen überprüfen.

Hohenberg und Kohn [49] untersuchen ein Elektronengas sich langsam ändernder Dichte, indem also die Dichte  $n$  in der Form  $n(r) = \varphi(r/r_0)$  mit  $r_0 \rightarrow \infty$  geschrieben werden kann. Unter dieser Voraussetzung vermuten sie, dass sich für große  $r_0$  das Austausch-Korrelations-Funktional in einer Reihe entwickeln lässt. Alle Näherungen beruhen dann wie üblich auf dem Weglassen Terme höherer Ordnung.

Wir definieren zunächst das Austausch-Korrelationsfunktional wie folgt:<sup>17</sup>

$$\mathcal{E}_{XC}[n] = \int \varepsilon[n] dr. \quad (57)$$

$\varepsilon[n]$  ist dabei nicht einzigartig, denn  $\mathcal{E}_{XC}[n]$  bleibt invariant unter Transformationen folgender Art,

$$\varepsilon[n] \rightarrow \varepsilon[n] + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_i} h_r^{(i)}[n], \quad (58)$$

Anschließend entwickeln wir die Energiedichte  $\varepsilon[n]$  lokal um den Ort  $r$ ,

$$\begin{aligned} \varepsilon[n] &= \varepsilon_0(n(r)) \\ &+ \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i(n(r)) \cdot \nabla_i n(r) \\ &+ \sum_{i,j=1}^3 \left[ \varepsilon_{i,j}^{(1,1)}(n(r)) \cdot \nabla_i n(r) \nabla_j n(r) + \varepsilon_{i,j}^{(2)}(n(r)) \cdot \nabla_i \nabla_j n(r) \right], \end{aligned} \quad (59)$$

wobei in den dichteabhängigen Funktionen  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_{i,j}$  der Index oben die Ordnung der Entwicklung im jeweilige Index repräsentiert. Obwohl weder ein Beweis für die Existenz der Reihe, noch für seine Konvergenz vorliegt, hofften Hohenberg und Kohn im asymptotischen Sinne für große  $r_0$  dennoch, dass sie einen Nutzen hat - diese Rechtfertigung erlangte sie jedoch erst durch spätere Rechnungen.

Wir wollen annehmen, dass der lokale Teil  $\varepsilon_0(n(r))$  nicht vom Ort  $r$  abhängt. Da  $\mathcal{E}_{XC}[n]$  Teil des allgemeinen Funktionals  $\mathcal{F}[n]$  ist, welches nicht vom jeweiligen System und seinem symmetriebrechenden Potential  $v$  abhängt, bedeutet dies, dass  $\varepsilon[n]$  invariant unter Drehungen sein muss. Dies vereinfacht die Reihenentwicklung enorm. Zusätzlich können wir die Invarianz (58) nutzen, um eine Divergenz zu eliminieren:

$$\varepsilon[n] = \varepsilon_0(n(r)) + \varepsilon_2^{(2)}(n(r)) \underbrace{\nabla n(r) \cdot \nabla n(r)}_{=|\nabla n|^2}. \quad (60)$$

<sup>17</sup>In [49] wird das Funktional mit  $G[n]$  bezeichnet und beinhaltet auch die unbekannte kinetische Energie.

Im Folgenden wird es ausschließlich um die beiden Funktionen  $\varepsilon_0(n)$  und  $\varepsilon_2(n)$  gehen, wie sich geeignete Näherungen und Parametrisierungen für sie finden lassen. Wir werden sie von nun an außerdem mit dem Subskriptum „X“, „C“ bzw. „XC“ führen.

**Local Density Approximation** Die einfachste Art die Gradientenreihe (59) zu approximieren, ist

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[n] = \int n(r) \underbrace{(\varepsilon_X(n(r)) + \varepsilon_C(n(r)))}_{\varepsilon_{XC}(n)} + o(|\nabla n|^2) dr, \quad (61)$$

d. h. Austausch- und Korrelationsenergie hängen nur von der lokalen Dichte  $n(r)$  am Ort  $r$  ab. Zur Herleitung der beiden Terme wird das System betrachtet, für welches die Näherung exakt gilt: Ein homogenes Elektronengas, umgeben von einem gleichgroßen, aber positiven Potential wegen der Ladungsneutralität. Eine hinreichende Betrachtung liefert [42], Appendix E. Als typische Skala für die Dichte wird der Wigner-Seitz-Radius definiert, welcher den Radius einer Sphäre mit gleichgroßer, homogener Dichte  $n$  beschreibt.

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (62)$$

Kohn und Sham lieferten in [54] diesen ersten Ansatz zur Berechnung der nicht-klassischen Wechselwirkung, die lokale Dichtenäherung (LDA). Sie führen weiter aus, dass diese Näherung in dem von Hohenberg und Kohn betrachteten System sich langsam ändernder Dichte  $r_s/r_0 \ll 1$  bis zur Ordnung  $|\nabla^2|$  richtig ist. Dass sie selbst im Bereich hoher Dichte  $rs/a_0 \ll 1$  gültig ist, beruht auf der Herausnahme des kinetischen Teils durch ihre gewählte Darstellung über einem System nicht-wechselwirkender Teilchen, wobei  $a_0$  der Bohr-Radius, die typische Ausdehnung der Wasserstoffelektronenhülle ist. Denn dieser Term führt zu einer unendlichen Dichte im Bereich des Atomkerns. Die Annahme — dass sich die Dichte  $n(r)$  nur langsam ändert — ist dort nicht mehr gegeben, denken wir beispielsweise an die starke Lokalisierung des S-Orbitals beim Wasserstoffatom. Jedoch wird hier die Austausch-Korrelations-Energie gegenüber der kinetischen um den Faktor  $r_s/a_0$  vernachlässigbar.

Die Austauschenergie des homogenen Elektronengases ergibt sich exakt aus der Lösung des Fock-Integrals (31) mit einer Slaterdeterminante zu

$$\varepsilon_X(n) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (63)$$

Und für die Korrelationsenergie verwenden wir die Ergebnisse von Ceperley und Alder [55]. Sie verwendeten eine Bijl-Jastrow-Slater-Testwellenfunktion und 100 Systeme aus variationeller Monte-Carlo-Rechnung, um stochastisch die Eigenwerte des Hamiltonians des homogenen Elektronengases zu bestimmen. Wir verwenden ihre Ergebnisse in der sehr verbreiteten Parametrisierung von Perdew und Zunger [56] mit dem Wigner-Seitz-Radius  $r_s$ .

$$\varepsilon_C = \left\{ \begin{array}{ll} \underbrace{-0,1423}_{\gamma} \cdot (1 + \underbrace{1,0529}_{\beta_1} \sqrt{r_s} + \underbrace{0,3334}_{\beta_2} r_s)^{-1} & , r_s \geq 1 \\ \underbrace{-0,0480}_{B} + \underbrace{0,0311}_{A} \ln(r_s) - \underbrace{0,0116}_{D} r_s + \underbrace{0,0020}_{C} r_s \ln(r_s) & , r_s < 1 \end{array} \right\} \quad (64)$$

Die Unvollkommenheit der LDA wird im Vergleich zur exakten Form deutlich

$$\frac{1}{2} \int \frac{n_{XC}[n](r, r')}{|r - r'|} d^3 r' = \varepsilon_{XC}(n(r))$$

Die asymptotische Form (53) kann sie offensichtlich nicht erfüllen. Dies führt besonders zu Fehlern im Außenbereich der Wellenfunktionen, dort wo sie für Bindungen in Atomen - also bei der Überlappung - entscheidend ist. Die Symmetriebedingung der Paarkorrelationsfunktion (56) erfüllt sie ebenso nicht. Die Summenregel (52) kann eingehalten werden, wenn die LDA kugelsymmetrisch ist, wie nach einer Transformation von  $n_{XC}[n]$  in Kugelkoordinaten zur Auswertung von (52) klar wird [44].

**Local Spin Density Approximation** Wird die diskrete Spinorientierung  $\sigma$  der Elektronen berücksichtigt, so erhalten die Wellenfunktionen  $\psi_\sigma$  den Spin als zusätzliche Quantenzahl  $\sigma$  und die zugehörige Gesamtdichte trennt sich in die zwei Anteile  $n_\uparrow$  und  $n_\downarrow$  auf, einen mit Orientierung „SpinUp“ — mit der Quantenzahl  $\sigma_\uparrow = +\frac{1}{2}$  bezeichnet — und der andere mit „SpinDown“ —  $\sigma_\downarrow = -\frac{1}{2}$  — und wir definieren die Polarisation  $\zeta$  als den Unterschied der beiden Dichten im Verhältnis zur Gesamtdichte  $n = n_\uparrow + n_\downarrow$ :

$$\zeta(r) = \frac{n_\uparrow(r) - n_\downarrow(r)}{n(r)}. \quad (65)$$

Um den Spin als zusätzlichen Parameter in die Austausch-Korrelationsenergie einzubauen, verfahren wir wie folgt. Für den vollständig polarisierten ( $\zeta = 1$ ) und den vollständig unpolarisierten Fall ( $\zeta = 0$ ) werden Parametrisierungen gefunden und die dazwischenliegenden Werte von  $\zeta$  über die folgenden Formeln interpoliert:

$$\varepsilon_X(n, \zeta) = \begin{cases} -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3} & , \zeta = 0 \\ 2^{1/3} \varepsilon_X(n, 0) & , \zeta = 1 \\ -\frac{3}{8} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} \left[ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] & , 0 < \zeta < 1 \end{cases} \quad (66)$$

$$\varepsilon_c(n, \zeta) = \varepsilon_c(n, 0) + [\varepsilon_c(n, 1) - \varepsilon_c(n, 0)] f(\zeta), \quad (67)$$

$$\text{mit } f(\zeta) = \frac{1}{2^{4/3} - 2} \left[ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2 \right]. \quad (68)$$

Die Lokale Spindichtennäherung (LSDA) hat die gleichen Einschränkungen wie auch die LDA: Sie liefert sehr gute Werte für molekulare Geometrien, Vibrationsfrequenzen und Einteilcheneigenschaften, aber verschätzt sich teils deutlich bei den Bindungsenergien [57]. Sie werden dennoch im Allgemeinen von der L(S)DA sehr viel besser wiedergegeben als von Hartree-Fock [58]. Generell ist sie das „Arbeitspferd“ in quantenchemischen DFT-Anwendungen, weil Ableitungen der obigen Funktionale leicht zu bestimmen sind, entscheidend für Potentiale, Kräfte und Störtheorie und im Gegensatz zu den folgenden Erweiterungen. Außerdem ist sie sehr robust und verhält sich in ihren Resultaten über einen breiten Anwendungsbereich stabil.

**Generalized Gradient Approximation** Die Lokale (Spin) Dichtenäherung weist einen systematischen Fehler in der Bestimmung der Korrelationsenergie von einem Faktor 2 auf [57]. Dieser erklärt sich aus einer Doppelzählung, da die Korrelationslochdichte des homogenen Elektronengases teilweise langwellige Oszillationen in der Austauschlochdichte kompensiert. In der L(S)DA werden diese beiden künstlich getrennt, wodurch ein Artefakt in beiden Komponenten entsteht, welches zu der Überschätzung der Bindungsenergien führt [59]. Mit diesen bekannten Problemen der L(S)DA lassen sich anhand der vereinfachten Reihenentwicklung (60) leicht bessere Parametrisierungen für das Austausch-Korrelations-Funktional finden. Wir nehmen also die nächste Ordnung mit und schreiben für eine zunächst beliebige, Dichte-abhängige Funktion  $f$ :

$$\mathcal{E}_{XC}[n] = \mathcal{E}_{XC}^{LDA}[n] + \int f(n(r), \zeta) \frac{|\nabla n(r)|^2}{n^{4/3}(r)} d^3r, \quad (69)$$

wobei der Gradient  $|\nabla n(r)|^2$  durch den zusätzlichen Faktor dimensionslos geschrieben wird. Aufbauend auf der Arbeit zur Korrektur der Korrelationselbstwechselwirkung von Stoll, Pavlidou und Preuss [59], die die obige Doppelzählung der L(S)DA entdeckten, konnten Becke 1985 und folgend Ziegler durch Spindichtegradienten die Bindungsenergievorhersagen deutlich verbessern [60]. Eine erste Forderung ist dabei natürlich die Einhaltung des gewünschten asymptotischen Verhaltens (54). Becke [57] schlug das unter (70) angegebene Funktional vor, welches zunächst nur die Austauschenergie korrigierte, nicht den dynamischen Korrelationsteil. Es benötigt lediglich einen zusätzlichen Parameter  $b = 0,0042 \text{ Ha}$ , der aus Wertefits an exakte Hartree-Fock-Austauschenergien der Edelgase bestimmt wurde.

$$\mathcal{E}_{XC}[n] = \mathcal{E}_{XC}^{LSDA}[n] - b \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r, \quad (70)$$

wobei  $x_{\sigma} = \frac{|\nabla n(r)|}{n^{4/3}(r)}$  obiger dimensionsloser, Spin-abhängiger Gradient ist. Perdew und Wang schlugen eine andere Gradientennäherung vor - basierend auf der *Random Phase Approximation* und Untersuchungen der  $\zeta$ -Abhängigkeit von  $\epsilon_C$  von Vosko, Wilk und Nusair - die ebenso eine Korrektur der Korrelationsenergie beinhaltet [61]:

$$\epsilon_c(r_s, \zeta) = \epsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f'(0)} (1 - \zeta^4) + [\epsilon_c(r_s, 1) - \epsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4, \quad (71)$$

wobei  $f(\zeta)$  hier wie in (68) definiert ist. Die Erweiterung von (67) ist offensichtlich. Anstatt komplexer, analytischer Ausdrücke für  $\epsilon_c(r_s, 0)$ ,  $\epsilon_c(r_s, 1)$  und  $\alpha_c(r_s)$ , setzten sie folgende, einfachere Form an,

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, p) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \cdot \dots \cdot \ln \left( 1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1})} \right),$$

die aus Betrachtungen einer Entwicklung für große Dichte herrührt. Die Parameter  $A$ ,  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  bis  $\beta_4$  bestimmten sie mittels quadratischer Fehlerminimierung. Perdew und Wang geben tabellierte Werte an, erhalten aus den Daten von Ceperley und Alder [55].

Der Parameter  $p$  wiederum beschreibt das Verhalten bei geringer Dichte. Wenig gefällig sind hier die komplizierte analytische Form, die lange Herleitung, zu viele Parameter, verfälschendes Wackeln im Austausch-Korrelations-Potential und eine schlechtere Beschreibung der Dichteänderung innerhalb der *Linear Response* mittels LDA [62].

Es existieren noch eine ganze Reihe weitere Gradientennäherungen, die aufgrund des Aufbaus auf (69) *Allgemeine Gradientennäherungen* (GGA) genannt werden. Sie haben teils empirischen, teils theoretischen Ursprung und eignen sich eher für Berechnungen in der theoretischen Chemie — wie Bindungswinkel und -geometrien — oder der Festkörperphysik. Die derzeit am häufigsten verwendete allgemeine Gradientennäherung ist die von Perdew, Burke und Ernzerhof [62] (kurz *PBE-GGA*), da sie besonders mit Bedacht auf möglichst breite Verwendbarkeit und Einfachheit entwickelt wurde. Ihre Besonderheiten sind, dass alle Parameter fundamentale Konstanten sind, ihre Herleitung sich auf sieben sinnvollen, physikalischen Bedingungen gründet und sie gleichwertig gute Vorhersagen wie Perdew und Wang [61] liefert:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{XC}^{PBE}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] &= \int d^3r n [\varepsilon_C^{LSDA}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t) + \varepsilon_X^{LSDA}(r_s, \zeta) F_x(s)], \quad (72) \\ H &= \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{a + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \\ \text{mit } A &= \frac{B}{\gamma} \left[ \exp - \frac{\varepsilon_C^{LDA}}{(\gamma \phi^3 e^2 / a_0)} \right]^{-1}, \\ F_x(s) &= 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \end{aligned}$$

wobei  $\zeta$  die Spinpolarisation (65),  $t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}$  der dimensionslose Gradientenparameter mit dem Spinskalierungsfaktor  $\phi(\zeta) = \frac{[(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]}{2}$  und der Thomas-Fermi Abschirmwellenzahl  $k_s = \sqrt{\frac{4k_f}{\pi a_0}}$ ,  $\beta \approx 0,066725$ ,  $\gamma = \frac{(1-\ln 2)}{\pi^2} \approx 0,031091$ ,  $\kappa = 0,804$  und  $\mu = \beta(\pi^2/3) \approx 0,21951$  ist.<sup>18</sup>

Eine aktuelle Einschätzung der Perdew-Burke-Ernzerhof Gradientennäherung findet sich in [58].

Wir werden uns im Rahmen dieser Arbeit zunächst als ersten Schritt auf die LDA beschränken. Einerseits aufgrund der obigen Kommentare einer möglichen Verschlechterung der linearen Antwort auf ein äußeres Magnetfeld, aber auch wegen der deutlich größeren Komplexität in der Bestimmung nötiger Ableitungen der Energiefunktionale.

### 2.2.5 Basis

Im Rahmen der Diskretisierung und zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen müssen wir eine Basis wählen, in der wir die Einteilchenwellenfunktionen entwickeln. Diese Wahl sollte angepasst an unser physikalisches Problem erfolgen.

Es gibt hier verschiedene Möglichkeiten, die gebräuchlichsten sind Slater-, Gaußfunktionen oder Ebene Wellen.

Die Idee der ersten beiden ist Basiswellenfunktionen zu nutzen, die denen von Wasserstofforbitalen entsprechen. Es ist das einzige System, von dem wir eine analytisch

<sup>18</sup> $e$  ist die Elementarladung,  $a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m}$  der Bohr-Radius. In atomaren Einheiten sind beide gleich 1

exakte Lösung angeben können. Wir werden diese nur ganz knapp erwähnen, [40] folgend. Die *Slater-Orbitale*,

$$S(\zeta, n, l, m, r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (73)$$

wobei  $N$  die Normierungskonstante,  $\zeta$  die effektive Kernladung und  $Y_{lm}$  die Kugelflächenfunktionen mit den Quantenzahlen  $n, l, m$  sind, sind zentriert an den Kernpositionen. Da das Integral der Selbstwechselwirkung  $U$  über vier Zentren sehr aufwendig zu berechnen ist, vgl. (36), können stattdessen *Gauß-Orbitale*

$$G(\alpha, n, l, m, x, y, z) = Nx^l y^m z^n \exp(-\alpha r^2), \quad (74)$$

wobei  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  und  $N$  wieder die Normierungskonstante ist, verwendet werden oder die Slater-Orbitale durch Linearkombinationen von Gauß-Orbitalen (sogenannten *Kontraktionen*) angenähert werden. Dies verringert den Rechenaufwand erheblich, da das Produkt zweier Gauß-Orbitale wieder als Gauß-Orbital darstellbar ist. Es existieren Techniken, mit denen sich der Aufwand durch Verwendung dünner Matrizen und Baumtechniken von  $O(M^4)$  der Slater-Orbitale auf  $O(M \log M)$  reduzieren lässt<sup>19</sup>. Für diese Art der Implementation siehe Wildenhues [63].

Da zur Einschränkung des erwähnten Dimensionsfluchs besonders die Periodizität von Festkörpern hilfreich ist, wollen wir periodische Randbedingungen ansetzen. Als Raum haben wir somit einen Torus im  $L^2$ , den wir auf den Raum der komplexen Zahlen  $\mathcal{C}$  abbilden wollen. *Ebene Wellen*, als Lösungen der freien Schrödingergleichung für ein Teilchen im  $\mathcal{H}_1$ , sind keine Funktion im ganzen  $L^2$ , sondern nur eingeschränkt auf einem kompakten Unterraum normierbar. Sie bilden also hervorragende Basisfunktionen für die gesuchten Abbildungen als orthonormale Eigenfunktionen des Laplace-Operators und ihre Koeffizienten ergeben sich leicht aus Fouriertransformation auf dem Torus. Mit Hilfe der Fouriertransformation ist es möglich, die Kohn-Sham-Gleichungen zu lösen, ohne explizit den Hamiltonoperator als Matrix aufstellen zu müssen. Nachteilig ist jedoch die große Anzahl, welche zur Darstellung stark lokalisierter Funktionen wie der Ladungsdichte in Kernnähe nötig ist. Deswegen werden wir nur die Valenzelektronen betrachten und die Rumpfelektronen mit dem Potential der Kerne mittels *Pseudopotentialen* approximieren.

Wir beginnen zunächst mit notwendigen Definitionen für Zelle, Volumina und Basisvektoren aufgrund der periodischen Randbedingungen. Entscheidend ist in diesem Zusammenhang auch das Bloch Theorem. Anschließend folgt die eigentliche Definition der Ebenen Wellen, Pseudopotentiale und das Verfahren der Ewaldsummierung, um von der endlichen Reichweite des Zellvolumens auf das unendlich reichweitige Coulombpotential innerhalb des makroskopischen Körpers zu schließen.

**Periodische Zellen** Zunächst wollen wir die Begrifflichkeiten festlegen, mit denen wir periodische Zellen beschreiben werden. Eine sehr gute Einführung mit ausführlichen Beispielen zu fundamentalen Gitterarten, Kristallstrukturen und ihren Brillouin-Zonen liefert Kittel [64].

<sup>19</sup>Hierbei soll  $M$  die Anzahl der Orbitale bezeichnen.



Sei  $\Omega$  das periodische Gebiet im dreidimensionalen Ortsraum. Aus den Basisvektoren des realen Gitters

$$\begin{aligned} a_1 &= (a_{11}, a_{12}, a_{13}), \\ a_2 &= (a_{21}, a_{22}, a_{23}), \\ a_3 &= (a_{31}, a_{32}, a_{33}), \end{aligned} \quad (75)$$

folgt das Volumen dieser „primitiven Gitterzelle“ mittels des Spatprodukts, das sich über die obigen Koeffizienten wie eine Determinante schreiben lässt:

$$V = (a_1, a_2, a_3) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}. \quad (76)$$

Wir definieren den Gittervektor  $R$ , der vom Ursprung zum Aufpunkt einer beliebigen Zelle zeigt, als

$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, \quad (77)$$

mit ganze Zahlen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$ . Außerdem definieren wir ein reziprokes Gitter — die erste *Brillouin-Zone* — mit Basisvektoren, die sich aus denen des realen ergeben,

$$b_j = 2\pi \frac{\varepsilon_{jkl} a_k \times a_l}{V}, \quad (78)$$

wobei  $\varepsilon_{jkl}$ , das Levi-Civita-Symbol, der vollständig antisymmetrische Tensor ist. Aus den Eigenschaften des Kreuzprodukts folgt sofort:  $a_j \cdot b_k = 2\pi \delta_{jk}$ . Das von den reziproken Basisvektoren aufgespannte Volumen ergibt sich zu  $(b_1, b_2, b_3) = \frac{8\pi^2}{V}$ . Analog zu (77) lässt sich ein reziproker Gittervektor  $G = g_1 b_1 + g_2 b_2 + g_3 b_3$  aufstellen und es gilt sofort aus der obigen Eigenschaft:

$$\begin{aligned} b_j \cdot R &= 2\pi n_j, \\ a_j \cdot G &= 2\pi g_j, \\ R \cdot G &= 2\pi(n_1 g_1 + n_2 g_2 + n_3 g_3) = 2\pi g \quad \text{mit } g \in \mathbb{Z}. \end{aligned} \quad (79)$$

**Bloch Theorem** Mittels des Bloch Theorems können wir eine allgemeine Aussage über die Lösung des Hamiltonians unter periodischen Randbedingungen treffen — wir folgen hierzu [65]. Sei  $H$  der Hilbert-Raum  $H_1$  der über dem endlichen Zellvolumen  $\Omega$  quadratisch integrierbarer Funktionen, wenn  $f(r) \in H$ , so heißt  $f(r)$   $\Omega$ -periodisch, wenn gilt:

$$f(r + R) = f(r) \quad \text{für alle Gittervektoren } R. \quad (80)$$

Unter periodischen Randbedingungen muss insbesondere das externe Potential  $\Omega$ -periodisch sein:  $V(r + R) = V(r)$ . Damit ist auch der Hamiltonian  $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r)$   $\Omega$ -periodisch. Dies lässt sich mit dem Translationsoperator  $T(R)f(r) = f(r + R)$  darstellen. Über den Parameter  $R$  bilden diese Operatoren eine abelsche Gruppe<sup>20</sup>. Es folgt, dass  $H$  und  $T$  kommutieren,

$$[H, T(R)] = 0,$$

<sup>20</sup>Es gilt:  $T(R_1)T(R_2)f(r) = f(r + R_1 + R_2) = f(r + R_2 + R_1) = T(R_2)T(R_1)f(r)$

also haben sie nach (8) ein gemeinsames System von Eigenfunktionen  $\psi(r)$ , wobei  $\lambda(R)$  der Eigenwert zum Translationsoperator ist, mit  $T(R)\psi(r) = \psi(r+R) = \lambda(R)\psi(r)$ . Aus

$$\begin{aligned} T(R_1)T(R_2) &= T(R_1 + R_2), \\ \lambda(R_1)\lambda(R_2) &= \lambda(R_1 + R_2), \\ \ln\lambda(R_1) + \ln\lambda(R_2) &= \ln\lambda(R_1 + R_2) \end{aligned}$$

folgt als eindeutige Lösung für die Eigenwerte:  $\ln\lambda(R) = ik \cdot R$ , wobei  $k$  ein beliebiger, reeller Vektor ist<sup>21</sup>. Wir schreiben die Eigenwertgleichung um und erhalten das *Bloch Theorem*:

$$T(R)\psi(r) = \psi(r+R) = \exp(ik \cdot R)\psi(r). \quad (81)$$

Damit lässt sich eine beliebige Wellenfunktion unter periodischen Randbedingungen zum Hamiltonian  $H$  in einen periodischen Teil  $u_k(r)$  — *Bloch-Funktion* genannt — und einen Phasenfaktor  $\exp(ik \cdot R)$  aufspalten:  $\psi_k(r) = \exp(ik \cdot R)u_k(r)$ . Und es folgt nach dem Bloch Theorem (81), dass  $u_k(r)$   $\Omega$ -periodisch sein muss.

Setzen wir eine solche Bloch-Funktion  $u_{n,k}(r)$  in die Einteilchen-Schrödingergleichung  $(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r))\psi_n = E_n\psi_n$  ein, erhalten wir mit Produkt- und Kettenregel folgende Eigenwertgleichung für festen Wellenvektor  $k$ :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + k(-i\nabla) + \frac{k^2}{2} + V(r)\right)u_{n,k}(r) = E_{n,k}u_{n,k}(r). \quad (82)$$

Der Wellenvektor  $k$  beschreibt also verschiedene Zustände  $u_{n,k}$  und Eigenwerte  $E_{n,k}$  zu einem Bandindex  $n$ . Da  $k$  in einem ausgedehnten Festkörper eine quasi-kontinuierliche Variable ist, gibt es zu jedem  $n$  ein Energieintervall, in dem die Eigenwerte  $E_n(k)$  liegen. Diese *Energiebänder* können durch Lücken getrennt sein oder sich überlappen und bestimmen dadurch die Leitungseigenschaften eines Festkörpers.

### Ebene Wellen Die Ebenen Wellen

$$\varphi_G(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(iG \cdot r), \quad (83)$$

sind die Lösung der freien, stationären Schrödingergleichung  $-\frac{1}{2}\nabla^2\varphi = \varepsilon\varphi$ , insbesondere Eigenfunktionen des Laplace-Operators, wobei  $G$  der Wellenvektor — oder reziproke Gittervektor — in Ausbreitungsrichtung mit Energie  $\varepsilon = \frac{G^2}{2}$  ist. Sie haben eine räumlich homogene Wahrscheinlichkeitsdichte (s. [41] Kapitel 2.3, 2.4 und 2.10.1.). Lokalisierte Zustände, wie wir sie zur Beschreibung von Bindungsoptionalen benötigen, erhalten wir jedoch durch Superposition von Ebenen Wellen. Denn da sie die Orthogonalitätsbeziehung für  $G$  und  $G'$  erfüllen,

$$\int_{\Omega} \overline{\varphi}(G, r)\varphi(G', r)d^3r = \delta_{g_1, g'_1} \delta_{g_2, g'_2} \delta_{g_3, g'_3}, \quad (84)$$

<sup>21</sup>denn  $|\psi(r+R)|^2$  muss für  $R \rightarrow \infty$  beschränkt sein

und ein vollständiges Orthonormalsystem bilden,

$$\begin{aligned}
 \delta(x - x') &= \langle x | x' \rangle \\
 &= \int \langle x | p \rangle \langle p | x' \rangle dp \\
 &= \int \varphi_p(x) \overline{\varphi_p(x')} dp \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int \exp(ip \cdot (x - x')) dp \\
 &= \delta_{x,x'},
 \end{aligned}$$

eignet sich eine unendliche Schar von Ebenen Wellen eine lokalisierte Funktion darzustellen. Mit Hilfe einer endlichen Schar können wir eine solche Funktion also abhängig von der Größe dieser Basis approximieren.

Sie sind  $\Omega$ -periodisch (80), denn sei  $R$  ein beliebiger realer und  $G$  ein beliebiger reziproker Gittervektor, dann folgt:

$$\begin{aligned}
 T(R) \exp(iG \cdot r) &= \exp(iG \cdot (r + R)) \\
 &= \exp(iG \cdot r) \cdot \underbrace{\exp(iG \cdot R)}_{=2\pi k} \\
 &= \exp(iG \cdot r) \cdot 1 \\
 &= \exp(iG \cdot r),
 \end{aligned}$$

mit ganzer Zahl  $k = n_1 g_1 + n_2 g_2 + n_3 g_3$  nach (79). Das Hartree-Potential und die kinetische Energie in Ebenen Wellen sind leicht auszuwertende Ausdrücke. Damit eignen sie sich hervorragend als Basis, um den periodischen Teil  $u_{n,k}(r)$  der Lösung des Hamiltonians  $H$  unter periodischen Randbedingungen wie folgt zu entwickeln:

$$u_{n,k}(r) = \sum_G c_{n,k,G} \exp(iG \cdot r). \quad (85)$$

Schließlich erhalten wir die Koeffizienten  $c_{n,k,G}$  zu einer gegebenen Wellenfunktion  $\psi_{n,k}(r)$  leicht durch inverse Fourier-Transformation:

$$c_{n,k,G} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3 r \psi_{n,k}(r) \exp(-iG \cdot R). \quad (86)$$

**Symmetrieeigenschaft der Koeffizienten** Im weiteren Verlauf werden wir die Bedingung an die Wellenfunktion stellen, dass sie entweder rein reell oder rein imaginär sei. Daraus folgen Bedingungen an die Koeffizienten der Wellenfunktionen, die es ermöglichen, den Speicherbedarf der Wellenfunktionen insgesamt zu halbieren. Dies ist aber nur für den *Gamma-Punkt* ( $k = 0$ ) möglich. Hierbei soll  $-G$  stets bedeuten, dass alle Komponenten von  $G$  negiert werden. Dazu wird eine Hälfte der reziproken Gitter-

vektoren so ausgewählt, dass sich durch Negieren die andere Hälfte ergibt. Wir fordern für rein reelle  $\varphi_{n,k}(r)$ :

$$\begin{aligned}
 c_{i,k,-G} &= \overline{c_{l,k,G}}, & (87) \\
 \text{denn: } \varphi_{l,k}(r) &= \sum_G c_{l,k,G} \exp(iG \cdot r) \\
 &= \sum_{G \geq 0} c_{l,k,G} \exp(iG \cdot r) + \sum_{G < 0} c_{l,k,G} \exp(iG \cdot r) \\
 &= \sum_{G \geq 0} c_{l,k,G} \exp(iG \cdot r) + \sum_{G > 0} c_{i,k,-G} \exp(i(-G) \cdot r) \\
 &= \sum_{G \geq 0} c_{l,k,G} \exp(iG \cdot r) + \sum_{G > 0} \overline{c_{l,k,G}} \exp(-iG \cdot r) \\
 &= \left[ \sum_{G \geq 0} c_{l,k,G} \exp(iG \cdot r) + c.c. \right] \in \mathcal{R}.
 \end{aligned}$$

Analog muss für rein imaginäre  $\varphi_{n,k}(r)$  gelten:

$$\begin{aligned}
 c_{i,k,-G} &= -\overline{c_{l,k,G}}, & (88) \\
 \text{denn: } \varphi_{l,k}(r) &= \sum_G c_{l,k,G} \exp(iG \cdot r) \\
 &= \left[ \sum_{G \geq 0} c_{l,k,G} \exp(iG \cdot r) - c.c. \right] \in I.
 \end{aligned}$$

Zu beachten ist, dass hierbei für den jeweils letzten Schritt der Real- bzw. der Imaginärteil von  $c_{i,k,0}$  null sein muss und „c.c.“ bezeichnet den komplex konjugierten Term.

Wir wollen kurz die Auswirkungen der „reellen Symmetrie“ auf das Skalarprodukt aufzeigen. Insbesondere soll hier  $|G|$  die obige, ausgewählte Hälfte der reziproken Gittervektoren bezeichnen.<sup>22</sup>  $\psi$  und  $\tilde{\psi}$  seien dabei zwei beliebige, rein reelle Wellen-

<sup>22</sup>Nicht zu verwechseln mit rein positiven Gittervektoren, die nur ein Achtel des G-Raums ausmachen. Außerdem ist zu beachten, dass die  $G$  genau auf dieser Spiegelachse „ $G = 0$ “ gesondert und nicht doppelt behandelt werden müssen! Eine doppelte Summierung dieser Koeffizienten kann durch einen Faktor  $1/2$  in der  $G = 0$ -Komponente oder innerhalb der Summierungsroutine selbst berücksichtigt werden. In der obigen Rechnung wurde darauf aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingegangen.

funktionen,  $(c_{G,r}, c_{G,i})$  und  $(\tilde{c}_{G,r}, \tilde{c}_{G,i})$  ihre jeweiligen reellen und imaginären Koeffizienten.

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \tilde{\psi} \rangle &= \int_{\Omega} \sum_G (c_{G,r} - ic_{G,i}) \exp(-iG \cdot r) \sum_{G'} (\tilde{c}_{G',r} + i\tilde{c}_{G',i}) \exp(iG' \cdot r) dr \\
&= \sum_{G,G'} (c_{G,r} - ic_{G,i}) (\tilde{c}_{G',r} + i\tilde{c}_{G',i}) \underbrace{\int_{\Omega} \exp(-iG \cdot r) \exp(iG' \cdot r) dr}_{=\delta(G-G')} \\
&= \sum_G (c_{G,r} - ic_{G,i}) (\tilde{c}_{G,r} + i\tilde{c}_{G,i}) \\
&= \sum_{|G|} [(c_{G,r} - ic_{G,i}) (\tilde{c}_{G,r} + i\tilde{c}_{G,i}) + (c_{-G,r} - ic_{-G,i}) (\tilde{c}_{-G,r} + i\tilde{c}_{-G,i})] \quad (89) \\
&= \sum_{|G|} [(c_{G,r} - ic_{G,i}) (\tilde{c}_{G,r} + i\tilde{c}_{G,i}) + (c_{G,r} + ic_{G,i}) (\tilde{c}_{G,r} - i\tilde{c}_{G,i})] \\
&= \sum_{|G|} \left[ c_{G,r} \tilde{c}_{G,r} + c_{G,i} \tilde{c}_{G,i} + i(c_{G,r} \tilde{c}_{G,i} - c_{G,i} \tilde{c}_{G,r}) \right. \\
&\quad \left. + c_{G,r} \tilde{c}_{G,r} + c_{G,i} \tilde{c}_{G,i} + i(-c_{G,r} \tilde{c}_{G,i} + c_{G,i} \tilde{c}_{G,r}) \right] \\
&= 2 \sum_{|G|} [c_{G,r} \tilde{c}_{G,r} + c_{G,i} \tilde{c}_{G,i}].
\end{aligned}$$

Die Halbierung des Speicheraufwandes birgt leider darüber hinaus noch einigen weiteren Aufwand an Überlegungen, die angestellt werden müssen, um Rechnungen insbesondere mit dem Impulsoperator korrekt zu halten. Diese Darlegung verschieben wir jedoch auf Anhang A.6, da die Problematik rein technischer und nicht analytischer Natur ist.

**Unveränderliche Ionen und Pseudopotentiale** Als freie Lösung eignen sich die Ebenen Wellen schlecht, um die elektronische Wellenfunktion in Kernnähe abzubilden, da dort sehr viele von ihnen benötigt würden, um die starke Lokalisierung wiederzugeben. Da wir im Rahmen der DFT besonders an Bindungen zwischen Molekülen und an dem Verhalten von Festkörpern interessiert sind, genügt es, ausschließlich die Valenzelektronen in Betracht zu ziehen, da beobachtet wurde, dass sich die Rumpfelektronen bei Bindungsvorgängen nur wenig ändern. Die Idee ist also, das Potential der Rumpfelektronen mit dem Potential des Kerns zu verschmelzen. Dies ist die *Näherung der unveränderlichen Ionen*<sup>23</sup>. Für eine genauere Darstellung möchten wir auf [44] Kapitel 9.4f, insbesondere auf [40] und [66] verweisen, dessen Pseudopotentialgenerator wir verwenden.

Diese Näherung erfordert einige formeltechnische Umstellung und Aufspaltung der Gleichungen. Insbesondere das Austausch-Korrelations-Funktional erfährt durch die Aufspaltung der Gesamtelektronen-  $n(r)$  in Rumpf-  $n^R(r)$  und Valenzdichte  $n^V(r)$  einen Korrekturterm  $\Delta \mathcal{E}_{XC}[n] = \mathcal{E}_{XC}[\sum_{I=1}^M n_I^R + n^V] - \mathcal{E}_{XC}[\sum_{I=1}^M n_I^R] - \mathcal{E}_{XC}[n^V]$ , der sich aus dem Vergleich der jeweiligen Kohn-Sham-Gleichungen ergibt. Zusätzlich bestimmt dieses effektive Potential zwar eindeutig die Energien und Zustände der Valen-

<sup>23</sup>engl. *frozen core approximation*

zelektronen, aber im Umkehrschluss ergibt sich eine Nicht-Eindeutigkeit des Potentials. Dies sei kurz nachfolgend dargestellt.

Sei  $H$  der Hilbert-Raum der Einteilchen-Kohn-Sham-Zustände, unterteilt in den Unterraum der Rumpfzustände  $\phi_j \in H^R$  und den der Valenzzustände  $\varphi_i \in H^V$ :  $H = H^R \otimes H^V$ . Wir definieren einen Projektionsoperator auf die Rumpfzustände,

$$P^R = \sum_{j=1}^{Rumpf} |\phi_j\rangle\langle\phi_j|, \quad (90)$$

und nutzen ihn, um zu einem Valenzzustand  $\varphi_i$  die Rumpfzustände hinzuzufügen:  $\psi_i = \varphi_i - P^R\varphi_i$ . Setzen wir  $\psi_i$  in die Kohn-Sham-Gleichung (46) ein, erhalten wir

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + U - \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U\right)P^R\right] \varphi_i &= \varepsilon_i\varphi_i - \varepsilon_i P^R\varphi_i \\ \iff \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_i^{Ps}\right] \varphi_i &= \varepsilon_i\varphi_i \end{aligned} \quad (91)$$

$$\text{mit } U_i^{Ps} = U + \sum_j^{Rumpf} (\varepsilon_i - \varepsilon_j^R) |\phi_j^R\rangle\langle\phi_j^R|,$$

(91) ist dabei die Gleichung des Pseudoatoms mit dem Pseudopotential  $U_i^{Ps}$ . Wird statt  $U_i^{Ps}$  eine Linearkombination von  $U_i^{Ps}$  und  $U_k^{Ps}$  verwendet, führt dies zu sogenannten Geisterzuständen, also unphysikalischen Energieeigenwerten zusätzlich zu den Valenzenergien.

Wurden die Pseudopotentiale zunächst rein empirisch eingeführt, werden sie mittlerweile zur numerischen Vereinfachung genutzt. Das Energiefunktional (50) bzw. (51) hängt nur implizit über die Eigenwerte  $\varepsilon_j$  und Dichte  $n(r)$  vom effektiven ionischen Potential ab. Wir können also die obige Freiheit der Nicht-Eindeutigkeit verwenden, um die bei der Entwicklung nach Ebenen Wellen auftretenden, starken Valenzoszillationen im Rumpfbereich zu vermeiden und so die Singularität und starken Schwankungen des wahren ionischen Potentials am Kernort  $R$  zu umgehen. Dabei muss jedoch die Bedingung der *Übertragbarkeit* erfüllt sein, d. h. an die Konstruktion solcher *normerhaltender Potentiale* werden vier Bedingungen gestellt:

1. Die Eigenwerte der Valenzelektronen sollen beim Pseudoatom mit denen der Gesamtelektronenrechnung übereinstimmen.
2. Die Eigenfunktionen der Valenzelektronen sollen beim Pseudoatom mit denen der Gesamtelektronenrechnung außerhalb des Rumpfbereichs  $r > r_R$  übereinstimmen.
3. Die Integrale von 0 bis  $r > r_R$  der Ladungsdichte des Pseudoatoms sollen mit denen der Gesamtelektronenrechnung übereinstimmen.
4. Die logarithmischen Ableitungen der Eigenfunktionen und ihre erste Ableitung nach der Energie sollen beim Pseudoatom mit denen der Gesamtelektronenrechnung für  $r > r_R$  übereinstimmen.

Hierbei soll der Rumpfradius  $r_R$  so klein sein, dass sich die Rumpfzustände unter chemischen Bindungen nicht überlappen. Zugrundeliegende Motivation dieser vier Bedingungen ist die Normerhaltung der Ladungsdichte. Insbesondere die vierte Bedingungen ist ein hinreichender Test für die genannte Übertragbarkeit [67].

Die Pseudopotentiale enthalten konkret sowohl einen attraktiven Coulombterm als auch einen kurzreichweitigen Term, welcher Kern-Valenz-Orthogonalität, Coulombwechselwirkungen zwischen Kern und Valenzelektronen, Austausch- und Korrelationseffekte widerspiegeln soll. Die Normerhaltung bedeutet, dass unter Pseudopotentialen nicht nur die Valenzwellenfunktion außerhalb des Kerns einer Gesamtelektronenlösung entsprechen soll, sondern auch dass innerhalb die gleiche Ladungsmenge vorhanden sein muss. Dies wird durch nicht-lokale Pseudopotentiale erreicht [68]:

$$V_I(r) = V_I^{loc}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} V_{I,l}^{nl}(r) \mathcal{P}_l.$$

$\mathcal{P}_l = \sum_{m=-l}^{+l} |l, m\rangle \langle l, m|$  ist hierbei der Drehimpulsprojektor zum Drehimpulsoperator  $L^{24}$ .

**Ewaldsumme** Durch die Einführung der unveränderlichen Ionen, der Aufspaltung der Gesamtelektronendichte und durch die Pseudopotentiale verändern sich die Selbstwechselwirkungsenergien, wie wir sie bisher eingeführt haben. Aber auch die periodischen Randbedingungen verändern die Art der Gesamtenergieberechnung. Denn um die Energie der langreichweitigen Coulombwechselwirkung der Ionen an Orten  $r_I$  und  $r_J$  zu erfassen, darf nicht nur über die betrachtete periodische Zelle summiert werden. Die Summation muss auch über alle Bildzellen des makroskopischen Körpers erfolgen, deren Ursprung durch den Aufpunktvektor  $R$  gegeben ist, dessen drei ganzzahlige Komponenten wir im Index  $n$  zusammenfassen:

$$V = \frac{1}{2} \sum_n \left[ \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{q_I q_J}{|r_I - r_J - R|} \right]. \quad (92)$$

Hier soll ' deutlich machen, dass nicht über  $|r_I - r_J - R| = 0$  summiert wird. Dieser Ausdruck konvergiert einerseits nur sehr langsam für  $|R| \rightarrow \infty$ . Vorallem aber ist er nicht absolut konvergent und somit nicht wohldefiniert. Dies wird mit Hilfe der Ewald-Methode unter Reorganisation der Summanden behoben, und zwar in einer Zuordnung dieser zu sphärischen Schalen unter Annahme von Ladungsneutralität. Dazu werden zu den Punktladungen gaußförmige Abschirmladungen addiert. Sie wirken wie eine ionische Atmosphäre und machen die Wechselwirkung kurzreichweitig. D. h. es wird ein Abschneideradius  $R_{cut}$  gewählt und bis zu diesem aufsummiert. Zur Kompensation der Abschirmladungen werden entsprechende Ladungen mit umgekehrtem Vorzeichen eingeführt. Diese sind kontinuierlich und im reziproken, fouriertransformierten Raum daher leicht aufzuaddieren. Eine anschließende inverse Fouriertransformation führt die Kompensationsladungen wieder in den Realraum.

Formeltechnisch gründen wir uns vollständig auf die Darlegung in [40], und verweisen außerdem auf Kleinman und Bylander, die eine gute Zusammenfassung in [69] liefern und deren dort vorgestellte Methode verwendet wird, um die Anzahl der benötigten Integrale und damit den Aufwand von  $m_n(n+1)/2$  auf  $m_n$  zu reduzieren.<sup>25</sup>

<sup>24</sup> $l, m$  sind Eigenwerte von  $L^2$  und  $L_3$

<sup>25</sup> $n$  ist die Anzahl der Ebenen Wellen,  $m_n$  die Zahl der Gitterpunkte in der Brillouin-Zone.

### 2.2.6 Zusammenfassung der gemachten Näherungen

Wir wollen die gemachten Näherungen noch einmal kurz zusammenfassen.

Zuerst ersetzen wir das unbekanntes exakte Austausch-Korrelations-Funktional durch das des homogenen Elektronengases, die lokale Dichtenäherung (LDA). Sie versagt teilweise bei der Vorhersage von Bindungsenergien aufgrund der angesprochenen Probleme mit der fehlenden Asymptotik, stellt im Allgemeinen aber eine sehr robuste Näherung dar.

Die zweite Näherung war die Annahme periodischer Randbedingungen. Diese sind in Kristallen gegeben, insofern stellen sie dort keine Näherung dar. Betrachten wir jedoch amorphe Körper oder Gase, so werden wir statistisch mitteln. Die uns interessierenden Nanoröhren wiederum lassen sich entweder als auf einer Achse periodisch fortgesetzt betrachten oder einzeln abschnittsweise in eine entsprechend große Zelle einschließen.

Die letzte Näherung war die der unveränderlichen Ionen. Sie betrifft die Rumpfelektronen, welche in chemischen Bindungen aufgrund des praktisch nicht vorhandenen Überlapps keine Rolle spielen. Es ergibt also physikalisch Sinn, wenn auch nicht rigoros, sie aus den Berechnungen zu entfernen, indem ein effektives, ionisches Potential zusammen mit dem Feld der Kernladung bestimmt wird. Dies führt zu einer Reihe von weiteren Problemen mit möglichen Geisterzuständen, notwendigen Korrekturen zur Austausch-Korrelations-Energie und Verfälschungen durch die Glättung der Dichte in Kernnähe. Gleichzeitig beinhaltet es jedoch auch die Freiheit, Schwierigkeiten in Kernnähe durch Ebene Wellen, die für gebundene Systeme eigentlich nicht geeignet sind, zu beseitigen. Innerhalb dieser Näherung steckt auch die Ewald-Summierung, welche die langsam konvergente Reihe der klassischen, aber unendlich reichweitigen Coulombwechselwirkung in zwei konvergierende Teile umschreibt. Sie benötigt jedoch einen Abschneideradius, also wieder eine Näherung.

Dies sind die physikalisch motivierten Näherungen an das eigentlich exakte System. Weitere werden mit der notwendigen Diskretisierung folgen. Neben der Ewald-Summierung wird auch für die Koeffizientenentwicklung der Wellenfunktion in Ebenen Wellen eine Abschneidebedingung benötigt. Um Fouriertransformationen benutzen zu können, ist eine Ortsdiskretisierung nötig, so dass der dreidimensionale Raum in diskreten Gitterpunkten genähert wird. Auf all das werden wir in Kapitel 3 zu sprechen kommen.

### 2.2.7 Zusammenfassung der Formeln

Bevor wir zur eigentlichen Anwendung der Dichtefunktionaltheorie kommen, wollen wir den bisher hergeleiteten Formalismus so knapp wie möglich und dennoch so vollständig wie nötig darstellen. Wir entnehmen sämtliche Formeln aus [40].

**Wellenfunktion und Dichte** Die Entwicklung der Wellenfunktion und der Dichte ist wie folgt

$$\psi_{n,k}(r) = \exp(ik \cdot r) u_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G c_{n,k,G} \exp(i(k+G) \cdot r), \quad (93)$$

$$n(r) = \frac{1}{V} \sum_n f_{n,k} |\psi_{n,k}(r)(r)|^2, \quad (94)$$



wobei  $n$  der Index der Wellenfunktion,  $k$  und  $G$  Wellenvektoren,  $f_{n,k}$  die Besetzungszahl des  $n$ -ten Orbitals und  $V$  das Volumen der Zelle  $\Omega$  ist.

**Totale Energie** Die totale Energie der Valenzzustände — herbei soll  $\tilde{\sim}$  die Umstellung aufgrund der Pseudopotentiale andeuten —

$$E_{total} = E_{kin} + \tilde{E}_{ps,lokal} + \tilde{E}_{ps,nl} + E_{XC} + E_H[\tilde{n}] + \tilde{E}_{K-K} \quad (95)$$

besteht aus folgenden Anteilen: der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_n f_{n,k} \sum_G |G+k|^2 |c_{n,k,G}|^2, \quad (96)$$

der Energie des lokalen Pseudopotentials

$$E_{ps,lokal} = V \sum_G \underbrace{\sum_{I_s} S_{I_s}(G) \phi_{I_s}^{ps,lokal}(G)}_{V_{ps,lokal}(G)} \tilde{n}(G), \quad (97)$$

$$\text{mit } S_{I_s}(G) = \sum_{I_a} \exp(iG \cdot R_{I_s, I_a})$$

$$\text{und } \phi_{I_s}^{ps,lokal}(G) = \frac{4}{\pi} \int_0^\infty r^2 j_0(r|G|) \left( v_{I_s}^{lokal}(r) + \frac{Z_{I_s}}{r} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{r_{I_s}^{\text{Gauß}}}\right) \right) dr,$$

$$\text{sowie } \tilde{n}(G) = \frac{1}{V} \int_\Omega n(r) \exp(-iG \cdot r) dr,$$

wobei  $S_{I_s}$  Strukturfaktor des Ions  $I_s$ , summiert über die Ionen  $I_a$  mit Abstandsvektor  $R_{I_s, I_a} = R_{I_s} - R_{I_a}$ , und  $\phi_{I_s}^{ps,lokal}$  Formfaktor heißen und  $\tilde{n}(G)$  die Dichte im reziproken Raum ist. Außerdem ist  $j_l$  die  $l$ -te Besselfunktion und  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x'^2) dx'$  die Gaußsche Fehlerfunktion,  $\operatorname{erfc}(x)$  die dazu komplementäre,  $Z_{I_s}$  die Kernladung,  $r_{I_s}^{\text{Gauß}}$  des Ions  $I_s$ ,  $v_{I_s}^{lokal}(r)$  schließlich ist der Radialanteil der Kleinman-Bylander-Form.

Weiterer Anteil ist die Energie des nicht-lokalen Pseudopotentials

$$E_{ps,nl} = \sum_n f_{n,k} \sum_{I_s, I_a, l, m} \underbrace{\left| \sum_G \exp(-i(G+k)R_{I_s, I_a}) \phi_{I_s, l, m}^{ps, nl}(G+k) c_{l, k, G} \right|^2}_{f_{n, I_s, I_a, l, m}^{nl}(k)}, \quad (98)$$

$$\text{mit } \phi_{I_s, l, m}^{ps, nl}(G) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int_0^\infty r^2 j_l(r|G|) \Delta v_{I_s, l}^{nl}(r) R_{I_s, l}(r) y_{lm}(\vartheta_G, \varphi_G) dr,$$

$$\text{wobei } y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{lm}(\vartheta, \varphi) + (-1)^m Y_{l, -m}(\vartheta, \varphi)) & \text{für } m > 0 \\ Y_{l, 0}(\vartheta, \varphi) & \text{für } m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{lm}(\vartheta, \varphi) - (-1)^m Y_{l, -m}(\vartheta, \varphi)) & \text{für } m < 0 \end{cases}$$

$$\text{und } w_{I_s, l}^{nl} = \frac{4\pi}{V} (2l+1) \left( \int_0^\infty r^2 R_{I_s, l}(r) \Delta v_{I_s, l}^{nl} R_{I_s, l}(r) dr \right),$$

wobei  $l, m$  Quantenzahlen zu den Drehimpulsoperatoren  $L^2$  und  $L_3$ ,  $f_{n, I_s, I_a, l, m}^{nl}(k)$  nicht-lokale Formfaktoren,  $Y_{lm}$  die Kugelflächenfunktion sind, sowie  $\Delta v_{I_s, l}^{nl}(r) = v_{I_s, l}^{nl}(r) - v_{I_s, l}^{loc}(r)$  der nicht-lokale Radialanteil der Kleinman-Bylander-Form,  $\vartheta_G$  und  $\varphi_G$  die Winkel des reziproken Gittervektors  $G$  in Radialdarstellung.

Weiterhin Anteil hat die Austausch-Korrelations-Energie,

$$E_{XC} = \int_{\Omega} \underbrace{(n(r) + n^{pc}(r))}_{\tilde{n}^{pc}} \varepsilon_{XC}^{LDA}(n(r) + n^{pc}(r)) dr = V \sum_G \widehat{\varepsilon}_{XC}^{LDA}(G) \widehat{n}^{pc}(G) \quad (99)$$

$$\text{mit } n^{pc}(r) = \sum_G \exp(iG \cdot r) \underbrace{\sum_{I_s} S(G) \phi_{I_s}^{pc}(G)}_{\widehat{n}^{pc}(G)},$$

$$\text{wobei } \phi_{I_s}^{pc}(G) = \frac{4\pi}{V} \int_0^{\infty} r^2 j_0(r|G|) n_{I_s}^{pc}(r) dr$$

$$\text{und } n_{I_s}^{pc}(r) = \left\{ \begin{array}{ll} n_{I_s}^{c,AE}(r) & \text{für } r \geq r_{I_s}^{pc} \\ g(r) = c_0 + \sum_{i=3}^6 c_i r^i & \text{für } r < r_{I_s}^{pc} \end{array} \right\},$$

wobei  $n^{pc}$  die Partial-Rumpfdichte ist, und  $g(r)$  als glattes Polynom gewählt innerhalb des Kernradius  $r_{I_s}^{pc}$  wird, und ebenso die elektrostatischen Energie, die sich aus klassischer Hartree-, Kern-Kern- und Selbstwechselwirkung zusammensetzt,

$$E_{ES} = 2\pi V \sum_{G \neq 0} \frac{|\widehat{n}(G) + \widehat{n}^{\text{Gauß}}(G)|^2}{|G|^2} - \sum_{I_s, I_a} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{Z_{I_s}^2}{r_{I_s}^{\text{Gauß}}} + \frac{1}{2} \sum_L \sum_{(I_s, I_a, J_s, J_a)} \frac{Z_{I_s} Z_{I_a}}{|R_{I_s, I_a} - R_{J_s, J_a} - L|} \operatorname{erfc} \left( \frac{|R_{I_s, I_a} - R_{J_s, J_a} - L|}{\sqrt{r_{I_s}^{\text{Gauß}} + r_{J_s}^{\text{Gauß}}}} \right), \quad (100)$$

$$\text{mit } \widehat{n}^{\text{Gauß}}(G) = \sum_{I_s} S_{I_s}(G) \phi_{I_s}^{\text{Gauß}}(G),$$

$$\text{wobei } \phi_{I_s}^{\text{Gauß}} = -\frac{Z_{I_s}}{V} \exp \left( -\frac{1}{4} (r_{I_s}^{\text{Gauß}})^2 |G|^2 \right),$$

wobei  $\widehat{n}^{\text{Gauß}}(G)$  die zusätzliche Gauß-Dichte aus den Abschirmladungen im reziproken Raum mit den jeweiligen Gaußradien  $r_{I_s}^{\text{Gauß}}$  des Ions  $I_s$  ist.

**Kohn-Sham-Gleichung** Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichung

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{ps, \text{lokal}}(r) + v^{ps, nl}(r) + v_H(r) + v_{XC}(r) \right] \psi_{n,k}(r) = \varepsilon_{n,k} \psi_{n,k}(r) \quad (101)$$

innerhalb eines Minimierungsverfahrens benötigen wir den Gradienten der Wellenfunktion

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{\text{tot}}[\{\overline{\Psi}_j\}]}{\partial \overline{\Psi}_j} = \underbrace{\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS} \right)}_{H^{KS}} \Psi_j. \quad (102)$$

Die verschiedenen Anteile von  $\langle \chi_{k+G} | T + \underbrace{V^H + V^{ps, \text{lokal}} + V^{XC}}_{V^{\text{lokal}}} + V^{ps, nl} | \psi_{n,k} \rangle$  werden im Folgenden angegeben.

**Kinetischer Gradient**

$$\langle \chi_{k+G} | T | \psi_{n,k} \rangle = \frac{1}{2} |G + k|^2 c_{n,k,G}. \quad (103)$$

**Lokale Potentiale**

$$\langle \chi_{k+G} | V^{lokal} | \Psi_{n,k} \rangle = \frac{1}{V} \int_{\Omega} V^{lokal} \exp(-iG \cdot r) dr, \quad (104)$$

$$\text{mit } V^{lokal} = \sum_G \left( V^H + V^{ps,lokal}(G) \right) \exp(iG \cdot r) + V^{XC}(r)$$

$$\text{und } V^{ps,lokal} = \sum_{I_s} S_{I_s}(G) \Phi_{I_s}^{ps,loc}(G),$$

$$\text{wobei } V^H = \frac{4\pi}{|G|^2} (\hat{n}(G) + \hat{n}^{\text{Gau\ss}}(G)),$$

$$\text{sowie } V^{XC} = \epsilon_{XC}^{LDA}(n(r)) + \left( \frac{d\epsilon_{XC}^{LDA}(n)}{dn} \right)_{n=n(r)} n(r).$$

**Nicht-lokales Potential**

$$\langle \chi_{k+G} | V^{ps,nl} | \Psi_{n,k} \rangle = \sum_{I_s, I_a} \sum_{l, m} w_{I_s, l}^{nl} J_{n, I_s, I_a, l, m}^{nl}(k) \exp(iG \cdot R_{I_s, I_a}) \Phi_{I_s, l, m}^{ps, nl}(G+k). \quad (105)$$

## 2.3 Anwendungen der Dichtefunktionaltheorie

In den folgenden beiden Abschnitten soll es um konkrete Berechnungen mittels der oben niedergelegten Dichtefunktionaltheorie und die Behandlung der dabei auftretenden Schwierigkeiten gehen. Mit dem zuvor dargestellten Formalismus können wir die Grundzustandsenergie eines Systems berechnen. Würden wir auch die Newtonsche Bewegungsgleichungen für die Kerne lösen, so ließe sich Moleküldynamik oder Strukturoptimierung - Finden einer stabilen Struktur unter bestimmten Randbedingungen - betreiben, siehe [40]. Unsere Zielsetzung ist jedoch das Berechnen elektromagnetischer Eigenschaften.

Wir wollen kurz die folgenden Anwendungen und ihre Probleme beschreiben: Die Kohn-Sham-Eigenwerte sind zunächst unphysikalisch, bis auf den größten. Mit ihm und einem zusätzlich eingeführten, unbesetzten Orbital lässt sich näherungsweise die Bandlückenenergie bestimmen, welche zur Klassifikation der Halbleiter-/Isolatoreigenschaft dient. Mittels Störtheorie wollen wir anschließend ein äußeres, homogenes, magnetisches Feld anlegen. Diese Störung benötigt jedoch die Anwendung des Ortsoperators, der unter periodischen Randbedingungen nicht wohldefiniert ist. Mit Hilfe maximal lokalisierter Wannierfunktionen und einer Umdefinition wird seine Anwendung jedoch möglich sein. Zur Anwendungen der Störung werden weitere Orbitale hinzukommen, welche die gestörten Wellenfunktionen in erster Ordnung repräsentieren, mittels derer wir die elektronische Stromdichte bestimmen können. Sie entsteht durch das Einwirken des äußeren Feldes und bedingt wiederum ein induziertes Magnetfeld, dessen Verhältnis zum äußeren angelegten den chemischen Abschirmtensor und die magnetische Suszeptibilität bestimmt. Diese werden wir im Rahmen der abschließenden Ausführungen zur Kernspinresonanz definieren.

### 2.3.1 Leitereigenschaft

Wir folgen Kittel [64] in diesem Abschnitt. Um festzulegen, ob ein Material elektrisch leitend ist, dient die Bandlücke  $E_g$  als Maßstab. Diese beschreibt die Ausdehnung eines Bereichs, in dem keine elektronischen Zustände erlaubt sind. Als grobe Grenze wird 3 eV gewählt, um zwischen Leitern ( $E_g < 0$  eV), Halbleitern ( $0 > E_g > 3$  eV) und Isolatoren ( $E_g > 3$  eV) zu unterscheiden. Besonders Halbleiter bieten interessante Anwendungsmöglichkeiten, da sie als Einwegleiter oder als Schalter verwendet werden können. Entscheidend ist zunächst die Anzahl der freien Elektronen im Medium, die nicht an Gitteratome gebunden sind - die Leitfähigkeit. Durch Dotierung<sup>26</sup> des Halbleiters mit drei- oder fünfwertigen Akzeptor- und Donatorelementen kann diese gesteigert werden. An der Grenzschicht zweier unterschiedlich dotierter Halbleiter bildet sich eine ladungsfreie Zone, da freie Ladungsträger aus dem einen Medium durch diese Schicht in das jeweilige andere wandern und dortige neutralisieren. Es bildet sich unter Gleichgewichtsbedingungen ein elektrisches Feld in Höhe der Bandlücke, durch das der kurzfristige Ladungsfluss versiegt. Durch Anbringen eines äußeren Feldes kann diese Raumladungszone jedoch entweder so weit verkleinert werden, dass

<sup>26</sup>Das ist die Einbringung von Fremdatomen in das Gitter des Halbleiters mit einer „Verunreinigung“ in der Größenordnung von  $10^{-10}$ . Bei den bedeutenden, vierwertigen Halbleitern Germanium und Silizium wird mit den Stoffen Bor, Indium, Aluminium oder Gallium bzw. den fünfwertigen Elementen Phosphor, Arsen oder Antimon dotiert. Gemischte drei-fünfwertige Halbleiter wie Galliumarsenid werden wiederum mit vierwertigen Stoffen wie Kohlenstoff, Silizium oder Gold verunreinigt.

wieder ein Strom fließt, oder so vergrößert, dass nur noch eine verschwindend geringe Ladung durch Wärmediffusion den Weg durch das Material findet. Dies beschreibt in einfachen Worten den Vorgang innerhalb einer pn-Diode, einem Einwegleiter. Für einen Transistor werden drei Schichten mit wechselnder Dotierung verwendet. Durch Anlegung einer Spannung zwischen mittlerem und einem äußeren Block kann wieder die Raumladungszone so verkleinert werden, dass anschließend ein Strom durch den gesamten Transistor fließt. Heutzutage können Schalter in  $65\text{nm}$ -Größe durch lithographische Prozesse gefertigt werden und ermöglichen dadurch auch die verschwenderische Rechenkapazität dieser bescheidenen numerischen Arbeit.

Im Folgenden wollen wir darlegen, wie wir die Bandlücke mittels der im letzten Abschnitt 2.2 hergeleiteten Dichtefunktionaltheorie näherungsweise berechnen wollen. Dazu beginnen wir mit der Definition der Bandlücke aus Valenz- und Leitungsbandenergien. Diese muss jedoch zunächst genähert werden, da wir keine ionischen Systeme berechnen können, was uns zur HOMO-LUMO-Gap führt, der Bandlücke in Molekülen. Mittels einer einfachen Vorstellung eines freien Elektrons im Feld der vorhandenen Elektronen werden wir schließlich eine einfach zu berechnende Näherung an die Bandlücke finden.

**Bandlücke** Wir folgen zunächst [70] und betrachten ein System nicht-wechselwirkender Elektronen mit aufsteigendem Energiespektrum  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ , wobei der Abstand wie  $O(M^{-p})$  —  $M$  Elektronenzahl,  $p$  sei ein positiver Bruchteil von 1 — abfallen soll. Generell soll das System groß sein, also  $M \rightarrow \infty$ . Der Isolator soll eine Lücke der Größe  $\epsilon_g$  zwischen  $\epsilon_N$  und  $\epsilon_{N+1}$  mit Abstand der Ordnung  $O(1)$  haben,

$$\epsilon_g = \epsilon_{N+1} - \epsilon_N.$$

Die Grundzustandsdichte  $n_M(r)$  von  $M$  Elektronen ergibt sich aus dem Stationaritätsprinzip (40):  $\frac{\partial \mathcal{T}_{s,M}}{\partial n} + V = \mu_M$ . Für das chemische Potential gilt  $\mu_M = \epsilon_M + O(M^{-p})$ . Es ist wohldefiniert außer für  $\mu_N$ , dieses liegt irgendwo zwischen  $\epsilon_N$  und  $\epsilon_{N+1}$ . Betrachten wir nun die beiden Grenzwerte von oben  $M \rightarrow N+1$  und von unten  $M \rightarrow N$ , dann erhalten wir:

$$\epsilon_g = \frac{\partial \mathcal{T}_s}{\partial n_+} - \frac{\partial \mathcal{T}_s}{\partial n_-},$$

wobei  $\frac{\partial \mathcal{T}_s}{\partial n_{\pm}} = \lim_{M \rightarrow N+1, N} \frac{\partial \mathcal{T}_s}{\partial n}.$  (106)

Die Bandlücke entspricht also einer Unstetigkeit im kinetischen Funktional. Hartree- und elektrostatischer Teil sind stetig, da rein dichteabhängig. Für ein wechselwirkendes System kommt zusätzlich eine Unstetigkeit im Austausch-Korrelations-Funktional hinzu.

Die Bandlücke kann nun rigoros aus den Einteilchenanregungsenergien definiert werden [71]. Es ist die Differenz zwischen dem niedrigsten Leitungsband  $\epsilon_c$  und dem höchst besetzten Valenzband  $\epsilon_v$ :

$$\epsilon_c = E_{N+1} - E_N, \quad (107)$$

$$\epsilon_v = E_N - E_{N-1}, \quad (108)$$

$$E_g = \epsilon_c - \epsilon_v. \quad (109)$$

Hierbei bezeichnet  $E_N$  die Gesamtenergie des N-Teilchen-Grundzustands.

**HOMO-LUMO** In unserem DFT-Kontext sind die Größen  $E_{N+1}$  und  $E_{N-1}$  jedoch nicht ermittelbar, deswegen wollen wir stattdessen versuchen,  $E_g$  in Beziehung zu den in (46) definierten Kohn-Sham-Eigenwerten zu setzen.  $\varepsilon_j(M)$  bezeichnet hier den j-ten Kohn-Sham-Eigenwert eines M-Elektron-Grundzustands.

Wir wollen zeigen, dass sich Leitungs- und Valenzenergie auch wie folgt schreiben lassen [70]:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{N+1}(N+1), \quad (110)$$

$$\varepsilon_v = \varepsilon_N(N). \quad (111)$$

Denn wird folgende Dichte  $n_M(N) = \sum_{j=1}^M |\psi_j(N)|^2$  definiert, d. h. als die Summe über die Einzeldichte der ersten M Wellenfunktionen eines N-Elektron-Systems, dann läßt sich (108) wie folgt umschreiben:

$$\varepsilon_v = E[n_N(N)] - E[n_{N-1}(N-1)].$$

$n_{N-1}(N-1)$  ist nun immer noch nicht zugänglich, eine Näherung durch  $n_{N-1}(N)$  hat jedoch nur einen Fehler von  $O(N^{-1})$ . Wir fassen also die Valenzenergie  $\varepsilon_v$  als die Differenz der Energiefunktionale eines N-Elektronensystems mit der obig definierten Dichte  $n_N$  und eines N-Elektronensystems mit der Dichte  $n_{N-1}$  auf:

$$\begin{aligned} \varepsilon_v &\approx E[n_N(N)] - E[n_{N-1}(N)] = \int \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial n_N} n_N(N) d^3 r - \int \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial n_N} n_{N-1}(N) d^3 r \\ &= \int \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial n_N} |\psi_N(N)|^2 d^3 r \\ &= \int \langle \psi_N(N) | \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial n_N} | \psi_N(N) \rangle d^3 r \\ &= \varepsilon_N(N). \end{aligned}$$

Die letzte Äquivalenz folgt aus der obigen Stationaritätsbedingung für eine Grundzustandsdichte  $n_M(r)$  und der Kohn-Sham-Gleichung (46). Wir erhalten also (111), ähnlich folgt (110). Somit folgt für die Bandlücke

$$\varepsilon_g \approx \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N) = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) + \Delta_{XC}. \quad (112)$$

Den Unterschied  $\Delta_{XC}$  besteht in den schon erwähnten fehlenden Austausch-Korrelations-Korrekturen. In [70] leiten Sham und Schlüter für die Unstetigkeit einen exakten Ausdruck her. Wie zu sehen ist, liegt dies sehr nahe an der „naiven“ Definition der Bandlücke als Differenz zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten Orbital. Diese wird auch als HOMO-LUMO-Gap<sup>27</sup> bezeichnet. Man kann diese naive Definition wie folgt interpretieren: Die Kohn-Sham-Eigenwerte haben keine physikalische Bedeutung bis auf den obersten  $\varepsilon_N(N)$ , welcher der Einfach-Ionisationsenergie entspricht [72]. Gleichzeitig ist  $\varepsilon_{N+1}(N)$  die Energie des  $N+1$ -ten Elektrons, welches sich im Feld der  $N$  Valenzelektronen bewegt, ohne dieses Feld zu beeinflussen.

<sup>27</sup> „highest occupied molecular orbit“, „lowest unoccupied molecular orbit“

Also im Sinne eines freien Elektrons im Medium. Der Zusatzterm  $\Delta_{XC}$  muss jedoch entstehen, da dieses Elektron immer noch dem Pauliprinzip gehorchen muss und dynamische Korrelationen bewirkt.

Über diesen dargestellten Ansatz ist jedoch eine näherungsweise Bestimmung der Bandlücke mühelos möglich, indem ein zusätzliches unbesetztes Orbital orthogonal zu den übrigen in die Rechnung eingebracht wird, dessen Eigenwert in Abhängigkeit der besetzten Dichte minimiert wird. Wir erhalten also im unbesetzten Fall folgendes Energiefunktional mit  $N_\Psi$  der Zahl der besetzten Zustände.

$$\mathcal{E}^{unbesetzt}[\{\Psi_i\}_{N_\Psi+1}] = \langle \Psi_{N_\Psi+1} | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion} + \frac{1}{2}V_H[n^{besetzt}] + \epsilon_{XC}[n^{besetzt}] | \Psi_{N_\Psi+1} \rangle. \quad (113)$$

### 2.3.2 Dichtefunktionalstörtheorie

In den drei folgenden Abschnitten wird es darum gehen, wie das magnetische Feld im Rahmen der Dichtefunktionalstörtheorie in den Hamiltonian (36) einzubauen, die gestörten Wellenfunktionen und Dichten zu berechnen und aus ihnen die Stromdichte zu erhalten sind. Mit ihr kommen wir zur eigentlichen zweiten Anwendung, der Kernresonanz-Spektroskopie und den damit verbundenen Größen, dem chemischen Abschirmtensor und nebenbei der magnetischen Suszeptibilität.

Zunächst wollen wir jedoch mit einer allgemeinen Einführung anhand der Rayleigh-Schrödinger-Störtheorie beginnen, anschließend mittels dieser klären, ob das magnetische Feld überhaupt als kleine Störung der zuvor berechneten Grundzustände betrachtet werden darf, d. h. die Energiezustandsverschiebungen durch das störende Magnetfeld klein sind, und schließlich die Dichtefunktionalstörtheorie herleiten und auf unser Problem anwenden.

**Rayleigh-Schrödinger Störtheorie** Der Hamiltonian  $H_{HK}$  (siehe (36)) lässt sich in zwei Anteile aufspalten - wir folgen in diesem Paragraphen der Darstellung in [41], Kapitel 11.1:

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)}. \quad (114)$$

$\lambda$  wird Störparameter genannt und koppelt die Störung  $H^{(1)}$  an das ungestörte System, repräsentiert durch  $H^{(0)} = H_{HK}$ . Wir nehmen an, dass wir dessen Eigenfunktionen  $|\Psi_n^{(0)}\rangle$  und -werte  $\epsilon_n^{(0)}$  exakt kennen:  $H^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle = \epsilon_n^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle$ . Wir suchen nun die stationären Zustände  $H|\Psi_n\rangle = \epsilon_n|\Psi_n\rangle$ . Da die Störung klein sein soll, wird um den Parameter  $\lambda$  in folgenden Reihen entwickelt.

$$\begin{aligned} \epsilon_n &= \epsilon_n^{(0)} + \lambda\epsilon_n^{(1)} + \lambda^2\epsilon_n^{(2)} + \dots, \\ |\Psi_n\rangle &= |\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (115)$$

Wir wollen der Einfachheit halber zusätzlich annehmen, dass die Grundzustände  $|\Psi_n^{(0)}\rangle$  nicht entartet sind, es gilt also  $\epsilon_i^{(0)} \neq \epsilon_j^{(0)}$  für paarweise ungleiche Indizes  $(i, j)$ . Einsetzen in (114),

$$\begin{aligned} &(H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \dots)(|\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= (\epsilon_n^{(0)} + \lambda\epsilon_n^{(1)} + \lambda^2\epsilon_n^{(2)} + \dots)(|\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots), \end{aligned}$$

und anschließendes Sortieren bis zur zweiten Ordnung des Parameters  $\lambda$  liefert drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} H^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle &= \varepsilon_n^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle, \\ H^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + H^{(1)}|\Psi_n^{(0)}\rangle &= \varepsilon_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)}|\Psi_n^{(0)}\rangle, \\ H^{(0)}|\Psi_n^{(2)}\rangle + H^{(1)}|\Psi_n^{(1)}\rangle &= \varepsilon_n^{(0)}|\Psi_n^{(2)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + \varepsilon_n^{(2)}|\Psi_n^{(0)}\rangle. \end{aligned}$$

Zunächst müssen wir noch eine Normierung der gestörten zu den ungestörten Zuständen festlegen:  $\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n\rangle = 1 = \underbrace{\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(i=0)}\rangle}_{=1} + \underbrace{\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(i\neq 0)}\rangle}_{=0}$ . Anschließend multiplizieren wir mit  $\langle\Psi_n^{(0)}|$  und erhalten die ungestörte Energie und Störkorrekturen, wobei jeweils die niedrigeren Energieterme in jene der höheren Ordnungen eingesetzt werden müssen:

$$\begin{aligned} \varepsilon_n^{(0)} &= \langle\Psi_n^{(0)}|H^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle, \\ \varepsilon_n^{(1)} &= \langle\Psi_n^{(0)}|H^{(1)}|\Psi_n^{(0)}\rangle, \\ \varepsilon_n^{(2)} &= \langle\Psi_n^{(0)}|H^{(1)}|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m^{m\neq n} \frac{|\langle\Psi_m^{(0)}|H^{(1)}|\Psi_n^{(0)}\rangle|^2}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}}. \end{aligned}$$

Folgendes lässt sich anhand obiger Formeln feststellen:

1. Für den Grundzustand  $\varepsilon_0^{(0)}$  ist die Verschiebung zweiter Ordnung  $\varepsilon_n^{(2)}$  negativ. Da  $\varepsilon_0^{(0)} < \varepsilon_{m\neq 0}^{(0)}$ , weil  $\varepsilon_0^{(0)}$  Grundzustand ist.
2. Falls die Matrixelemente von  $H^{(1)}$  von vergleichbarer Größe sind, liefern räumlich benachbarte Niveaus einen größeren Beitrag in der zweiten Ordnung Störungstheorie als entfernte - offensichtlich aufgrund des größeren Überlapps.
3. Falls ein wichtiges (großes Matrixelement, kleiner Abstand) Niveau von  $\varepsilon_m^{(0)}$  oberhalb von  $\varepsilon_n^{(0)}$  liegt, so wird  $\varepsilon_n$  nach unten und  $\varepsilon_m$  nach oben verschoben: Die Niveaus stoßen sich ab.

**Störungsformalismus** Unser bisheriger Kohn-Sham-Hamiltonian (46) schließt soweit noch keine elektromagnetischen Felder ein. Im Abschnitt 2.1.3 haben wir jedoch bereits hergeleitet, wie durch „minimale Substitution“ diese zu integrieren sind, wir erhalten dabei zwei Zusatzterme:

$$\begin{aligned} H^{(1)} &= \frac{1}{2}(p \cdot A(r) + A(r) \cdot p), \\ &= (A(r) \cdot p), \end{aligned} \tag{116}$$

$$H^{(2)} = \frac{1}{2}A(r) \cdot A(r). \tag{117}$$

Denn es gilt mit dem vollständig antisymmetrischen Tensor  $\varepsilon_{ijk}$ :

$$\begin{aligned} [p, A] &= [-i\nabla, -\frac{1}{2}r \times B] \\ &= -\frac{i}{2} [\varepsilon_{ijk} \nabla_i r_j B_k - \varepsilon_{ijk} r_j B_k \nabla_i] \\ &= 0. \end{aligned}$$



Damit erhalten wir das Störfunktional.

$$\mathcal{E}_p = \sum_k \langle \varphi_k | H^{(1)} + H^{(2)} | \varphi_k \rangle. \quad (118)$$

**Störtheoretische Abschätzung** Bevor wir die Störungstheorie im folgenden Abschnitt 2.3.4 anwenden, müssen wir erst kontrollieren, dass die Voraussetzungen erfüllt sind, d. h. die Störung klein ist - wir folgen wieder [41], Kapitel 7.2 und benutzen hier Gaußsche Einheiten.  $\Psi$  sei eine beliebige Wellenfunktion. Zunächst stellen wir den ersten Störterm (116) durch das Vektorfeld  $A$  mittels des Drehimpulsoperators  $L = \frac{\hbar}{i} r \times \nabla$  dar.

$$\frac{i\hbar e}{mc} A \cdot \nabla \Psi = \frac{i\hbar e}{mc} \left(-\frac{1}{2}\right) (r \times B) \cdot \nabla \Psi = \frac{i\hbar e}{2mc} (r \times \nabla) \cdot B \Psi = -\frac{e}{2mc} L \cdot \nabla \Psi.$$

Der zweite Term (117) lässt sich wie folgt umformen, wir wählen dabei ohne Beschränkung der Allgemeinheit, dass das B-Feld parallel zur z-Achse sei, und nutzen die Darstellung (24)

$$\frac{e^2}{2mc^2} A^2 \Psi = \frac{e^2}{8mc^2} (r \times B)^2 \Psi = \frac{e^2}{8mc^2} (r^2 B^2 - (r \cdot B)^2) \Psi = \frac{e^2 B_z^2}{8mc^2} (r_x^2 + r_y^2) \Psi.$$

Ein Vergleich der Größenordnungen des ersten mit dem zweiten Term und des ersten Term mit der Coulomb-Wechselwirkung zeigt nun - mit typischen Laborfeldern auf der Erde bis zu einer Größenordnung von  $10^5$  Gauss oder  $10^1$  Tesla,

$$\frac{\left(\frac{e^2}{8mc^2}\right) (x^2 + y^2) B_z^2}{\left| -\left(\frac{e}{2mc}\right) \langle \Psi | L_z | \Psi \rangle B_z \right|} \approx \frac{e_0^2}{4\hbar c} \frac{B_z}{e_0/a^2} = 1,1 \times 10^{-11} \cdot B[\text{Gauß}],$$

dass der zweite Term vernachlässigbar gegenüber dem ersten und

$$\frac{-\left(\frac{e}{2mc}\right) \langle \Psi | L_z | \Psi \rangle B_z}{\frac{e^2}{a}} \approx \frac{a^2 \alpha B_z}{2e_0} = 2 \times 10^{-10} \cdot B[\text{Gauß}],$$

dass der erste wirklich nur eine kleine Störung gegenüber der Coulombenergie des Systems darstellt. Hierbei ist  $\alpha = \frac{e^2}{2e_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$  die Feinstrukturkonstante,  $\frac{e^2}{a}$  die typische Stärke des Coulombpotentials,  $a = \frac{e_0 \hbar^2}{me^2}$  der Bohrsche Atomradius,  $e_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $m$  die Elektronenmasse,  $\hbar$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. In der Natur können jedoch weit größere Feldstärken vorkommen. In Neutronensternen z. B. können Magnetfelder bis  $10^{12}$  Gauß auftreten, weswegen dort eine einfache Störungsrechnung nicht mehr gerechtfertigt wäre und eine vollständige Entwicklungsreihe gerechnet werden muss, wie für obigen besonderen Fall durch Garcke [73] oder auch in [74], die sich allgemein mit Dichtefunktionalen in starken Magnetfeldern beschäftigen.

**Dichtefunktionalstörungstheorie** Analog zur Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie wollen wir nun die Dichtefunktionaltheorie aus Abschnitt 2.2 störungstheoretisch erweitern - wir halten uns herbei an [68] bzw. [75]. Ausgangspunkt ist das Kohn-Sham-

Funktional (41). Wir gehen zunächst allgemein von nicht-orthogonalen Orbitalen aus, weswegen wir das Funktional mittels der Dichtematrix

$$\rho(r, r') = \sum_{i,j} \bar{\psi}_i(r) S_{ij}^{-1} \psi_j(r')$$

schreiben werden, wobei  $S^{-1}$  die Inverse der Überlappmatrix  $S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$  und  $n = \rho(r, r)$  die Dichte ist.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\rho(r, r')] &= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \partial(r-r') \nabla_r^2 \rho(r, r') \\ &+ \frac{1}{2} \int dr \frac{|\rho(r, r')|^2}{|r-r'|} + \mathcal{E}_{XC}[n] + \int v(r) n(r) dr. \end{aligned}$$

Das Minimum dieses Funktionals  $\mathcal{E}$  liefert die Grundzustandsenergie  $E^{(0)}$ , wobei wir annehmen, dass die Orbitale im Minimum orthogonal aufeinander stehen,  $\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij}$ . Zu diesem Funktional addieren wir nun ein beliebiges Störfunktional  $\mathcal{E}_p$  wieder mittels eines kleinen Parameters  $\lambda$ :

$$\mathcal{E}_{gesamt}[\{\psi_i\}] = \mathcal{E}[\{\psi_i\}] + \lambda \mathcal{E}_p[\{\psi_i\}]. \quad (119)$$

Klassisch wäre zu erwarten, dass sich nur bei Einschalten der Störung ein kurzer Strom ergibt, der dann versiegt. Diese zerfallen auf mesoskopischer<sup>28</sup> Skala jedoch nicht, sondern bilden sogenannte „persistent currents“, also stationäre, kohärente Zustände mit entsprechend verschobener Energie. Aufgrund dieser Stationarität besitzt dieses Funktional  $\mathcal{E}_{gesamt}$  nach Hohenberg-Kohn wieder ein Minimum, diesmal angewandt auf den kompletten Hamiltonian  $H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)}$  und der zugehörigen Grundzustandsgesamtwellenfunktion  $\Psi$ . Wir entwickeln Energie und Wellenfunktionen analog zu (115) nach dem Störparameter. Setzen wir diese Entwicklung in die Definition der Dichte (94) ein, ergibt sich eine analoge Entwicklungsreihe für diese:

$$n = n^{(0)} + \lambda n^{(1)} + \dots, \quad (120)$$

insbesondere mit der Dichte erster Ordnung

$$n^{(1)} = \sum_{i=1}^N \bar{\psi}_i^{(0)}(r) \psi_i^{(1)}(r) + \bar{\psi}_i^{(1)}(r) \psi_i^{(0)}(r). \quad (121)$$

---

<sup>28</sup>Dies ist der Bereich zwischen einem Bohr-Radius und der Kohärenzlänge der Elektronen des Systems, typisch von wenigen Nanometern bis Mikrometern.

Anschließend schreiben wir Funktional (119) in einer Taylorentwicklung<sup>29</sup> um  $|\psi^{(0)}\rangle$  bis zur ersten Ordnung in  $\psi$ :

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_{gesamt} &= \mathcal{E}_{KS} [|\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle] + \lambda\mathcal{E}_p [|\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle] \\
&= \mathcal{E}_{KS} [|\psi^{(0)}\rangle] + \lambda\mathcal{E}_p [|\psi^{(0)}\rangle] \\
&\quad + \lambda \sum_i^{N_\psi} \left( \frac{\partial \mathcal{E}_{KS} [|\psi^{(0)}\rangle]}{\partial |\psi_i^{(0)}\rangle} |\psi_i^{(1)}\rangle + \langle \psi_i^{(1)} | \frac{\partial \mathcal{E}_{KS} [|\psi^{(0)}\rangle]}{\partial \langle \psi_i^{(0)} |} \right) \\
&\quad + \lambda^2 \sum_i^{N_\psi} \left( \frac{\partial \mathcal{E}_p [|\psi^{(0)}\rangle]}{\partial |\psi_i^{(0)}\rangle} |\psi_i^{(1)}\rangle + \langle \psi_i^{(1)} | \frac{\partial \mathcal{E}_p [|\psi^{(0)}\rangle]}{\partial \langle \psi_i^{(0)} |} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \lambda^2 \sum_{ij}^{N_\psi} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{KS} [|\psi^{(0)}\rangle]}{\partial |\psi_i^{(0)}\rangle \partial |\psi_j^{(0)}\rangle} |\psi_i^{(1)}\rangle |\psi_j^{(1)}\rangle + \langle \psi_j^{(1)} | \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{KS} [|\psi^{(0)}\rangle]}{\partial \langle \psi_j^{(0)} | \partial |\psi_i^{(0)}\rangle} |\psi_i^{(1)}\rangle + \dots \right. \\
&\quad \left. \dots + \langle \psi_i^{(1)} | \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{KS} [|\psi^{(0)}\rangle]}{\partial |\psi_j^{(0)}\rangle \partial \langle \psi_i^{(0)} |} |\psi_j^{(1)}\rangle + \langle \psi_j^{(1)} | \langle \psi_i^{(1)} | \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{KS} [|\psi^{(0)}\rangle]}{\partial \langle \psi_i^{(0)} | \partial \langle \psi_j^{(0)} |} \right) \\
&\quad + \mathcal{O}(\lambda^3).
\end{aligned}$$

Die Terme in erster Ordnung  $\lambda$  verschwinden aufgrund der Stationaritätsbedingung (40), wie oben gefordert und wir erhalten:

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_{gesamt} &= \mathcal{E}_{KS}^{(0)} [\{|\psi_i^{(0)}\rangle\}] + \lambda\mathcal{E}_p [\{|\psi_i^{(0)}\rangle\}] \\
&\quad + \frac{1}{2} \lambda^2 \sum_{i,j=1}^{N_\psi} \left\{ \langle \psi_i^{(1)} | \langle \psi_j^{(1)} | \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{KS}^{(0)}}{\partial \langle \psi_i^{(0)} | \partial \langle \psi_j^{(0)} |} + \langle \psi_j^{(1)} | \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{KS}^{(0)}}{\partial \langle \psi_j^{(0)} | \partial |\psi_i^{(0)}\rangle} |\psi_i^{(1)}\rangle + \dots \right. \\
&\quad \left. \dots + \langle \psi_i^{(1)} | \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{KS}^{(0)}}{\partial |\psi_j^{(0)}\rangle \partial \langle \psi_i^{(0)} |} |\psi_j^{(1)}\rangle + \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{KS}^{(0)}}{\partial |\psi_i^{(0)}\rangle \partial |\psi_j^{(0)}\rangle} |\psi_i^{(1)}\rangle |\psi_j^{(1)}\rangle \right\} \\
&\quad + \lambda^2 \sum_{i=1}^{N_\psi} \left\{ \langle \psi_i^{(1)} | \frac{\partial \mathcal{E}_p}{\partial \langle \psi_i^{(0)} |} + \frac{\partial \mathcal{E}_p}{\partial |\psi_i^{(0)}\rangle} |\psi_i^{(1)}\rangle \right\} \\
&\quad + \mathcal{O}(\lambda^3).
\end{aligned}$$

Wir ordnen wieder die Energiekorrekturterme entsprechenden Ordnungen des Störparameters zu. Im Einzelnen wollen wir nun die gestörte Energie in zweiter Ordnung  $E^{(2)}$  bestimmen, da erst diese variationell gegenüber den gestörten Wellenfunktionen  $|\psi^{(1)}\rangle$  ist. Über die Minimierung dieses Ausdrucks können wir die Grundzustandswellenfunktionen und damit die -dichte des gestörten Energiefunktionals (119) finden. Wir wollen kurz mittels des Kohn-Sham-Energiefunktionals (51) folgende Gleichheit zeigen. Die Identitäten (44), (45) und  $\frac{\partial}{\partial \langle \psi_i^{(0)} |} = \frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \langle \psi_i^{(0)} |} = |\psi_i^{(0)}\rangle \frac{\partial}{\partial n}$  helfen dabei.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathcal{E}_{KS}^{(0)}}{\partial \langle \psi_i^{(0)} |} &= \frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial \langle \psi_i^{(0)} |} + \frac{\partial}{\partial \langle \psi_i^{(0)} |} \left( \int v(n)n(r)dr + \mathcal{E}_H[n] + \mathcal{E}_{XC}[n] \right) \\
&= -\frac{1}{2} \nabla^2 |\psi_i^{(0)}\rangle + v(n) |\psi_i^{(0)}\rangle + v_H(n) |\psi_i^{(0)}\rangle + V_{XC}(n) |\psi_i^{(0)}\rangle \\
&= H^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle.
\end{aligned} \tag{122}$$

<sup>29</sup>Wir entwickeln hier also analog wie bei einer Funktion  $f$ :  $f(x_0 + \lambda x_1) \approx f(x_0) + \lambda f'(x_0)(x_1) + \frac{1}{2} \lambda^2 f''(x_0)(x_1)^2$ , nur mittels entsprechender Variationsableitungen.

Die Auswertung der Ableitungen, in obigem Ausdruck zweiter Ordnung, vereinfacht sich nach [75] sehr im Falle orthogonaler Orbitale  $S_{ij} = \delta_{ij}$ . Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die  $\psi_i^{(0)}$  unter entsprechender Nebenbedingung ja bereits minimiert wurden. Wir erhalten folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= \sum_i \left[ \langle \psi_i^{(1)} | \frac{\partial \mathcal{E}_P[|\Psi^{(0)}\rangle]}{\partial \langle \psi_i^{(0)} |} + \frac{\partial \mathcal{E}_P[|\Psi^{(0)}\rangle]}{\partial |\psi_i^{(0)}\rangle} | \psi_i^{(1)} \rangle \right] \\
 &+ \sum_{ij} \langle \psi_i^{(1)} | H^{(0)} \partial_{ij} - \underbrace{\langle \psi_i^{(0)} | H^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle}_{=\lambda_{ij}} | \psi_j^{(1)} \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{XC}[n^{(0)}]}{\partial n(r) \partial n(r)} n^{(1)}(r') n^{(1)}(r),
 \end{aligned} \tag{123}$$

mit  $H^{(0)} = H_{KS}$ .

Wieder benötigen wir eine Orthogonalitätsbedingung der Gesamtwellenfunktion, wir fordern:

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_i^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle = 0 \quad \forall i.$$

Noch allgemeiner setzen wir aber die folgende Bedingung an, denn dadurch verschwindet die integrierte Störungsladung  $q^{(1)} = \int d^3r n^{(1)}(r) = 0$  (siehe (121)). Die Gesamtladung muss unter Störung erhalten bleiben).

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(1)} \rangle = 0 \quad \forall i, j. \tag{124}$$

Die Wellenfunktionen  $\psi_i^{(0)}$  können rein reell gewählt werden, da das Hohenberg-Kohn-Funktional (39) nur von der reellen Dichte abhängt. Betrachten wir aber die Matrixdarstellung des Störhamiltonians  $H^{(1)}$ ,

$$\langle r | H^{(1)} | r' \rangle = i \frac{1}{2} \partial^3 (r - r') (r - R) \times B \cdot \nabla,$$

wobei  $R$  ein beliebiger Aufpunkt sei, so ist diese rein imaginär. Das Störfunktional (123) steht über (118) in direkten Zusammenhang mit dem obigen Störhamiltonian. Da  $E^{(2)}$  und die  $\psi_i^{(0)}$  also rein reell sind, folgt aber somit, dass die  $\psi_i^{(1)}$  rein imaginär sein müssen. Damit verschwindet die Dichte erster Ordnung (121), denn beide Summanden heben sich gegenseitig auf. Dadurch vereinfacht sich das Störfunktional (123) zu folgendem Ausdruck, wobei wir  $H^{(2)}$  in (118), aus den weiter oben erwähnten Abschätzungen, vernachlässigen:

$$\boxed{E^{(2)} = \sum_k \left[ \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \right] + \sum_{kl} \langle \psi^{(1)} | H^{(0)} \partial_{kl} - \lambda_{kl} | \psi^{(1)} \rangle.} \tag{125}$$

Für die gestörten Wellenfunktionen  $|\psi^{(1)}\rangle$  erhalten wir über das Variationsprinzip wieder eine Stationaritätsbedingung:

$$\boxed{\frac{\partial E^{(2)}}{\partial \langle \psi^{(1)} |} = \frac{\partial \mathcal{E}_P[|\Psi\rangle]}{\partial \langle \psi_k^{(1)} |} + \sum_l (H^{(0)} \partial_{kl} - \lambda_{kl}) | \psi_l^{(1)} \rangle = 0.} \tag{126}$$

### 2.3.3 Homogenes Magnetfeld unter periodischen Randbedingungen

Der Störhamiltonian (116) enthält das Vektorpotential  $A(r)$ , dieses wiederum, nach der besonderen Darstellung (24), den Ortsoperator:  $A = -\frac{1}{2}[r \times B]$ . Unter periodischen Randbedingungen ist dieser jedoch nicht wohldefiniert. Der Gesamthamiltonian muss aber periodisch sein, damit sich korrekte Lösungen unter den geforderten Randbedingungen ergeben. Wir benötigen also einen periodischen Störhamiltonian.

Mauri und Louie haben in [76] Rechnungen unternommen, bei denen das magnetische Feld mit einem endlichen Wellenvektor  $q$  räumlich moduliert wird.

$$B(r) = B_0 \left( 0, 0, \sqrt{2} \cos(q \cdot r) \right) = \nabla \times A$$

$$\rightarrow H^{(1)} = p \cdot A = \sqrt{2} \frac{\sin(q \cdot r)}{q} p_y B_0.$$

Dadurch ist also der gestörte Hamiltonian ebenfalls  $q$ -periodisch und somit wohldefiniert für ein ausgedehntes System. Die gesuchten Resultate für  $B(r) = B_0$  werden durch numerische Extrapolation  $q \rightarrow 0$  erhalten. Dies ist numerisch jedoch relativ kostspielig. Einerseits muss stets für mehrere Werte von  $q$  gerechnet werden. Andererseits darf nicht mehr nur im Gamma-Punkt gerechnet werden, sondern über viele Zellen, da  $|q^{-1}|$  meist nicht in dem diskreten, reziproken Gitterbereich liegt.

In [68] wird eine Alternative angeboten, die auf den besonderen Eigenschaften der Wannier-Orbitale basiert. Sie werden aufgrund ihres exponentiellen Abfalls als isoliert betrachtet. Deswegen werden die Orbitale in virtuelle Zellen<sup>30</sup> eingesperrt. Sebastiani [68] schlägt weiterhin vor, auf diesen einen neuen Ortsoperator zu definieren, der linear von  $-L/2$  bis  $L/2$  ansteigt und am Rand (sanft)<sup>31</sup> von  $L/2$  nach  $-L/2$  abfällt, in der Form eines Sägezahns über den relevanten Bereich der Wellenfunktion. Problematisch an diesem Operator ist seine unphysikalische Natur im „Sprungbereich“, der aber der Theorie nach dort erfolgt, wo die Wellenfunktion verschwindet. Die Transformation mittels eines „Sägezahns“ ist aber weniger aufgrund von resultierenden Fluktuationen durch nachfolgende Fouriertransformationen notwendig. Die analytische Sägezahnform,

$$f(x) : x \rightarrow 2 \cdot \sum_{j=1}^N (-1)^{j+1} \frac{\sin(j \cdot x)}{j}, \quad (127)$$

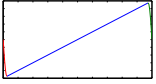
blieb in der visualisierten Stromdichte in Form von Treppen, auch für große  $N$ , deutlich erkennbar. Dabei sollte sie sich unter einer FFT ausgezeichnet verhalten. Stattdessen ist es die Unstetigkeitsstelle am Rand. Im Zusammenspiel mit den zu ermittelnden Wannierzentren und der Translation dorthin führt sie zu einer extrem großen Anfälligkeit der gestörten  $\psi_l^{(r \times p)}$  gegen Schwankungen in der Zentrumsbestimmung. Dem Problem zugrunde liegt die Konvention des nächsten Bildpunktes. Der Abstand zweier Vektoren  $R$  und  $r$  in der Zelle soll mittels eines Gittervektors (77) so gewählt werden, dass  $|R - r + R_{\text{Gitter}}|$  minimal ist.

Betrachten wir nebenstehende Abbildung des Ortsoperators  $f(x) = x$  entlang einer Koordinate  $x$  in blau. Sei ein Zentrum  $R_l$  für das  $l$ -te Orbital bestimmt und die Mitte

<sup>30</sup>In ihrem Randbereich soll die Wellenfunktion nahe bei Null bzw. die Länge der Zelle größer als die Abklinglänge des exponentiellen Verlaufs sein.

<sup>31</sup>um hohe Frequenzen durch plötzliche Änderungen zu meiden

der Zelle dorthin verschoben, dann befinden sich eine gewisse Anzahl von Gitterpunkten genau auf dem Rand dieser virtuellen Zelle, also jeweils in der entsprechenden Abstandsvektorkomponente eine halbe Kantenlänge  $L$  von  $R_l$  entfernt. Fluktuiert jetzt  $R_l$  in den einzelnen Komponenten um ein sehr kleines  $\delta$ , verschiebt sich die Zelle dadurch so, dass die Punkte aufgrund der Konvention plötzlich am gegenüberliegenden Rand der Zelle liegen. Und folglich erfahren sie einen Vorzeichenwechsel, wenn ein linear ansteigender Ortsoperator  $f(x)$  angewandt wird, nämlich von  $L$  nach  $-L$ . Rot und grün sind nun zwei Sinuskurven, welche die Unstetigkeitsstelle beseitigen. Ohne sie würde ein am rechten Rand liegender Gitterpunkt aufgrund der obigen Konvention bei einer Schwankung um ein positives  $\delta$  an den linken Rand verschoben. Mit ihnen ist der Ortsoperator stetig und periodisch. Wir wählen also folgende Formulierung, wobei der Parameter  $s = 0.01$  sehr viel kleiner ist als in der Abbildung dargestellt:



$$f(x) : x \rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} -\frac{L}{2} \cdot \sin\left(\frac{x}{s \cdot L} \cdot \frac{\pi}{2}\right) & , 0 < x < s \cdot L \\ (x - s \cdot L) \cdot \frac{1}{1-2s} - \frac{L}{2} & , s \cdot L \leq x < (1-s) \cdot L \\ \frac{L}{2} \cdot \cos\left(\frac{x - (1-s) \cdot L}{s \cdot L} \cdot \frac{\pi}{2}\right) & , (1-s) \cdot L < x < L \end{array} \right\}. \quad (128)$$

Noch zu erwähnen ist, dass die zweite Einschränkung dieser Vorgehensweise die zusätzlich notwendige exponentielle Abklingforderung ist, welche Metalle wegen ihrer delokalisierten Orbitale und rein algebraischen Abfalls ausschließt.

Wir wollen nun zunächst eine Invarianz der Bloch-Wellenfunktionen aufzeigen. Anschließend werden wir das Ortsoperatorproblem genauer darlegen und es mit dieser Invarianz lösen können. Dies führt uns zu den sogenannten *Maximal Lokalisierten Wannier-Funktionen*

**Varianz** Die Bloch-Orbitale, welche sich als Lösungen aus der Minimierung des periodischen Hamiltonians ergeben, sind nicht eindeutig. Sie sind invariant gegenüber einer allgemein unitären Transformation. Eindeutige Orbitale erhalten wir, wenn gefordert wird, dass die Varianz, das zweite Moment der  $k$ -ten Wellenfunktion,

$$\sigma_k^2 = \langle \Psi_k | \hat{r}^2 | \Psi_k \rangle - \langle \Psi_k | \hat{r} | \Psi_k \rangle^2, \quad (129)$$

in der Summe über alle Orbitale minimal ist. Es ist offensichtlich, dass die Varianz unter einer unitären Transformation aufgrund der Nicht-Linearität nicht erhalten bleibt, die Dichte und Eigenwerte des Hamiltonians aber sind invariant. Die resultierenden Orbitale werden Wannier-Orbitale genannt. Diese Technik ist in der Quantenchemie wohl bekannt, wodurch Bindungswinkel und -längen erst bestimmbar werden.

**Ortsoperatorproblem** Wir wollen dieses Problem kurz ausführlicher darstellen und verweisen auf Abbildung 2 auf Seite 64. Wir stellen jeweils elektronische Wahrscheinlichkeitsdichten von Galliumarsenid in Sicht auf die XZ-Ebene dar. Im ersten Bild sehen wir ein typisches Orbital  $\psi_i$  nach der Minimierung. Es ist über die ganze Zelle ausgebreitet und nicht lokalisiert, da im Rahmen der DFT einzig die Gesamtdichte entscheidend ist, nicht die einzelne Wellenfunktion. Eine Anwendung des Ortsoperators  $\langle \psi_i | \hat{r} | \psi_i \rangle = \sum_r \bar{c}_i(r) \hat{r} c_i(r)$  liefert kein sinnvolles Zentrum. Die Dichte, von der der Hamiltonian  $H$  nach Hohenberg-Kohn im Grundzustand einzig abhängt, ist invariant

gegenüber einer unitären Transformation der Wellenfunktion. Wir können also, bildlich gesprochen, die einzelnen Anteile der Wellenfunktionen untereinander tauschen, bei äquivalenter Gesamtdichte, bis jedes einzelne Orbital lokalisiert ist. Das Ergebnis für ein solches Orbital ist im zweiten Bild zu sehen. Optisch lässt sich nun ein Zentrum bestimmen, eine naive Anwendung des obigen Ortsoperators liefert jedoch wegen des eventuellen Übertritts am Rand der Zelle ein falsches Zentrum. Es liegt stets zu weit innen, da der angewandte Operator nichts anderes als die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gewichtet mit einer nicht-periodischen Koordinate ist. Dies ist in Bild drei zu sehen - „X“ markiert das wahre, „O“ das berechnete Zentrum. Ein spezieller, periodischer und unter diesen Randbedingungen wohldefinierter Ortsoperator liefert jedoch das richtige Zentrum. Haben wir dies einmal bestimmt, können wir jedes Orbital für sich in die Mitte einer virtuellen Zelle verschieben, siehe Bild vier. Dann kann auch der naive Ortsoperator angewendet werden und liefert wohldefinierte Werte, solange das Orbital die exponentielle Abklingforderung erfüllt.

Die Nicht-Periodizität des Ortsoperators  $\hat{X}$  ist leicht am Translationsoperator  $\hat{L}(R) = \exp(R \cdot \nabla)$  zu sehen, mit dem er nicht kommutiert. Daher ist er in der obigen Form unter periodischen Randbedingungen nicht mehr gültig. Resta [77] schlägt eine offensichtliche Erweiterung vor, mit der sich dennoch ein sinnvoller Erwartungswert des Operators  $\hat{X}$  ergibt:

$$\langle X \rangle = \frac{L}{2\pi} \Im(\ln \langle \psi_k | e^{i\frac{2\pi}{L}\hat{X}} | \psi_k \rangle). \quad (130)$$

Mit dieser Definition des Ortsoperators ist eine Auswertung des Varianzausdrucks möglich. Außerdem ist er offensichtlich L-periodisch, d. h. damit können wir das wahre Zentrum einmalig innerhalb der Lokalisierung der ungestörten Orbitale berechnen und dieses anschließend zur Translation nutzen, damit der naive Ortsoperator wieder Gültigkeit innerhalb seiner virtuellen Zelle hat.

**Maximal lokalisierte Wannierfunktionen** Allgemein gibt es nun zwei Möglichkeiten eine unitäre Transformation zu berechnen, mittels derer sich die Varianz der Orbitale minimieren lässt.

Der erste Weg geht über die Potenzen antisymmetrischer Matrizen  $\exp(A)$  (siehe [78] für eine Übersicht und rigorosere Varianzdefinition). Aufgrund der größeren Einfachheit und Parallelisierbarkeit verwenden wir aber einen anderen.

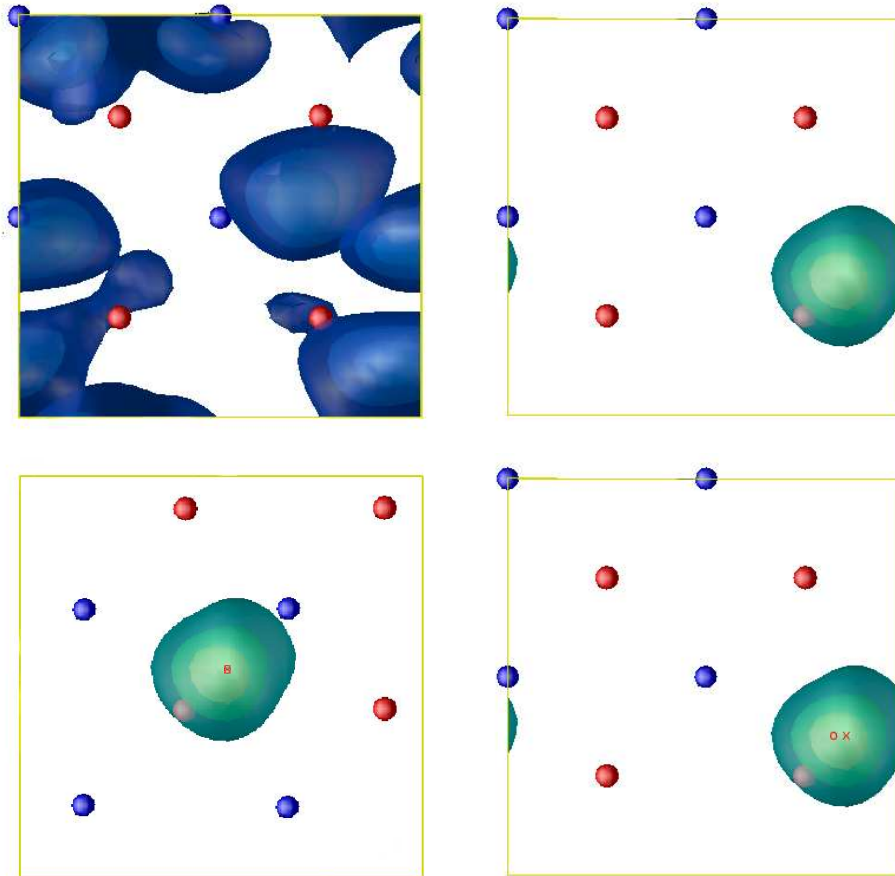
Dieser verläuft nämlich ähnlich dem Jacobi-Algorithmus zur Diagonalisierung einer symmetrischen Matrix - wir folgen hierbei der Darstellung von Gygi et al [79]. Diese Problemstellung der Diagonalisierung ergibt sich aufgrund folgender Überlegung. Sei  $\hat{A}$  dabei ein beliebiger selbst-adjungierter Operator. Seien dann  $A, B \in \mathbb{C}^{N \times N}$ , deren Matrixeinträge wie folgt definiert sind:

$$a_{ij} = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle,$$

$$b_{ij} = \langle \psi_i | \hat{A}^2 | \psi_j \rangle.$$

Dann lässt sich die Varianz (129) wie folgt schreiben, wobei  $U$  die gesuchte Transformation  $\psi_i \rightarrow U\psi_i$  und  $U^\dagger$  die komplex konjugierte, transponierte ist:

$$\sigma_{A,B}^2 = \sum_k \sigma_k^2 = Sp(U^\dagger B U) - \sum_{i=1}^N (U^\dagger A U)_{ii}^2. \quad (131)$$



**Abbildung 2:** Von links oben im Uhrzeigersinn: 1) Zunächst ein einzelnes der 16 Valenzorbitale von Galliumarsenid, wie sie typisch nach der Minimierung vorkommen. 2) Anschließend ein Orbital nachdem die Varianz über alle Orbitale minimiert wurde. Deutlich ist die Lokalisierung zu sehen, aber auch typisches Überlappen am periodischen Rand. 3) Angewandter Ortsoperator: „x“ markiert das wahre, „o“ das durch naiven Ortsoperator berechnete Zentrum. 4) Ein lokalisiertes Orbital, welches durch Translation in die Mitte der virtuellen Zelle verschoben wurde. Der naive Ortsoperator liefert das richtig Zentrum.



Somit reduziert sich die Minimierung der Varianz auf die Maximierung des zweiten Terms bzw. auf Minimierung von  $\sum_{i \neq j} |(U^\dagger AU)_{ij}|^2$ , denn die Frobenius-Norm  $\|A\|_F^2$  ist invariant unter unitärer Transformation.

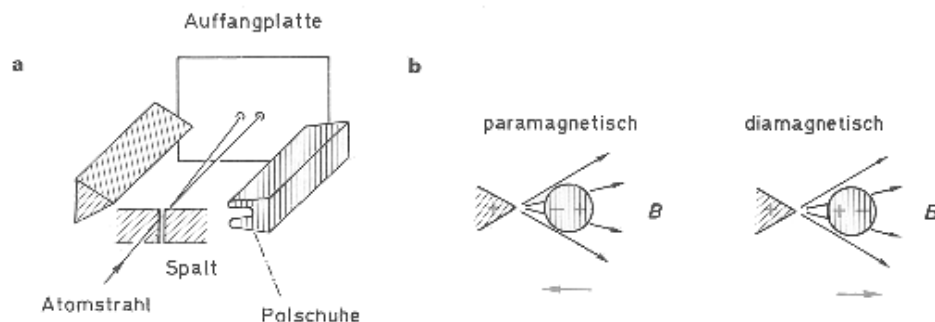
$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \underbrace{(U^\dagger AU)_{ii}}_{=\tilde{A}}^2 \\ &= Sp(\tilde{A}^\dagger \tilde{A}) \\ &= \|\tilde{A}\|_F^2 \\ &= \sum_i \sum_j |\tilde{a}_{ij}|^2. \end{aligned}$$

Der zweite Term von (131) ist also dann am größten, wenn unter unitärer Transformation möglichst viele Elemente zu 0 und die verbleibenden maximiert werden. Da der volle Rang erhalten bleiben muss, heißt das, die Nicht-Diagonalelemente müssen minimiert, also die Matrix A diagonalisiert werden.

### 2.3.4 Kernresonanz-Spektroskopie

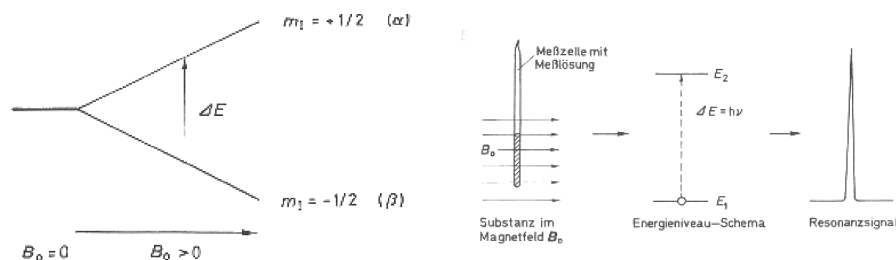
Die Kernresonanz-Spektroskopie wurde zunächst 1945 von zwei unabhängigen Gruppen [80, 81] entdeckt und dann sehr schnell zu einem Verfahren entwickelt, das großartige Einblicke in chemische Struktur eines Moleküls ermöglicht. Um die folgenden Zusammenhänge zu verstehen, wollen wir zunächst die physikalischen Grundlagen erklären - wir folgen der schönen Darstellung in [82], Kapitel 1 und 2.

Diese Wechselwirkung eines magnetischen Kernmoments mit einem äußeren Magnetfeld  $B_0$  wurde 1926 von Stern und Gerlach in ihrem berühmten Versuch entdeckt. Sie schickten einen Strahl aus Silberatomen - Gesamtmoment von  $J = \frac{1}{2}$  - durch ein inhomogenes Magnetfeld, woraufhin sie eine Richtungsquantelung feststellten. Der Strahl spaltete sich in zwei Teilstrahlen auf, je nachdem ob das Moment parallel oder antiparallel stand und das Atom somit durch den Feldgradienten eine anziehende oder abstoßende Kraft erfuhr. Dies ist in Abbildung 3 a) zu sehen. Allgemein ist von Stoffen bekannt, dass sie sich in einem Magnetfeld entweder para-, diamagnetisch oder auch (anti-)ferromagnetisch verhalten.



**Abbildung 3:** a) Schematische Darstellung des Stern-Gerlach-Versuchs, b) Verhalten para- und diamagnetischer Teilchen im Magnetfeld. Der Pfeil gibt die Krafrichtung an (entnommen aus [82])

Da die Kerne nur in diskreten Energieeigenzuständen existieren können, muss diese Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments mit einem Magnetfeld  $B_0$  also zu einer Niveaufspaltung führen. Ein Hochfrequenzfeld kann wiederum Anregungen zwischen diesen Niveaus verursachen. Die Absorption der Feldenergie hat die Form eines Resonanzsignals, dessen Frequenz nach  $h\nu = \Delta E$  dem Energieunterschied beider Niveaus entspricht (siehe Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Niveaufspaltung durch ein externes Magnetfeld und Resonanz bei Absorption der Energie  $h\nu$  in Form eines Quants der Frequenz  $\nu$  (aus [82])

Solch ein Spektrum ergibt sich jedoch nur für Kerne, die ein von Null verschiedenes magnetisches Kernmoment haben. Dies sind nur solche mit ungerader Massen-<sup>32</sup> oder Ordnungszahl<sup>33</sup>. So ist beispielsweise für  $^{12}\text{C}$  ein solches Spektrum nicht möglich, nur für das Isotop  $^{13}\text{C}$ , dessen natürliches Vorkommen aber nur 1,1% beträgt. Dies erschwert besonders Messungen im Rahmen der organischen Chemie. Da stets das Magnetfeld am Ort eines Kerns relevant ist, wird diese Messmethode als  $^{13}\text{C}$ - oder auch  $^1\text{H}$ -Kernresonanz-Spektroskopie bezeichnet.

Die Resonanzsignale haben dabei folgende Eigenschaften:

1. Die Resonanzfrequenz  $\nu$  ist typisch für das jeweilige Element.
2. Die Fläche des Signals ist proportional zur Zahl der Protonen.
3. Nicht alle Kerne liefern einfache Signale - Singulets - sondern auch Triplets oder Quartetts sind möglich, die aus der Spin-Spin-Kopplung resultieren. Dies sind Wechselwirkungen der Momente der Kerne untereinander.

Die genaue *Resonanzbedingung* ergibt sich aus dem Kernmoment  $\mu_z = \gamma P_z = \hbar \gamma m_I$  und der potentiellen Energie eines Dipols in einem Magnetfeld  $\Delta E = 2\mu_z B_0$ . Hierbei ist  $P_z$  das Kernmoment in Z-Richtung mit der Magnetquantenzahl  $m_I$ .  $\gamma$  wird gyromagnetisches Verhältnis genannt und hängt vom jeweiligen Element ab.

$$\begin{aligned} h\nu_0 &= 2\mu_z B_0 = \hbar \gamma B_0 \\ \rightarrow \nu_0 &= \gamma B_0 \end{aligned} \quad (132)$$

Damit ließe sich die Anzahl der Elemente anhand der Signalhöhen ermitteln. Dies kann jedoch durch Massenspektroskopie und andere Verfahren sehr viel effizienter geschehen, denn die NMR-Spektroskopie braucht große Magnetfelder im Bereich von

<sup>32</sup>Anzahl an Nukleonen oder Kernteilchen

<sup>33</sup>Anzahl Protonen

einigen Tesla, da die zu detektierenden Signale sehr schwach sind.

Interessant wurde die Kernresonanz als Spektroskopieverfahren deshalb erst, als bemerkt wurde, dass die Resonanzfrequenz der einzelnen Kerne durch die Elektronenhülle der chemischen Verbindungen beeinflusst wird. Durch das Magnetfeld wird in der Hülle von Atomen ein Kreisstrom induziert, der ein entgegengesetzt gerichtetes Magnetfeld erzeugt. In Molekülen ist der Sachverhalt komplizierter, da hier die Störung der sphärischen Symmetrie durch die Gegenwart anderer Atome diesen diamagnetischen Effekt herabsetzt. Dieser kann entsprechend durch einen paramagnetischen Term beschrieben werden. [82]

D. h. die wahre Feldstärke kann lokal niedriger (diamagnetisch) oder höher (paramagnetisch) sein<sup>34</sup>:  $B_{\text{lokal}} = B_0(1 - \sigma)$ .  $\sigma$  heißt Abschirmkonstante. Damit liegt die Resonanz scheinbar erst bei einer höheren bzw. niedrigeren Feldstärke, also ist auch die Resonanzfrequenz kleiner bzw. größer, da die Aufspaltung linear von der Feldstärke abhängt. Man spricht von einer „chemischen Verschiebung“. Die eigentliche Resonanzfrequenz des Elements - sie liegt im Mhz-Bereich - wird um einige Hz verschoben. Mit Hilfe einer genauen Messung dieser verschobenen Peaks in Frequenz-Intensitäts-Diagrammen lassen sich fundierte Aussagen über die Bindung des jeweiligen Moleküls treffen, da diese von der lokalen Bindungsladungswolke abhängen. Aufgrund des Skalenunterschiedes zwischen eigentlicher und verschobener Resonanzfrequenz und ihrer Abhängigkeit von der Stärke des äußeren Magnetfeldes wird die chemische Verschiebung nicht absolut, sondern als dimensionslose Größe  $\delta$  in „ppm“<sup>35</sup> angegeben. Als absoluter Standard für  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Spektroskopie wird Tetramethylsilan (TMS) verwendet. In Abbildung 5 auf der nächsten Seite findet sich eine typische Messung von Benzylactat, die an TMS geeicht wurde und somit eine Angabe der Verschiebungen unabhängig von der Magnetfeldstärke ermöglicht.

$$\delta[\text{ppm}] = \frac{V_{\text{messung}} - V_{\text{standard}}}{V_{\text{messfrequenz}}}$$

Die Abschirmkonstante  $\sigma$  setzt sich aus drei Teilen zusammen:

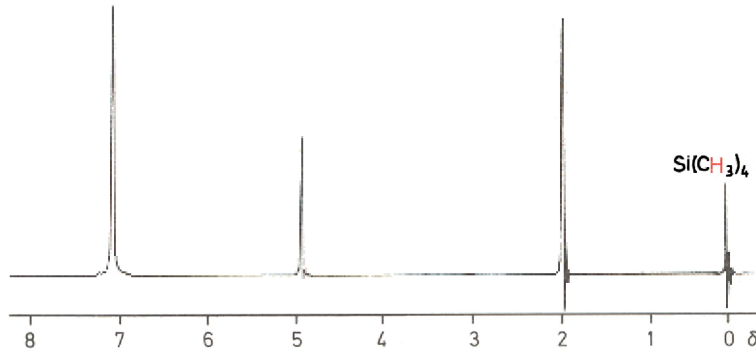
1. Diamagnetismus am betrachteten Kern:  $\sigma_{\text{lokal}}^{\text{dia}}$
2. Paramagnetismus am betrachteten Kern:  $\sigma_{\text{lokal}}^{\text{dia}}$
3. Der kombinierte dia- und paramagnetische Effekt benachbarter Atome:  $\sigma'$

Da Protonen nur s- und keine p-Orbitale haben, haben sie keinen paramagnetischen Anteil, weswegen die chemische Verschiebung allgemein um 15ppm liegt, während sie bei anderen Molekülen zwischen 100 und 1000ppm variieren kann.

Aufgrund der drei möglichen Basisrichtungen für das Magnetfeld spreizt sich diese Abschirmkonstante zu einem Rang-2-Tensor auf. Eine Komponente ist die jeweilige Basisrichtung des angelegten äußeren Feldes, die zweite jene des induzierten. Eine genauere Definition folgt weiter unten.

<sup>34</sup>In der Summe beider Effekte wird ein Stoff entweder zu einem Magnetfeld hingezogen oder abgestoßen, wodurch sich Abb. 3 auf Seite 65 erklärt.

<sup>35</sup>parts per million = 1 Millionstel



**Abbildung 5:**  $^1\text{H}$ -NMR-Messung von Benzylacetat, geeicht mit Tetramethylsilan (TMS) (aus [82]).

Im Folgenden werden wir nun herleiten, wie wir mittels der in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 dargestellten Störformalismen zunächst die induzierte Stromdichte in den jeweiligen Elektronenhüllen und daraus den Abschirmtensor und die makroskopische Suszeptibilität des Stoffes bestimmen können.

**Stromdichtetensor und abgeleitete Größen** Zur Berechnung des Stroms muss der entsprechende Operator

$$\hat{j}_{r'} = \frac{1}{2} \left[ \pi |r'\rangle \langle r' + |r'\rangle \langle r' | \pi \right] \quad (133)$$

angewandt werden<sup>36</sup>. Wir wenden nun die Störtheorie an und entwickeln obigen Ausdruck in Ordnungen des Störparameters. Da die Wellenfunktion nullter Ordnung rein reell ist, verschwindet, wie erwartet, die Stromdichte nullter Ordnung überall. Aufgrund der imaginären Natur des Störhamiltonians muss auch die Wellenfunktion erster Ordnung rein imaginär sein, wie weiter oben im Abschnitt 2.3.2 dargelegt. Damit ergibt sich folgender, vereinfachter Ausdruck für die Stromdichte [68]:

$$\begin{aligned} j_k(r') &= \frac{1}{2} \langle \psi_k | \left[ \pi |r'\rangle \langle r' + |r'\rangle \langle r' | \pi \right] | \psi_k \rangle \\ &= \underbrace{\frac{1}{2} A(r') |\psi_k^{(0)}|^2}_{j_k^d(r')} + i \underbrace{\left[ \langle \psi_k^{(1)} | \nabla | \psi_k^{(0)} \rangle - \langle \psi_k^{(0)} | \nabla | \psi_k^{(1)} \rangle \right]}_{j_k^p(r')}. \end{aligned} \quad (134)$$

Dieser Strom am Ort  $r'$ , welcher aus der linearen Wirkung des Magnetfelds auf das Orbital  $|\psi_k\rangle$  entsteht, lässt sich wie in (134) angegeben in einen dia-  $j_k^d(r')$  und einen paramagnetischen Teil  $j_k^p(r')$  aufspalten.

**Das Eichsprungsproblem** Die Freiheit in der Wahl der Eichung des externen Feldes, wie in Abschnitt 2.1.3, Paragraph „Eichfreiheit“, gezeigt, ist analytisch gerechtfertigt. Die exakte Lösung sollte unabhängig von der Wahl des Eichsprungs  $R_g$ , den wir mittels eines Skalarfeldes  $\phi$  wie folgt definieren:

$$\phi = \frac{1}{2} r \cdot R_g \times B.$$

<sup>36</sup>Hierbei ist  $\pi = p - eA$  der verallgemeinerte kinetische Impulsoperator.

Mit dieser Wahl lässt sich der Ursprung des Vektorpotentials  $A$  verschieben, das transformierte Feld wird zu (135):

$$A(r) \rightarrow A(r) = -\frac{1}{2}(r - R_g) \times B. \quad (135)$$

Betrachten wir aber noch einmal die beiden Anteile des Stroms  $j_k(r')$ . Die Stromdichte ist eichinvariant, die einzelnen Terme sind es nicht. Denn es gilt offensichtlich  $j_k^d(r') \propto A(r) \propto R_g$ . Der diamagnetische Teil hängt demzufolge linear vom Eichursprung ab,  $j_k^p(r')$  muss dies kompensieren, um die Eichinvarianz von  $j_k$  zu sichern. Bei großen Abständen  $|r - R_g|$  und entsprechend großen Beträgen in beiden Teilen, die sich gegenseitig aufheben müssen, ist diese Invarianz numerisch wegen des Problems der Auslöschung nicht länger gesichert. Näherungslösungen können also sehr empfindlich von der Wahl dieses Eichursprungs abhängen [83]. Es haben sich hier verschiedene Ansätze entwickelt, um dennoch sinnvolle Werte berechnen zu können:

**Gauge Including Atomic Orbitals:** Für den Eichursprung  $R_g$  wird die Position der Kerne verwendet, nach Ditchfield [84].

**Individual Gauges for Localized Orbitals:** Der Eichursprung  $R_g$  wird in den Ladungsschwerpunkt der Endwellenfunktionen verschoben. Diese Eichung geht vor allem auf Kutzelnigg [85] und Schindler [86] zurück.

**Individual Gauge for Atoms In Molecules:** Der Eichursprung wird in jedes Atom eines Moleküls gelegt und diese nacheinander einzeln berechnet, nach Keith und Bader [87].

**Continuous Set of Gauge Transformations:** Der Eichursprung  $R_g$  hängt von dem Ort  $r'$  ab, wo der induzierte Strom berechnet werden soll, nach Keith und Bader [88].

Die letzte Form der Eichung verwenden wir, es gilt stets:  $R_g = r'$ , nach Sebastiani und Parrinello [89, 68]. Der Grund ist, dass sie eine einerseits effizientere Berechnung ermöglicht, aber vor allem eine relativ exakte Bestimmung, Darstellung und Analyse der dreidimensionalen induzierten Stromdichte erlaubt [88]. D. h. wir erhoffen uns eine Einsicht in die Topologie der Stromdichte und dem Entstehen der daraus abgeleiteten Größen. Vor allem aber hat diese Eichvariante den Vorteil, dass sich durch die „ $R_g = r'$ “-Eichung (CGST) die Auslöschung umgehen lässt. Anhand von (135) und (134) ist zu sehen, dass  $j_k^d(r')$  überall verschwindet.

**Stromberechnung** Die Berechnung des Stroms geschieht aber nicht mittels (134). Über  $H^{(1)} = p \cdot A(r)$  hängt die gestörte Wellenfunktion  $|\psi^{(1)}\rangle$  vom Auswertungsort  $r'$  der Stromdichte  $j(r')$  ab. Dieser numerische Aufwand macht eine genaue Berechnung der Stromdichte unmöglich. Stattdessen formen wir diese um zu:

$$j_k(r') = \langle \Psi_k^{(0)} | \left( p |r'\rangle \langle r'| + |r'\rangle \langle r'| p \right) \left[ |\Psi_k^{(r \times p)}\rangle - r' \times |\Psi_k^{(p)}\rangle \right] \cdot B, \quad (136)$$

wobei

$$\begin{aligned} |\Psi^{(r \times p)}\rangle &\rightarrow H^{(1)} = r \times p, \\ |\Psi^{(p)}\rangle &\rightarrow H^{(1)} = p, \end{aligned} \quad (137)$$

die mit dem jeweiligen neuen Störhamiltonian  $H^{(1)}$  gestörten Wellenfunktionen erster Ordnung sind. Diese Art der Berechnung geht auf Stevens et al [90] zurück.

Wir wollen diesen Ausdruck für den Strom kurz herleiten. Dazu benötigen wir die Green's Funktion (138), wie sie in [68] gegeben ist, mit der sich eine durch einen Operator  $A$  gestörte Wellenfunktion in der Basis der ungestörten schreiben läßt.

$$\mathcal{G}_{kl} = -\left(H^{(0)}\partial_{kl} - \langle\phi_k^{(0)}|H^{(0)}|\phi_l^{(0)}\rangle\right)^{-1}, \quad (138)$$

$$|\phi_k^{(A)}\rangle = \sum_l \mathcal{G}_{kl} A |\phi_l^{(0)}\rangle. \quad (139)$$

Wir schreiben (136) mittels der Green's Funktion als

$$j_k(r') = \sum_l \langle\Psi^{(0)}| \left( p|r'\rangle\langle r'| + |r'\rangle\langle r'|p \right) \left[ \mathcal{G}_{kl}(r-d_l) \times p|\Psi_l^{(0)}\rangle - \mathcal{G}_{kl}(r'-d_l) \times p|\Psi_l^{(0)}\rangle \right] \cdot B. \quad (140)$$

In dieser Formulierung wird deutlich, wie die Wannierzentren  $d_l$  zu benutzen sind. Denn offensichtlich kann eine Translation der Ortsoperatoren mit diesen Zentren durchgeführt werden, ohne dass sich der Strom dadurch ändert. So können wir auch den nicht-periodischen Ortsoperator anwenden, siehe Abschnitt 2.3.3, Paragraph „Ortsoperatorproblem“. Der zweite Term kann nun folgendermaßen umgeschrieben werden.

$$\begin{aligned} &\sum_l \langle\Psi_k^{(0)}| \left( p|r'\rangle\langle r'| + |r'\rangle\langle r'|p \right) \mathcal{G}_{kl}(r'-d_l) \times p|\Psi_l^{(0)}\rangle \cdot B \\ &= \sum_l \langle\Psi_k^{(0)}| \left( p|r'\rangle\langle r'| + |r'\rangle\langle r'|p \right) (r'-d_k) \times \mathcal{G}_{kl} p|\Psi_l^{(0)}\rangle \cdot B + \Delta j_k(r') \\ \text{mit } \Delta j_k(r') &= \sum_l \langle\Psi_k^{(0)}| \left( p|r'\rangle\langle r'| + |r'\rangle\langle r'|p \right) \mathcal{G}_{kl}(d_k-d_l) \times p|\Psi_l^{(0)}\rangle \cdot B \end{aligned}$$

In den meisten Fällen kann jedoch  $\Delta j_k(r')$  vernachlässigt werden, denn  $\Delta j_k(r')$  beschreibt die lokale Auswirkung der Störung einer Wellenfunktion  $\Psi_l^{(0)}$  auf eine zweite Wellenfunktion  $\Psi_k^{(0)}$ . Entscheidend ist hier jedoch, wie  $d_k-d_l$  unter periodischen Randbedingungen aufzufassen ist. Es kann nur modulo einem Gittervektor  $R$  zu verstehen sein. Weswegen die Distanz  $d_k-d_l$  so zu definieren ist, dass  $|d_k-d_l+R_L|$  minimal ist. Haben unter dieser Definition die Wellenfunktionen nun einen verschwindenden Überlapp, so ist der Erwartungswert null. In der Praxis ist dies vorallem ein Effekt bei sich überlappenden  $\pi$ -Orbitalen [68], dem durch Gleichsetzen der verschiedenen  $d_l$  begegnet werden kann.

Kehren wir zurück zum Ausdruck für den Strom.

Betrachten wir den Unterschied zwischen dem paramagnetischen Teil von (134) und (136), so ist zu erkennen, dass sich  $|\Psi_k^{(1)}\rangle$  als Linearkombination wie folgt schreiben lassen muss: Zu beachten ist, dass die Koeffizienten Vektoren sind<sup>37</sup>, da auch die

<sup>37</sup>Dies sollen die Pfeile über ihnen verdeutlichen.

gestörten Entwicklungsfunktionen  $|\Psi_k^{(r \times p)}\rangle$  und  $|\Psi_k^{(p)}\rangle$  in ihren einzelnen Koeffizienten vektorwertig sind.

$$|\Psi_k^{(1)}\rangle = \vec{c}_1 |\Psi_k^{(r \times p)}\rangle + \vec{c}_2 |\Psi_k^{(p)}\rangle.$$

Aufgrund der Orthogonalität von  $p$  und  $r \times p$  folgt, dass die sechs Wellenfunktionen linear unabhängig sind. Diese Entwicklung geht auf Stevens [90] zurück.

Wir leiten nun Ausdrücke für die Koeffizientenvektoren  $\vec{c}_1$  und  $\vec{c}_2$  her:

$$\begin{aligned} |\Psi_k^{(1)}\rangle &= \vec{c}_1 \sum_l \mathcal{G}_{kl}(r \times p) |\Psi_k^{(0)}\rangle + \vec{c}_2 \sum_l \mathcal{G}_{kl}(p) |\Psi_k^{(0)}\rangle \\ &= \sum_l \mathcal{G}_{kl} [\vec{c}_1 (r \times p) |\Psi_k^{(0)}\rangle + \vec{c}_2 (p) |\Psi_k^{(0)}\rangle] \\ &= \sum_l \mathcal{G}_{kl} \underbrace{[\vec{c}_1 (r \times p) + \vec{c}_2 (p)]}_{\stackrel{\perp}{=} H^{(1)}} |\Psi_k^{(0)}\rangle. \end{aligned}$$

Es muss also der Störoperator  $H^{(1)} = p \cdot A(r)$  auf folgende Weise zerlegt werden können:

$$\begin{aligned} H^{(1)} &= \underbrace{i\nabla}_p \cdot \underbrace{\left[-\frac{1}{2}(r - R_G) \times B\right]}_A \\ &= -\frac{1}{2}i[\nabla \cdot (-R_G \times B) + \nabla \cdot (r \times B)] \\ &= \frac{1}{2} \left[ \underbrace{(-R_G \times B)}_{\vec{c}_2} \cdot p + (r \times p) \cdot \underbrace{(-B)}_{\vec{c}_1} \right]. \end{aligned} \quad (141)$$

Zu bedenken ist noch, dass später nicht  $(-R_G \times B) \cdot |\Psi_k^{(p)}\rangle$  sondern  $(R_G \times |\Psi_k^{(p)}\rangle) \cdot B$  berechnet wird. Durch die zyklische Vertauschung einerseits und die Vertauschung im Kreuzprodukt andererseits taucht ein zusätzliches Minuszeichen auf.

Diese Ersetzung von  $|\Psi_k^{(1)}\rangle$  durch  $|\Psi_k^{(r \times p)}\rangle$  und  $|\Psi_k^{(p)}\rangle$  benötigt dementsprechend sechs Minimierungen (zweimal je drei Komponenten) statt nur einer. Diese Mehrarbeit ist sehr sinnvoll. Wir betrachten (136) und erkennen, dass die beiden gestörten Wellenfunktionen nun nicht mehr vom Auswertungsort  $r'$  abhängen, welches durch die CGST-Eichung resultierte. Wir brauchen also nur einmal die gestörten Wellenfunktionen  $|\Psi_k^{(r \times p)}\rangle$  und  $|\Psi_k^{(p)}\rangle$  zu berechnen, danach können wir die Stromdichte  $j(r')$  überall mit verhältnismäßig geringem Aufwand auswerten - dies sind, wie wir in Abschnitt 3.3.2 noch zeigen werden, achtundzwanzig Fouriertransformationen pro Orbital, also  $O(N)$ .

Wie gleich anhand der Definitionen klar werden wird, hängen sowohl der chemische Abschirmtensor  $\sigma$  als auch die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von der Stromdichte abgeleitet nach dem externen Feld  $B^{ext}$  ab. Da Differentiation und Integration vertauschen, ist es sinnvoll, folgenden Stromdichtetensor (142) zu definieren und ihn direkt anstelle der Stromdichte  $j_i$  zu berechnen:

$$\begin{aligned} J_{ij}(r') &= \frac{\partial j_i(r')}{\partial B_j^{ext}} \\ &= \frac{e}{m} \langle \Psi_k^{(0)} | (p_i | r' \rangle \langle r' | p_i \rangle + | r' \rangle \langle r' | p_i \rangle) \left[ \Psi_k^{(r \times p)} - r' \times |\Psi_k^{(p)}\rangle \right]_j. \end{aligned} \quad (142)$$

**Chemischer Abschirmtensor** Bevor wir nun die Definition des chemischen Abschirmtensors nachreichen, müssen wir zunächst den Unterschied zwischen absoluter chemischer Abschirmung und relativer chemischer Verschiebung erklären. Die Verschiebung  $\delta$  ist der Unterschied in der Abschirmung des Kerns eines Elements  $\sigma_s$  und des selben Kerns innerhalb eines Referenzmoleküls  $\sigma_{ref}$

$$\delta[ppm] = 10^6 \cdot \frac{\sigma_{ref} - \sigma_s}{1 - \sigma_{ref}} \approx 10^6 \cdot (\sigma_{ref} - \sigma_s). \quad (143)$$

Die Näherung gilt, weil  $\sigma_{ref}$  eine sehr kleine Größe ist. Der „absolute“ Abschirmtensor ist Experimenten unzugänglich und kann nur theoretisch bzw. über entsprechende numerische Rechnungen bestimmt werden. Experimentelle Werte und Theorie miteinander in Einklang zu bringen, ist keine Trivialität. Wir verweisen besonders auf Jameson [91] und Raynes [92] für eine Eichskala im Rahmen der Kohlenstoffabschirmung bzw. [93] für die Siliziumabschirmung.

Nach dieser Vorbemerkung definiert sich zunächst die Abschirmkonstante als Abschwächungsfaktor des lokalen Feldes  $B^{lokal} = B^{ext} - B^{ind}$  an einem Punkt  $R$  gegenüber dem äußeren Feld  $B^{ext}$  (nach [82]):

$$B^{lokal}(R) = B^{ext}(R)(1 - \sigma). \quad (144)$$

Somit ist der Abschirmtensor also der Proportionalitätsfaktor zwischen dem induzierten  $B^{ind}$  und dem externen Feld  $B^{ext}$  an den Kernpositionen  $R$ . Das induzierte Feld erhalten wir dabei aus der Stromdichte über das Gesetz von Biot-Savart

$$B^{ind}(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\Omega} \frac{r - r'}{|r - r'|^3} \times j(r') d^3 r'. \quad (145)$$

Damit ergibt sich der Abschirmtensor wie folgt:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(R) &= \frac{\partial B_i^{ind}(R)}{\partial B_j^{ext}} \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \left( \varepsilon_{ilm} \left( \frac{r' - R}{|r' - R|^3} \right)_l J_{mj}(r') \right), \end{aligned} \quad (146)$$

wobei  $\varepsilon_{klm}$  - das Levi-Civita-Symbol - der vollständig antisymmetrische Tensor mit Einsteinscher Summenkonvention<sup>38</sup>,  $J_{mj}$  die  $m$ -te Stromkomponente des obigen Stromdichtetensors und  $\mu_0$  die Permeabilität des Vakuums<sup>39</sup> ist. Das Integral ist problematisch in der Auswertung wegen des Pols bei  $r' = R$ . Jedoch verschwindet auch die elektronische Stromdichte an den Kernorten  $R$ . Numerisch ergeben sich besondere Schwierigkeiten wegen des zugrunde liegenden Gitters, die es abzufangen gilt. Fällt die Kernposition zufällig genau auf einen Gitterpunkt, so würde durch exakt 0 geteilt werden. Dies führt zu „NaN“<sup>40</sup>, welches fortführend die gesamte Integration invalidiert und das Ergebnis unbrauchbar macht.

<sup>38</sup>über doppelt auftretende Indizes wird summiert

<sup>39</sup>In atomaren Einheiten ergibt sie sich wie folgt:  $\mu_0 = 12.566370614 \cdot 10^{-7} NA^{-2} = 12.566370614 \cdot 10^{-7} \frac{8.2387225 \cdot 10^{-8}}{(6.62361782 \cdot 10^{-3})^2} = 6.691762527 \cdot 10^{-4} \frac{\hbar}{e^2 E_h a_0}$ , Werte entnommen von [94]

<sup>40</sup>Not a number, ungültige Zahl



Dieses numerische Problem lässt sich umgehen, wenn die Stromdichte im reziproken Raum benutzt wird. Eine Herleitung für den Abschirmtensor im reziproken Raum findet sich in [68], Anhang B. Die entscheidende Idee ist die Ausnutzung folgender Identitäten:

$$\begin{aligned} \frac{r' - r}{|r' - r|^3} &= \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{|r' - r|}, \\ \int d^3\tau \frac{1}{\tau} \exp(iG \cdot \tau) &\rightarrow \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int d^3\tau \frac{1}{\tau} \exp(-\alpha\tau) \exp(iG \cdot \tau) \\ &= \int d\phi d(\cos \Theta_\tau) d\tau \tau^2 \frac{1}{\tau} \exp(-\alpha\tau) \exp(iG\tau \cos \Theta_\tau) \\ &= \frac{4\pi}{\alpha^2 + G^2}. \end{aligned}$$

Nach kurzer Rechnung folgt (147) mit der reziproken Stromdichte  $j(G)$ :

$$B^{ind}(G \neq 0) = \mu_0 i \frac{G}{|G|^2} \times j(G). \quad (147)$$

**Magnetische Suszeptibilität** Der Suszeptibilitätstensor  $\chi_{ij}$  ergibt sich en passant bei obiger Fouriertransformation. Die Komponente  $B^{ind}(G = 0)$  ist eine makroskopische Größe. Sie ist durch die Form der Probe bestimmt. Dies drückt sich in einem Faktor  $\kappa$  aus, den [68] für eine sphärische Probe in einer gesonderten Rechnung zu  $2/3$  angibt.

$$B^{ind}(G = 0) = \mu_0 \kappa \chi \quad (148)$$

Als Ausdruck für die Suszeptibilität erhalten wir schließlich:

$$\begin{aligned} \chi_{ij} &= \frac{\mu_0}{2\Omega} \frac{\partial}{\partial B_j^{ext}} \int_{\Omega} d^3\epsilon_{ilm} r_l j_m(r) \\ &= \frac{\mu_0}{2\Omega} \int_{\Omega} d^3\epsilon_{ilm} r_l J_{mj}(r). \end{aligned} \quad (149)$$

Wir halten fest, dass  $\sigma$  und  $\chi$  nicht von der tatsächlichen Stärke des äußeren Magnetfeldes abhängen, sondern sie ergeben sich durch die induzierte Stromdichte in erster Ordnung Störtheorie als „lineare Antwort“ auf dieses Feld.

### 3 Implementierung

Die zugrunde liegende Theorie des Minimums des Energiefunktionals zur Findung des Grundzustands ist im Kapitel 2 vollständig dargelegt, die eigentliche numerische Implementation birgt jedoch ganz eigene Hürden.

Dabei möchten wir uns im nun folgenden Kapitel an den gleichen Aufbau halten wie im letzten. Zunächst werden wir allgemeine Probleme der Numerik erörtern und schließlich einige bekannte Verfahren kurz erklären - Orthonormalisierung, numerische Integration, Fouriertransformation - die wir in der Implementation benutzen. Daran werden sich die gleichen Abschnitte wie auch in Kapitel 2 anschließen: Dichtefunktionaltheorie und deren Anwendungen. Darin werden wir den Ablauf erklären, mit dem die Grundzustandswellenfunktion und deren -dichte gefunden werden. Darauf aufbauend folgen die Anwendungen „Bandlücke“ und „Kernspinresonanz“, die die vorherigen Techniken nutzen und auch neue benötigen - einfache Interpolation, parallele Jacobi-Diagonalisierung - die sich im Theorieteil schon angedeutet haben und die wir dann in diesen Abschnitten darlegen werden.

Zunächst möchten wir jedoch auf die grundlegenden Probleme beim Übergang von der „unendlichen Analytik“ zur „endlichen Numerik“ eingehen.

#### 3.1 Numerik und allgemeine Verfahren

Hinsichtlich des Gesamtverfahrens ergeben sich folgende Fragestellungen, die in Teilen auch die einzelnen Algorithmen betreffen:

**Genauigkeit der Diskretisierung** Bei der Abbildung der Funktionen auf ein diskretes Gitter muss verlangt werden, dass der Fehler im Grenzwert kleiner Maschenweite verschwindet.

**Aufwand des Verfahrens** Mit welcher Potenz geht die Dimension der Eingangsfreiheitsgrade - z. B. die Anzahl der Wellenfunktionen oder der Gitterpunkte - in die nötige Zeit zur Lösung ein. Zusätzlich interessant wäre dabei eine Kosten-/Nutzen-Abschätzung: Wieviel Zeit wird benötigt, um eine bestimmte Genauigkeit zu erreichen.

**Konvergenzsicherheit** Wir müssen verlangen, dass die eingesetzten Näherungsverfahren für beliebige Startwerte konvergieren und dem wahren Minimum beliebig nahe kommen. „Näherungsverfahren“ kann sich dabei einerseits auf eine schrittweise Erhöhung der Maschenweite, und damit der Gitterpunkte, beziehen, als auch ein echtes schrittweises Minimierungsverfahren meinen, wie wir sie zur Grundzustandsberechnung brauchen.

**Problem der Auslöschung** Bei der Aufsummierung von Zahlen kommt es zu Auslöschung bei Summanden mit unterschiedlichen Vorzeichen, so dass der relative Fehler extrem ansteigen kann. Ein zweites, häufiges Problem ist die Aufsummierung vieler betragsmäßig sehr kleiner neben einiger großer Zahlen. Unter falscher Reihenfolge können die kleinen Zahlen aufgrund der endlichen Nachkommastellen reeller Zahlen im Computer wegfallen, obwohl sie „sortiert“ summiert eine Rolle spielen würden. Hierbei geht es vor allem darum, dass diese Probleme bekannt sind und berücksichtigt werden.

**Kontrollmöglichkeiten** Das physikalische Problem gibt uns Kontrollmöglichkeiten an die Hand, mittels derer wir die Implementationsteile testen können. Um nur einige zu nennen:

- Das Skalarprodukt über eine normierte Wellenfunktion muss 1 sein, über verschiedene orthogonale entsprechend 0.<sup>41</sup>
- Elektrische Ströme können nicht in Richtung des induzierenden Magnetfelds fließen.
- Der über die Zelle integrierte Strom muss verschwinden.
- Die Gesamtelektronenzahl muss erhalten bleiben.
- Eine Fourier- und die folgende inverse Fouriertransformation muss die gleiche Wellenfunktion oder Dichte liefern.

Anhand dieser Fragestellungen lässt sich klären, ob ein gewähltes Verfahren „numerisch stabil“ und „konvergent“ ist. Um diese „Stabilität“ und „Konvergenz“ von Algorithmen in exakte Begriffe zu fassen, benötigen wir zunächst einige Definitionen - diese entnehmen wir [95], ähnliche Begriffsdefinitionen finden sich in [96].

**Definition 13 (akzeptabel)** Eine Näherung  $\tilde{y}$  für das exakte Resultat  $y=p(x)$  heißt *akzeptabel* bzgl.  $U_x$ , wenn gilt:

- *streng*:  $\tilde{y} \in V_y$ ,
- *schwächer*:  $\exists y' \in V_y : \|\tilde{y} - y\| \leq O(\epsilon_{\text{masch}}) \|\tilde{y}\|$ .

hierbei ist mit  $\epsilon_{\text{masch}}$  die Maschinengenauigkeit gemeint und  $V_y$  ist die Menge gleichberechtigter Lösungen.

**Definition 14 (numerisch stabil)** Algorithmus  $A$  zur Lösung eines Problems  $p$  heißt *numerisch stabil* (gutartig), wenn er für alle zulässigen Eingabedaten  $x$  unter Einfluss von Verfahrens- und Rundungsfehlern Näherungslösungen  $\tilde{y} = p_A(x)$  von  $y = p(x)$  produziert, die akzeptabel sind für Eingabefehler in der Größenordnung der Rechengenauigkeit, d. h. sie erfüllen Definition 13 mit  $U_x = \{x' \in \mathcal{D} : \|x' - x\| \leq O(\epsilon_{\text{masch}}) \|x\|\}$ .  $\forall x \in \mathcal{D} \exists x' \in \mathcal{D} : x' \in U_x$  und  $p_A(x) \in U_{p_a(x)}$ , d. h.:  
 $\|x' - x\| \leq O(\epsilon_{\text{masch}}) \|p_a(x)\|$  und  $\|p_a(x') - p_a(x)\| \leq O(\epsilon_{\text{masch}}) \|p_a(x)\|$ .

Definition 14 bezieht sich also bereits auf die erwähnten Probleme der Auslöschung und der Reihenfolge von Summanden, aber auch auf den Diskretisierungsfehler, welcher die Maschinengenauigkeit bestimmt.

**Definition 15 (Iterationsverfahren)** Sei  $\phi$  eine lineare Abbildung  $\phi : C^n \times C^n \rightarrow C^n$ . Die Folgenglieder (Iteration), die durch  $x^{i+1} = \phi(x^i, b)$  aus  $x^0$  (Startwert) erzeugt werden, seien mit  $x^m = x^m(x^0, b)$  bezeichnet.  $\phi$  heißt *Iterationsverfahren*, wenn gilt:

$$\begin{aligned} x^{m+1}(x^0, b) &:= \phi(x^m(x^0, b), b) & m \geq 0, \\ x^0(x^0, b) &= x^0. \end{aligned}$$

<sup>41</sup>Hiermit ist natürlich numerisch null und eins gemeint, also ein Abstand kleiner als die Maschinengenauigkeit  $\epsilon_{\text{masch}}$ .

**Definition 16 (Konsistenz)** *Das Verfahren  $\phi$  heißt konsistent zum linearen Gleichungssystem  $Ax = b$ , welches gelöst werden soll, falls  $\forall b \in C^n$  : Jede Lösung dieses LGS ist Fixpunkt von  $\phi$  zu  $b$ .*

**Definition 17 (Konvergenz)** *Ein Verfahren  $\phi$  heißt konvergent, wenn  $\forall b \in C^n$  ein vom Startwert  $x^0$  unabhängiger Grenzwert  $\bar{x}(b)$  der Iteration  $x^m$  existiert.*

Definition 17 spricht die Konvergenzsicherheit an und fordert gleichzeitig auch für die Diskretisierung eine Konvergenz gegen die analytische Lösung bei gegen Null gehender Maschenweite. Konvergente Verfahren sind startwertunabhängig, konsistente Verfahren und besitzen einen gesuchten Fixpunkt, entsprechend der Lösung des Problems. Darunter wollen wir sichere Konvergenz verstehen.

Die Kosten drücken sich in nötigen Schritten und Rechenzyklen pro Iterationsschritt aus, die für eine bestimmte relative Genauigkeit  $\|\tilde{y} - y\|/\|\tilde{y}\|$  benötigt werden.

Diese Sachverhalte werden uns jedoch in dieser Vollständigkeit erst wieder im Abschnitt 4 begegnen, wo die Implementation hinsichtlich der genannten Forderungen getestet wird.

Nach diesem Überblick über die Probleme der Numerik folgt nun ein kurzer Abriss der Themen dieses Abschnitts.

Wir werden uns zuerst mit der Diskretisierung der Zelle zu einem periodischen Gitter beschäftigen. Anschließend kommen wir zu Wellenfunktionen, bei denen wir Symmetrien zur Koeffizientensparnis benutzen und die Orthonormalität mit dem Gram-Schmidt-Algorithmus herstellen. Im gleichen Rahmen behandeln wir auch die Dichte, die wir aus der Wellenfunktionsquadratur erhalten. Zwei folgende, wichtige Punkte sind einerseits die diskrete Integration mittels Trapezregel oder Simpsonsumme und andererseits besonders die schnelle Fouriertransformation, da der kinetische und der Hartree-Teil des Hamiltonians im reziproken Raum der Wellenvektoren sehr viel einfacher auszuwerten sind als mittels Ableitungen - beispielsweise finiten Differenzen - im realen Raum. Sobald wir den Hamiltonian sinnvoll auswerten können, haben wir einen Gradienten, der uns eine Abstiegsrichtung zum Minimum weist. D. h. wir können beginnen, über effektive Techniken der mehrdimensionalen Minimierung und der eindimensionalen Liniensuche zu sprechen. Anschließend legen wir den Wannieralgorithmus dar, bei dem es hauptsächlich darum geht, sechs Matrizen gleichzeitig mit einer unitären Transformation bestmöglich zu diagonalisieren. Ein besonderer Gesichtspunkt im Rahmen der Minimierung ist die Konvergenz. Dass ein Minimum existiert, ist dank Hohenberg-Kohn gesichert. Dieses jedoch numerisch auch gesichert zu finden, ist eine besondere Schwierigkeit. Wir weisen außerdem darauf hin, dass sämtliche Formeln, die für Minimumsfindung innerhalb der drei Problemteile „Grundzustandsenergie“, „Bandlücke“ und „Stromdichte“ nötig sind, aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Anhang ausgegliedert wurden.

Wir möchten an dieser Stelle außerdem auch noch einmal gesondert hervorheben, dass ein überwiegender Großteil der folgenden Implementation auf der großen Arbeit von [40] beruht.

Beschleunigungstechniken werden immer wieder innerhalb dieses Kapitels auftauchen. Die Implementation erfolgt vollständig parallel, so dass wir also eine große Zahl

$N$  mit einer größeren Anzahl an Prozessen kontern können, um dennoch in erträglicher Rechenzeit zu verbleiben. Diese Parallelisierung betrifft insbesondere den Gram-Schmidt-Algorithmus, die schnelle Fouriertransformation, die Minimierung und die Jacobi-Diagonalisierung, aber bedingt auch eine aufgeteilte Abspeicherung von Wellenfunktionen und/oder -koeffizienten, also einer Partition des Gitters.

### 3.1.1 Diskretisierung

In einem Computer können die Werte einer Funktion aufgrund des endlichen Speicherplatzes nicht kontinuierlich, sondern nur diskret auf Gitterpunkten gespeichert werden. Wir benötigen also zwei drei-dimensionale Gitter für den Phasenraum, eines über die realen Gittervektoren  $R$ , siehe (77), und eines über die reziproken Gittervektoren  $G$ , wobei sich Funktionen auf dem einen Gitter jeweils durch Fouriertransformation über das andere ergeben — aus diesem Grund wählen wir Ebene Wellen als Basisfunktionen, siehe Abschnitt 2.2.5.

Wir benutzen eine nicht-adaptive, Multi-Level-Diskretisierung zur Darstellung der Wellenfunktionen und Lösung des Differentialgleichungssystems. Die Möglichkeit eines adaptiven<sup>42</sup> Gitters mit einer verallgemeinerten Ebene-Wellen-Basis wird in [40], Kapitel 7, bzw. [97] und [98] näher erläutert.

Die Anzahl an Ebenen-Wellen-Basisfunktionen bzw. die Anzahl der reziproken Gitterpunkte ergibt sich durch eine fest gewählte Abschneidebedingung, welche die Grenzen der Genauigkeit der Rechnung grundlegend bestimmt. Sie ist hier durch eine Abschneideenergie  $E_{cut}$  festgelegt:

$$\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_{cut} \rightarrow N_{EW} \stackrel{k=0}{\approx} \frac{V}{2\pi^2} E_{cut}^{\frac{3}{2}}. \quad (150)$$

In großen, nichtmetallischen Systemen reicht es aus nur einen spezifischen Wert  $k = 0$  für den Wellenvektor zu betrachten, den sogenannten *Gamma-Punkt*. Wir werden uns auf diesen beschränken und setzen im folgenden also stets  $k = 0$ . Durch Erweiterung der gerechneten Zelle auf mehrere kann jederzeit (wenn auch unter Mehraufwand) das analoge Ergebnis für mehrere von null verschiedene  $k$ -Vektoren zurückgewonnen werden.

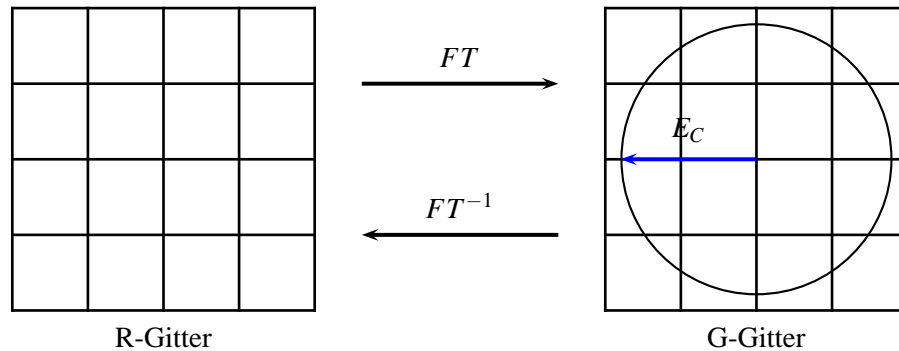
Diese Abschneidebedingung (150) beschreibt eine Kugel im reziproken Raum. Sie muss vollständig innerhalb des Würfels  $\Omega_G$  des reziproken Gitters liegen, d. h.  $\forall G \in \Gamma\Omega_G$  ist (150) nicht erfüllt, wie in Abbildung 6 auf der nächsten Seite zu sehen. Der Überschuss an Koeffizienten — der Würfel ist stets größer als die Sphäre — wird durch Nullsetzen der außerhalb liegenden gekontert. Dies bedingt im Folgenden eine Lastbalancierung der FFT.

In Tabelle 1 wollen wir nun kurz noch die Bezeichnungen der verschiedenen Zahlen im Rahmen der Diskretisierung festlegen.

### 3.1.2 Multi-Level-Struktur und Gitterpartitionierung

**Gitterverfeinerung** Das Auffinden des Energieminimums kann aus zwei Gründen sehr viel Zeit in Anspruch nehmen. Einerseits weil für die Kohn-Sham-Funktionen zu-

<sup>42</sup>Adaptivität bedeutet die lokale Anpassung des Gitterabstands/der Maschenweite an den zu erwartenden Fehler, entweder a-priori oder dynamisch.



**Abbildung 6:** Links: 5x5 Gitter im R-Raum. Rechts: Korrespondierendes 5x5-Gitter im G-Raum, nur Koeffizienten von Gitterpunkten innerhalb des Kreises sind ungleich null.

Variable	Bedeutung
$n$	Anzahl an Raumdimensionen, hier $n=3$
$N_\Psi$	Anzahl Wellenfunktionen oder Orbitale
$N_{EW}$	Anzahl Ebene-Wellen-Basisfunktionen
$N_G$	Anzahl Punkte des reziproken Gitters
$N_R$	Anzahl Punkte realen Gitters

**Tabelle 1:** Definition der verschiedenen benötigten Anzahlen durch die Diskretisierung

fällig ein Startwert genommen wurde, der vom Minimum weit entfernt ist. Andererseits weil ein sehr feines Gitter verwendet wird und deswegen sowohl die Berechnung eines einzelnen Minimierungsschritts sehr zeitaufwendig, als auch die Anzahl der Schritte sehr groß ist. Eine Möglichkeit dieses Problem einzugrenzen ist, mit verschiedenen feinen Gittern zu rechnen. Zunächst wird mit randomisierten Anfangswerten auf einem groben Gitter begonnen, es folgt eine erste Minimumssuche. Die Wellenfunktionskoeffizienten werden anschließend auf ein feineres Gitter hochgerechnet und mit dieser groben Näherung an das Minimum als Startwert beginnt eine weitere Minimumssuche. Dies kann beliebig oft verschachtelt werden, im Allgemeinen ist aber eine Iteration ausreichend.

Es bleibt zu erwähnen, dass der zusätzliche Aufwand für alle gröberen Gitterstufen maximal so groß sein kann wie der für das feinste Gitter, ausgehend von einer Halbierung der Gitterpunktzahl pro Achse. Durch den sehr viel besseren Startwert verringert sich jedoch die benötigte Rechenzeit im feinsten Level deutlich, da wesentliche Teile des Programms wie die Berechnung von Skalarprodukten, Fouriertransformierten aus Schleifen über die realen und reziproken Gitterpunkten bestehen. Soll nämlich der Gitterabstand halbiert werden, steigt der Aufwand bei einer einfachen Schleife über alle Punkte entsprechend um das Achtfache.

**Partitionierung** Ein naheliegender Ansatz, um den Ablauf der erwähnten Schleifen zu beschleunigen, ist die Aufteilung der Koeffizienten des Gitters auf mehrere Prozesse, die gleichzeitig am Problem arbeiten. Dies bedeutet aber, dass die Fouriertransformationen auf dem Gitter ebenso parallel ausgeführt werden müssen wie die Be-

rechnung sämtlicher anderer Integrale. Hierauf werden wir näher im Abschnitt 3.1.5 eingehen.

### 3.1.3 Wellenfunktionen und Dichte

**Wellenfunktionen** Wir benötigen die Kohn-Sham-Funktionen zur exakten Berechnung des kinetischen Funktionals, sie werden in Ebenen Wellen dargestellt, jedoch mit einer endlichen, also nicht mehr vollständigen Basis. Die Darstellung ist dabei nach (85) gegeben. Da wir nur nicht-metallische Stoffe betrachten wollen und es somit genügt, im Gammapunkt zu rechnen, können die Wellenfunktionen rein reell angesetzt werden. Es ergibt sich die Symmetriebedingung (87) an die Wellenfunktion und es genügt, die Hälfte der Koeffizienten zu speichern<sup>43</sup>.

Neben der Aufteilung der Koeffizienten auf mehrere Prozesse können auch die einzelnen Wellenfunktionen verschiedenen Prozessgruppen zugeteilt werden. Dies hat den Vorteil, dass somit die Anzahl an Wellenfunktionen nicht mehr vom Speicher eines Prozesses begrenzt ist. Es bedingt aber, dass die Minimierung nun parallel durchgeführt werden muss, wobei der jeweilige Prozess annehmen muss, dass die nicht lokal gespeicherten Wellenfunktionen während der Minimierung konstant bleiben. Dadurch wird diese einerseits beschleunigt, andererseits ist die Annahme natürlich nicht korrekt. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass eine sinnvolle Minimierung aufgrund der Orthonormalität der Wellenfunktionen (und des Gradienten) möglich ist.

Um sowohl die Koeffizienten als auch die Wellenfunktionen selbst unter einer Prozessmenge  $N_p = N_{p_1} \cdot N_{p_2}$  aufzuteilen, wird jeder Prozess dieser Menge zunächst mit  $P_{(p_1, p_2)}$  indiziert. Anschließend werden die Zustände den  $N_{p_1}$  disjunkten Mengen  $P_{p_1} = \{P_{p_1,1}, P_{p_1,2}, \dots, P_{p_1, N_{p_2}}\}$  zugeordnet. Das reelle und reziproke Gitter wird anschließend für jede Menge  $P_{p_1}$  über deren Prozesse  $P_{(p_1,1)}, \dots, P_{(p_1, N_{p_2})}$  aufgeteilt, also insbesondere die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen. Abbildung 7 veranschaulicht diese Unterteilung. Wir nehmen an, wir haben drei Wellenfunktionen  $\Psi_1, \dots, \Psi_3$  und das reziproke Gitter sei in drei Gruppen  $G_1, \dots, G_3$  unterteilt. Dann erhält die Prozessgruppe  $P_{p_1} = \{P_{p_1,1}, P_{p_1,2}, P_{p_1,3}\}$  - rot eingerahmt - den Zustand  $\Psi_1$ , die drei Prozesse dieser Gruppe erhalten je ein Drittel der Koeffizienten dieses Zustands.

	$\Psi_{i=1}$	$\Psi_{i=2}$	$\Psi_{i=3}$
$c_{i,G_1}$	$P_{1,1}$	$P_{2,1}$	$P_{3,1}$
$c_{i,G_2}$	$P_{1,2}$	$P_{2,2}$	$P_{3,2}$
$c_{i,G_3}$	$P_{1,3}$	$P_{2,3}$	$P_{3,3}$

**Abbildung 7:** Veranschaulichung der Aufteilung der Koeffizienten  $c_{i,G_j}$  und Wellenfunktionen  $\Psi_i$  auf die Prozesse  $P_{i,j}$

**Orthonormalität der Wellenfunktionen** Die Energiefunktionale müssen stets unter der Nebenbedingung der Orthonormalität gelöst werden. Diese Tatsache verkompli-

<sup>43</sup>Es werden darüberhinaus nur die Reziproken gespeichert, die Reellen ergeben sich jederzeit durch eine Fouriertransformation und werden nur im Rahmen der Dichteberechnungen gebraucht.

ziert vor allem die Bildung des Gradienten, da hierbei zusätzlich die Koeffizienten aller anderen Wellenfunktionen aufsummiert werden müssten. Deswegen wird die Nebenbedingung nicht mittels Lagrange-Multiplikatoren dem Funktional hinzugefügt, sondern herausgenommen und getrennt davon sichergestellt. Wir schränken das Problem also von vornherein auf Testwellenfunktionen ein, die orthogonal aufeinander stehen. Gleichzeitig wird durch die Art der Minimierung sichergestellt, dass diese Orthonormalität nach jedem Minimierungsschritt weiterhin gilt. Darauf werden wir im Abschnitt 3.1.7 noch genauer eingehen.

Da diese Orthonormalisierung wie erwähnt ebenso parallel implementiert ist, wollen wir sie kurz darlegen. Wir verwenden das Gram-Schmidt-Verfahren, da es sehr leicht zu implementieren ist und einen Aufwand von  $O(N_\Psi^2)$  hat. Sie wird einmalig zu Beginn einer Minimumsuche und wahlweise nach jedem Übergang zur nächsten lokalen Wellenfunktion durchgeführt - letzteres sichert die Eingrenzung numerischer Rundungsfehler, welche die Orthonormalität über die Zeit ruinieren.

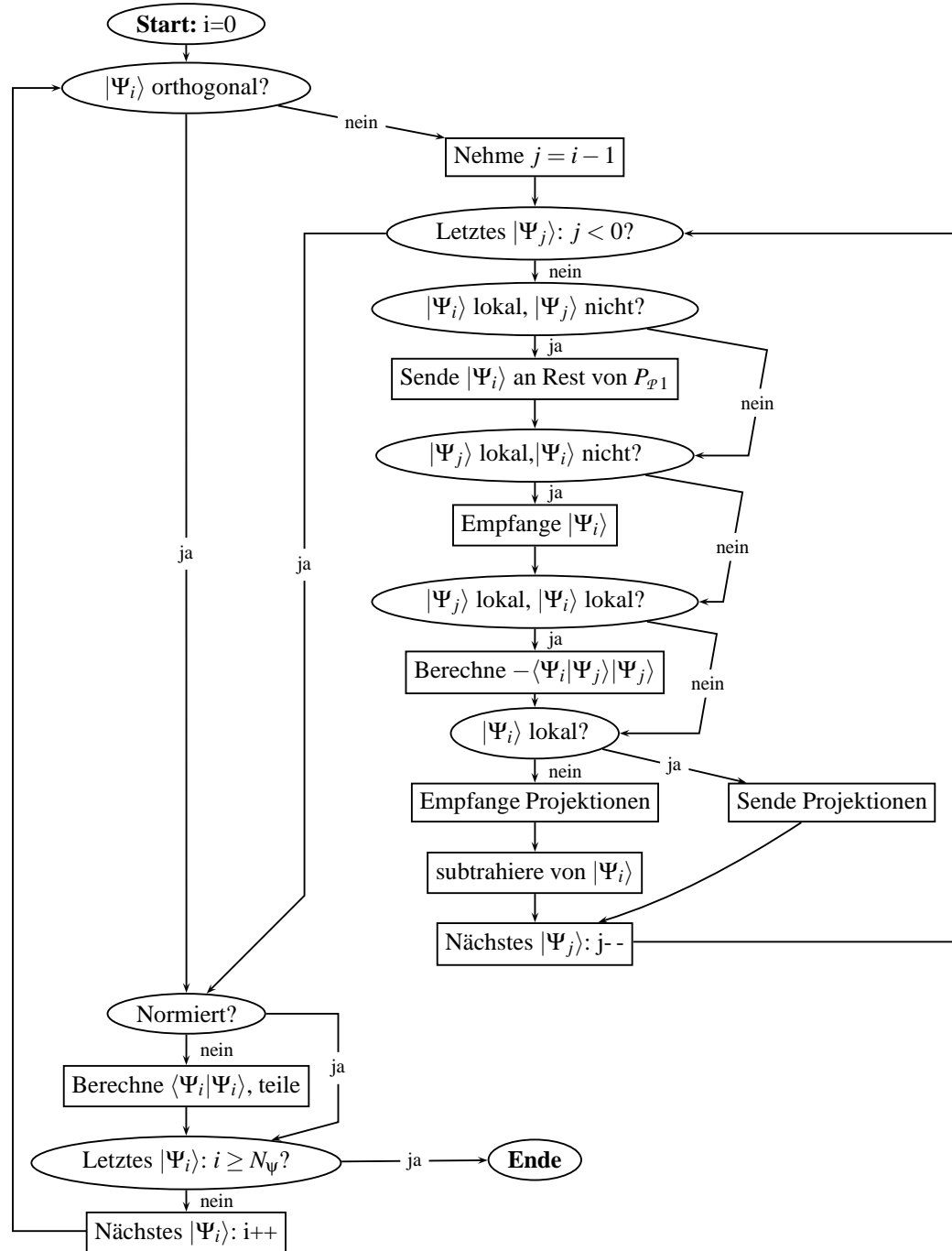
Seriell beschreibt sich dieses Verfahren sehr leicht: Die Wellenfunktionen werden fortlaufend indexiert, beginnend bei der ersten. Bei jedem Schritt wird die Projektion dieser Wellenfunktion auf alle vorherigen, bereits orthogonalisierten, berechnet und anschließend von der aktuellen abgezogen. Dadurch ist diese orthogonal zu allen vorherigen. Nach  $N_\Psi$  Schritten mit in jeweils zwischen 0 und  $N_\Psi - 1$  Rückschritten gebildeten Skalarprodukten sind alle Wellenfunktionen orthogonal zueinander. In Algorithmus 1 auf der nächsten Seite findet sich das Flussdiagramm zur parallelen Implementation. Es ist zu beachten, dass die Aufteilung des Gitters nicht stört. Da jede Basisfunktion zu allen anderen orthogonal ist, muss hierüber kein Austausch stattfinden. Die Skalarprodukte im Diagramm gehen also jeweils nur über den entsprechenden Teil des Gitters.

**Dichte** Mit Kenntnis der Wellenfunktionen ist die Dichte leicht durch Quadratur zu erhalten. Da die Dichte über alle Wellenfunktionen  $n^{gesamt}$  für Hartree-Fock-, Austausch-Korrelations-Funktional und die Pseudopotentiale benötigt wird, wird sie ständig effizient aktuell gehalten. Wir verwenden zwei Routinen. Eine initialisiert  $n^{gesamt}$ , indem sie die Einzeldichten aller Wellenfunktionen aufsummiert. Die zweite aktualisiert  $n^{gesamt}$ , indem sie die aktuelle Dichte von  $n^{gesamt}$  abzieht, diese anschließend aufgrund der durch den Minimierungsschritt veränderten Wellenfunktion neu berechnet und wieder aufsummiert. Diese Vorgehensweise macht aus  $O(N_\Phi)$  nun  $O(1)$  hinsichtlich der nötigen FFTs.

Die Dichte  $n^{gesamt}$  ist jedoch noch nicht vollständig, schließlich sind in ihr nur die Valenzdichten erfasst, nicht die der Kernelektronen. D. h. wir benötigen eine zweite Dichte, die die Kernwellenfunktionen im Rahmen der Pseudopotential-Methode umfasst.

Wir haben uns außerdem bereits mit der Multi-Level-Struktur der Implementation befasst. Diese geht soweit, dass die Dichte immer auf dem nächsthöheren Level gehalten wird. Der Grund liegt darin, dass so die Fouriertransformation von den reziproken Koeffizienten der Wellenfunktionen zu denen der Dichte im Realraum exakt wird. Dies wollen wir kurz erläutern.

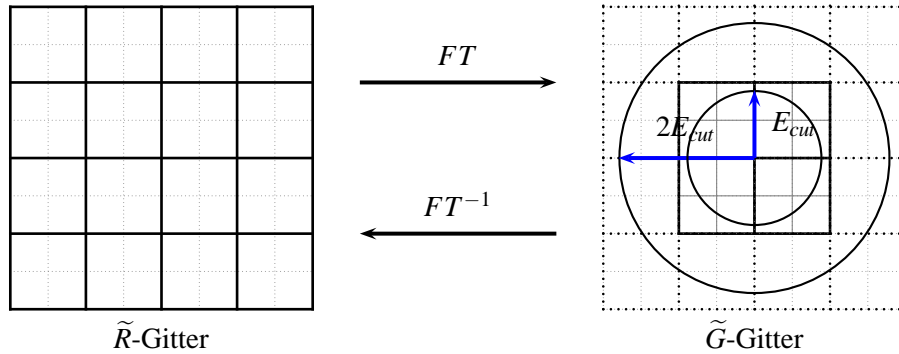


**Algorithm 1:** Paralleles Gram-Schmidt-Orthonormalisierungsverfahren

Sei  $E_{cut} = \max_{G \in \mathcal{G}} |G|$  der Abschneideradius für die reziproken Gittervektoren mit  $\mathcal{G}$  entsprechend der Bedingung (150) gegeben. Betrachten wir folgende Gleichungen der Dichte im realen und reziproken Raum.

$$\begin{aligned}
 n(r) &= \frac{1}{V} \sum_i f_{i,k} \sum_{\frac{1}{2}|k+G|^2 \leq E_{cut}} \sum_{\frac{1}{2}|k+G'|^2 \leq E_{cut}} \overline{c_{i,k,G'}} c_{i,k,G} \exp(i(G' - G)r), \quad (151) \\
 n(G) &= \frac{1}{V} \sum_i f_{i,k} \sum_{G'} \sum_{G''} \overline{c_{i,k,G''}} c_{i,k,G'} \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\Omega} \exp(i(G' - G'' - G)r)}_{\delta_{G',(G+G'')}} \\
 &= \frac{1}{V} \sum_i f_{i,k} \sum_{G''} \overline{c_{i,k,G''}} c_{i,k,G+G''}.
 \end{aligned}$$

Die Summe zweier reziproker Gittervektoren  $G$  und  $G''$ , je innerhalb einer Kugel mit Radius  $E_{cut}$ , kann maximal  $2E_{cut}$  auseinanderliegen liegen. Also werden  $|G| < 2E_{cut}$  Gittervektoren für eine exakte Transformation benötigt. Bei der Erweiterung des Raumes beim Übergang vom Level der Wellenfunktionen zu dem der Dichten gilt also die größere Abschneidebedingung, so wie sie in in Abbildung 8 zu sehen ist. Somit erhalten wir zusätzlich eine Bedingung, wie sich die Zahl der Gittervektoren vom einem zum nächsten Level verhalten muss.



**Abbildung 8:** Erweiterung des Gitters zum nächsthöheren Level. Im R-Raum ergibt sich dadurch eine Verfeinerung des Gitters, angedeutet durch das gepunktete Untergitter zum neuen  $\tilde{R}$ -Gesamtgitter. Der  $\tilde{G}$ -Raum wird hingegen wegen der neuen Abschneidebedingung  $|G| < 2E_{cut}$  erweitert zum  $\tilde{G}$ -Gesamtgitter, worin das ursprüngliche  $G$ -Gitter im Abschneidekreis  $|G| < E_{cut}$  enthalten ist.

Nun ist auch das Verfahren erkennbar, wie wir die Wellenfunktionen auf dem jeweils nächstfeineren Gitter erhalten. Zunächst werden aus den Wellenfunktionen die Einzeldichten berechnet, durch obigen Ansatz liegen sie automatisch auf dem feineren Level. Durch inverse Transformation erhalten wir wieder reziproke Koeffizienten, welche uns die neuen Wellenfunktionen liefern. Wir möchten hierbei an den „constrained search“-Beweis des Hohenberg-Kohn-Theorems aus Abschnitt 2.2.1 erinnern. Das Problem dort war, dass die Gesamtdichte zwar eindeutig aus den Wellenfunktionen erhältlich ist, es jedoch viele mögliche Wellenfunktionen für eine einzige Gesamtdichte gibt.

D. h. wir müssen anschließend eine neue Minimierung durchführen, um zu gewährleisten, dass die Dichte dieser Wellenfunktionen die Grundzustandsdichte repräsentiert. Natürlich transformieren wir nicht die Gesamt-, sondern die Einzeldichten. Aber da wir sie aus einer Wellenfunktion, welche auf einem größeren Gitter dargestellt wurde, erhalten, können sie aufgrund der gestiegenen Zahl an Freiheitsgraden auf dem feineren Gitter nicht eindeutig sein. Eine nachfolgende Minimierung ist also stets notwendig, um die zentrale Eigenschaft des Grundzustands zu gewährleisten.

### 3.1.4 Integration auf dem Gitter

Integrale in den Formeln der Theorie werden durch die Diskretisierung zu Summen über die vorhandenen Gitterpunkte. Sie tauchen vor allem bei der Auswertung von Potentialen auf. Rigoros sind Integrale über Riemannsummen definiert. Dabei wird der zu integrierende Bereich  $\Omega$  diskretisiert, indem er in  $N$  Abschnitte aufgeteilt wird, auf denen die Funktion  $f(x)$  jeweils auf bestimmte Weise<sup>44</sup> interpoliert wird. Der Grenzwert  $N \rightarrow \infty$  liefert dann das korrekte Integral. Die numerische Integration folgt diesem natürlichen Ansatz. Da der Grenzwertgang jedoch auf dem Rechner nicht durchführbar ist, gilt es eine Fehlerabschätzung durchzuführen, die jedoch stets von der Differenzierbarkeit von  $f$  abhängt. Jede Regel hat dabei eine mehr oder wenige gute Fehlerordnung.

Wir verwenden die Simpson-Summe  $S(h)$ , hierbei sei  $h = \frac{1}{N}$  die Maschenweite des Gitters und  $a$  und  $b$  die (eindimensionalen) Grenzen des Bereichs  $\Omega$ :

$$S(h) = \frac{h}{3} [f(a) + 4f(a+h) + 2f(a+2h) + 4f(a+3h) + 2f(b-2h) + 4f(b-h) + f(b)], \quad (152)$$

$$\Delta S_h = S(h) - \int_a^b f(x) dx = \frac{b-a}{180} h^4 \cdot f^{(4)}(\xi), \quad \xi \in (a, b). \quad (153)$$

Sie hat mit  $O(N)$  fast den gleichen Aufwand wie die Trapezregel ist aber von der Fehlerordnung  $h^4$  statt nur  $h^2$ . Zu beachten ist natürlich, dass  $h < 1$  gelten sollte, ansonsten würde der Fehler  $\Delta S_h$  für  $h \rightarrow 0$  nicht konvergieren. Ein großes Gebiet muss also stets entsprechend partitioniert werden, wodurch die Simpson-Regel erst zur Simpson-Summe (152) wird. Natürlich gibt es genauere Quadraturverfahren — eine Auswahl findet sich in [99], eine Übersicht in [96] oder [95]. Die Genauigkeit des Simpson-Verfahrens ist jedoch für unsere Zwecke völlig ausreichend, da die Genauigkeit viel wesentlicher durch die endliche Basis und die Diskretisierung des Gitters bestimmt ist. Zusätzlich hat es den geringstmöglichen Aufwand, wenn jeder Punkt des Raums  $\Omega_R$  berücksichtigt werden soll.

Diskretisierte Funktionen wie die Wellenfunktionen und Dichten, also insbesondere bei der Berechnung von Skalarprodukten, werden nicht mittels obiger Simpson-Summe integriert, sondern schlicht summiert, wobei jedoch auf den Vorfaktor zu ach-

<sup>44</sup>Im ursprünglichen Sinne der Riemann-Summe wird  $f(x)$  als konstant auf dem jeweiligen Abschnitt angenommen. Eine Verbesserung stellt die Trapezregel dar, eine lineare Interpolation zwischen den Randwerten. Von noch besserer Konvergenzordnung ist die Simpsonregel, eine quadratische Interpolation.

ten ist. Sei  $f(x)$  die kontinuierliche und  $\hat{f}(x_i)$  die auf  $N$  Punkten diskretisierte Funktion, dann gilt:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{(b-a)}{N} \sum_i^N \hat{f}(x_i).$$

Für ein mehrdimensionales Integral über ein Gebiet  $\Omega$  wird der Vorfaktor entsprechend zu  $\frac{V}{N}$ , wobei  $V$  das Volumen von  $\Omega$  ist und  $N$  hier alle diskreten Gitterpunkte des Gebiets meint.

### 3.1.5 Fouriertransformationen

Die analytische Fouriertransformation ist eine Integraltransformation, die eine Funktion ihrer Fouriertransformierten zuordnet. Wir definieren sie wie folgt<sup>45</sup>.

**Definition 18 (Fouriertransformierte)** Sei  $f(x) : \mathcal{R}^3 \rightarrow \mathcal{C}$  und bezeichne  $\hat{f}(k) : \mathcal{R}^3 \rightarrow \mathcal{C}$  ihre Fouriertransformierte.

$$\begin{aligned} \hat{f}(k) &= \int_{\Omega} f(x) \exp(ik \cdot x) d^n x, \\ f(x) &= \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{\Omega} \hat{f}(k) \exp(-ik \cdot x) d^n k. \end{aligned}$$

Die Parsevalsche Formel sichert dabei den Erhalt der Norm unter der Fouriertransformation.

**Lemma 1 (Lemma von Parseval)** Sei  $f(x)$  auf dem Gebiet  $\Omega$  integrierbar und es existiert ihre Fouriertransformierte  $\hat{f}(k)$  auf dem Gebiet  $\tilde{\Omega}$ , dann gilt:

$$\int_{\Omega} |f(x)|^2 d^n x = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{\tilde{\Omega}} |\hat{f}(k)|^2 d^n k. \quad (154)$$

Sie folgt direkt aus der zweiseitigen Faltung des Quadrats der Funktion und des Quadrats der Fouriertransformierten.

**Diskrete Fourier Transformation** Numerisch ist die Fouriertransformation nichts weiter als eine komplexe, trigonometrische Interpolation bestehend aus Synthese und Analyse.

**Definition 19** Sei durch den Index  $j \in \{0, \dots, N_G\}$  ein realer bzw. reziproker Gitterpunkt  $x_j$  bzw.  $G_j$  festgelegt. Dann ist

$$\text{Synthese: } f(x_j) = \frac{1}{N_G} \sum_k^{N_G} \exp(iG_k \cdot x_j) \hat{f}(G_k),$$

$$\text{Analyse: } \hat{f}(G_j) = \sum_k^{N_R} \exp(-iG_j \cdot x_k) f(x_k).$$

Damit dieses aber wirklich jeweils inverse Transformationen zueinander sind, muss die Anzahl an Gitterpunkten jeweils gleich sein. Wird eine Darstellung von  $r$  und  $G$  in den realen und reziproken Gittervektoren  $a$  und  $b$ , sowie die Eigenschaft  $a_i \cdot b_j = \delta_{ij}$  verwendet und gleichzeitig keine sphärische Abschneidebedingung (150), sondern eine kubische benutzt, so lässt sich dies analytisch zeigen [68], Anhang A.

Wichtig in diesem Zusammenhang ist auch das Sampling-Theorem [99].

<sup>45</sup>Es gibt Unterschiede hinsichtlich der Normierung der Transformation, gebräuchlich ist neben der von uns gewählten Form auch der Vorfaktor  $\sqrt{\frac{1}{(2\pi)^n}}$  bei jeweils beiden Transformationen.

**Lemma 2 (Sampling Theorem)** Sei  $f(x)$  eine  $\Omega$ -periodische Funktion mit der Fouriertransformierten  $\hat{f}$ , die  $\hat{f}(g) = 0$  für  $|G| < G_{cut}$  erfüllt. Dann ist die Funktion  $f$  vollständig durch die Funktionswerte an den Stützstellen, die durch die Menge

$$R = \{R \in \Omega, R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, n_i \in \mathcal{N}, 0 \leq n_i < N_i, i = 1, 2, 3\}$$

gegeben ist, definiert. Hierbei sind  $a_i$  die Gitterbasisvektoren (75),  $b_i$  die Vektoren des reziproken Gitters und  $N_i$  sei die fest gewählte Anzahl an Gitterpunkten pro Achse mit  $N_i \geq 2 \max(|G_i|, \forall G \in \mathbb{Z}^3, |G_1 b_1 + G_2 b_2 + G_3| \leq G_{cut}) + 1$ .

**Fast Fourier Transformation** Die naive Synthese und Analyse hat jeweils den Aufwand  $O(N_R \cdot N_G) = O(N^2)$ . Dies lässt sich durch rekursive Auftrennung und Rekombination von geraden und ungeraden Anteilen auf  $O(N_R \log N_R)$  reduzieren. Wir werden die Reduktion kurz für den eindimensionalen Fall erläutern - siehe [95].

**Lemma 3** Sei  $N = 2M$ ,  $M \in \mathcal{N}$ . Zunächst definieren wir:  $\omega_k = \exp(i2k\pi/N)$ . Und es folgt:  $\omega_k^{2j} = \exp(i2j \cdot 2k\pi/N) = \omega_{2k}^j$ . Damit lässt sich die Aufspaltung zeigen. Dabei seien  $f_k = f(x_k)$  die realen und  $\beta_j$  die reziproken Fourierkoeffizienten.

$$\begin{aligned} f_k &= \sum_{j=0}^{N-1} \beta_j \omega_k^j \\ &= \sum_{j=0}^{M-1} \beta_{2j} \omega_k^{2j} + \sum_{j=0}^{M-1} \beta_{2j+1} \omega_k^{2j+1} \\ &= \sum_{j=0}^{M-1} \beta_{2j} \omega_{2k}^j + \omega_k \cdot \sum_{j=0}^{M-1} \beta_{2j+1} \omega_j^{2k} \\ &= f_{2k}^g + \omega_k \cdot f_{2k}^u. \end{aligned}$$

Analog folgt:  $f_{k+M} = f_{2k}^g + \omega_{k+M} \cdot f_{2k}^u = f_{2k}^g - \omega_k \cdot f_{2k}^u$  wegen  $\exp(i2\pi M/N) = -1$ .

Die diskrete Fourier Transformation wird also jetzt stattdessen auf  $f_{2k}^g$  und  $f_{2k}^u$  angewandt. Durch Wiederverwenden der Zwischenergebnisse — statt  $N$   $\omega_k$  müssen nur noch  $M$  aufgestellt werden — halbiert sich der nötige Aufwand. Es entstehen aber Zusatzkosten für die Kombination des Ergebnisses zu  $f_k$  und  $f_{k+M}$ .

Sei nun  $N = 2^m$ , dann lässt sich Lemma 3 rekursiv anwenden. Es entstehen jetzt nur noch die Zusatzkosten, die verbleibenden Transformationen sind reine Identitäten. Daraus ergibt sich der neue Aufwand  $O(N \cdot \log N)$ . Der Algorithmus besteht aus zwei Teilen: Zunächst erfolgt ein rekursives Umsortieren der Koeffizienten  $\beta_k$ , dann ein rekursives Kombinieren zu den neuen Koeffizienten  $f_k$ .

**FFT auf dem Gitter** Die dreidimensionale FFT folgt dem gleichen Algorithmus. Zusätzlich muss jedoch das Gitter in einzelne Segmente aufgeteilt werden, die jeweils die einzelnen Prozessen erhalten, und die resultierenden Koeffizienten müssen anschließend wieder rekombiniert werden. Dies bedingt eine entsprechende Teilbarkeit der Koeffizientenanzahl pro Achse. Bei der normalen Transformation wird das Gitter in  $YZ$ -Ebenen aufgeteilt, bei der inversen in einzelne  $X$ -Stifte. Aufgrund der sphärischen Abschneidebedingung der inversen Koeffizienten sind viele Einträge von

Stiften am Rande der Zelle 0. Zur Lastbalancierung wird deswegen jeder einzelne mit einem Gewicht versehen und diese so verteilt, dass jeder Prozess einen gleichgewichtigen Teil der FFT berechnet. Eine genauere Darstellung steht in [40], Kapitel 5.2.1. Es wird das FFTW-Paket für die eindimensionalen Transformationen verwendet [100].

Es verbleibt anzumerken, dass aufgrund der Parallelisierung der Aufwand in Teilen der FFT wegen einer notwendigen Transposition auf  $O(N^2)$  steigt. Diese Ordnung wird die obere Grenze unserer Implementation sein. Außerdem taucht aufgrund der diskreten Integration bei der FFT ein Vorfaktor von  $1/N_R$  auf.

### 3.1.6 Minimierungstechniken

Wir benötigen mehrdimensionale Minimierungsverfahren, um mit Hilfe der Kohn-Sham-Wellenfunktionen den Grundzustand des durch den Hamiltonian gegebenen Systems zu finden. In diesem Abschnitt wollen wir mehrere klassische Verfahren der Reihe nach evaluieren und uns schließlich für das effizienteste entscheiden. Aufgrund der Tatsache, dass der Gradient in unserem Problem der Anwendung des Hamiltonians auf eine bestimmte der Wellenfunktionen entspricht, werden wir nur Gradientenverfahren betrachten. Im Zuge der notwendigen Auswertung des vollständigen Energiefunktionals erhalten wir diesen Gradienten nämlich ohne besonderen zusätzlichen Aufwand. Alle angesprochenen Verfahren finden sich in [95, 96, 99] wieder.

Alle hier erwähnten Gradientenverfahren beinhalten das zusätzliche Problem der eindimensionalen Liniensuche. Ihre Fähigkeit ist lediglich die Reduktion des mehrdimensionalen Minimierungsproblems auf ein eindimensionales. Algorithmen zur Lösung dieser beschäftigen uns im nächsten Abschnitt.

**Diagonalisierung des Hamiltonian** Ein Verfahren ohne Gradientenbestimmung wäre die Diagonalisierung des Hamiltonians in der gewählten, endlichen Ebene-Wellen-Basis. Bekannte Techniken sind die LR- bzw. Cholesky- oder QR-Zerlegung. Sie skalieren jedoch mit  $O(N_R^3)$ , also der Anzahl an Gitterpunkten bzw. Ebene-Wellen-Basisfunktionen, die leicht  $\approx 10^6$  betragen kann. Das Verfahren ist also denkbar ungünstig für die Suche des Minimums. Wir erwähnen es vor allem deshalb, weil wir die alternative Formulierung des Kohn-Sham-Funktional (51) verwenden, so dass wir die Eigenwerte nicht explizit berechnen müssen. Wir benötigen sie jedoch für die Bandlückenbestimmung, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben wird. Deswegen wird nach einer erfolgten Minimierung eine Diagonalisierung des Hamiltonians — jedoch in der Basis der Kohn-Sham-Wellenfunktionen — durchgeführt. Wir verwenden dazu Algorithmen für komplexe Matrizen aus der „Gnu Scientific Library“ (GSL) [101].

**Gradientenverfahren** Allgemein gehen alle Gradientenverfahren von einem quadratischen Funktional aus:  $f(x) = \frac{1}{2}x^T Ax - b^T x + c$ . Der erste Term lässt sich leicht als Energienorm verstehen,  $A$  wäre beispielsweise der Hamiltonian des Systems. Da die Minimierung des Kohn-Sham-Funktional (41) gleichbedeutend mit der Minimierung der Kohn-Sham-Eigenwerte ist, ist dieser Ansatz vernünftig. Bei der Beschreibung der Verfahren werden wir uns jedoch an eine beliebige Matrix  $A$  und Problemvektor  $b$  halten.

Das iterative Grundprinzip wollen wir kurz festhalten. Seien  $k$  der Iterationsschritt und  $N$  die Dimension des Problems.

1. Führe eindimensionale Liniensuche entlang der Suchrichtung durch:  $\alpha_k \in \mathbb{C}$ ,
2. Setze  $x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k$ ,
3. Bestimme  $\beta_k$ ,
4. Bestimme neue Suchrichtung:  $d_{k+1} = -\nabla f(x_{k+1}) + \beta_k d_k$ .

Alle folgenden Ansätze beschäftigen sich zunächst damit, eine optimale Suchrichtung  $d_k$  und Parameter  $\beta_k$  zu finden.

**Steilster Abstieg** Lokal optimal ist das Verfahren des steilsten Abstiegs. Die Suchrichtung ist  $d_k = -\nabla f(x_k)$ , also  $\beta_k = 0$ . Die Idee ist schlicht die, dass der Gradient stets die Richtung des steilsten Abstiegs vorgibt. Problematisch ist eine mögliche schlechte Konditionierung der Matrix<sup>46</sup>  $A$ . Ihr kann durch eine Vorkonditionierung begegnet werden.

**Konjugierte Gradienten** Ein - im Falle eines quadratischen Funktionals - besseres Verfahren ist das der *konjugierten Gradienten*<sup>47</sup>. Es ist eigentlich kein iteratives Verfahren mehr, sondern exakt in  $N$  Schritten im Minimum. Der steilste Abstieg braucht umso länger, je größer die Konditionszahl ist. Das liegt daran, dass das Verfahren unter schlechten Umständen sogar im Zickzack ständig vor und zurück geht und sich dabei nur wenig dem eigentlichen Minimum nähert. Die folgerichtige Idee ist, die Suchrichtungen orthogonal<sup>48</sup> zueinander zu gestalten. Da die Dimension des Problems  $N$  ist, sollte das Verfahren nach  $N$  Schritten perfekt konvergieren, wenn die eindimensionale Liniensuche ebenso perfekt das Minimum entlang der Suchrichtung findet. Eine perfekte Liniensuche ist in den meisten Fällen viel zu teuer, da eine Invertierung der lokalen Hamiltonians nötig ist. Deswegen wird auch das Verfahren der konjugierten Gradienten zu einem iterativen Näherungsverfahren.

Unter den CG-Verfahren gibt es nun wiederum verschiedene Varianten - *Fletcher-Reeves* [102], *Polak-Ribière* [103] und *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* [104, 105, 106, 107] sind die bekanntesten - die sich jeweils in der Bestimmung des Koeffizienten  $\beta_k$  unterscheiden.

**Angewandtes Verfahren** Wir verwenden den Fletcher-Reeves-Algorithmus 2 auf der nächsten Seite. Zur Konvergenzbeschleunigung ist eine Vorkonditionierung des Verfahrens sinnvoll.  $M$  ist hierbei eine positiv definite Matrix. Die Konvergenzrate bestimmt sich aus der Konvergenzzahl zu  $\frac{\sqrt{\kappa}+1}{\sqrt{\kappa}-1}$ . Die allgemeine Funktion  $f(x)$  ist hierbei durch das jeweilige zu minimierende Funktional  $\mathcal{E}[\{\psi_i\}]$  zu ersetzen.

---

<sup>46</sup>D. h. die Konditionszahl  $\kappa(A) = \frac{\max\|A\|}{\min\|A\|} \gg 1$  mit  $\left\{ \begin{matrix} \max \\ \min \end{matrix} \right\} \|A\| = \left\{ \begin{matrix} \max \\ \min \end{matrix} \right\}_{\|x\|=1} \|Ax\|, x \in \mathbb{C}^N$

<sup>47</sup>engl. Conjugate Gradient

<sup>48</sup>Orthogonal bedeutet hier:  $\langle d_k | d_{k+1} \rangle = 0 \quad \forall k \in \{0, 1, \dots\}$

---

**Algorithm 2:** Vorkonditioniertes konjugiertes-Gradienten-Verfahren nach Fletcher-Reeves, aus [40]

---

**Vorbedingung:**  $f$  zweimal stetig differenzierbar und Menge

$$W(x^{(0)}) = \{x \in \mathcal{R}^n \mid f(x) < f(x^{(0)})\} \text{ beschränkt}$$

**Data:**  $x^{(0)}$  in  $\mathcal{R}^n$  gegeben,  $m = 0$ ,  $M$  Vorkonditionierungsmatrix

**Result:**  $\nabla f(x^{(m)}) = 0$  nach endlich vielen Schritten oder im

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \|\nabla f(x^{(m)})\| = 0, [95]$$

$$d^{(0)} = -\nabla f(x^{(0)});$$

**while**  $-\nabla f(x^{(0)}) \neq 0$  **do**

$$\quad \text{Linienuche: } f^{(m)} + \alpha_m d^{(m)} = \min_{\alpha \in \mathcal{R}} f^{(m)} + \alpha d^{(m)};$$

$$\quad x^{(m+1)} = x^{(m)} + \alpha_m d^{(m)};$$

$$\quad g^{(m+1)} = \nabla f(x^{(m+1)});$$

$$\quad h^{(m+1)} = M^{-1} g^{(m+1)};$$

$$\quad \beta_m = \frac{g^{(m+1)T} h^{(m+1)}}{g^{(m+1)T} h^{(m+1)}};$$

$$\quad d^{(m+1)} = -h^{(m+1)} + \beta_m d^{(m)};$$

$$\quad m = m + 1;$$


---

### 3.1.7 Verfahren zur Linienuche

Ist die mehrdimensionale Minimierung eines Funktionals auf eine eindimensionale Linienuche im Unterraum  $\{\alpha_m d^{(m)}\}_{\alpha_m \in \mathcal{R}}$  eingeschränkt, muss als nächstes der Parameter  $\alpha_m$  bestimmt werden. Auch hierbei gibt es wieder verschiedene Lösungsansätze. Sie unterscheiden sich darin, ob sie die Ableitungen des Funktionals verwenden oder nicht. Generell gilt, dass wir stets das Minimum des Funktionals eingeschränkt auf die gefundene Suchrichtung erhalten wollen. Dies lässt sich umformulieren als das Finden des Nulldurchgangs der ersten Ableitung.

Wie leicht einzusehen ist, gibt es kein allgemein bestes Verfahren. Um die Entscheidung für ein bestimmtes Verfahren zu treffen, muss eine Abwägung zwischen Nutzen (möglichst wenige Schritte bis zum Minimum) und den Kosten (Aufwand pro Schritt) erfolgen. Die Kosten sind in unserem Fall durch die benötigten Fouriertransformationen zur Auswertung des Energiefunktionals in jedem Fall hoch, selbst für die Ableitung des Funktionals nach einem Parameter  $\left. \frac{\partial x}{\partial \alpha_i} \right|_{\alpha_i = \alpha}$ . Es sollten also möglichst wenig Schritte erfolgen. Einfache Verfahren wie die Bisektion haben leider nur einen geringen Nutzen, bessere wie Armijo leiden unter einem benötigten Schrittweitenparameter. Beide benötigen also relativ viele Auswertungen. Besser ist daher ein schrittweites, an die Problemstellung angepasstes Verfahren, welches die Potentialform approximiert und in einem Schritt direkt ein genähertes Minimum bestimmt. Zunächst wollen wir jedoch noch kurz die einfacheren Verfahren darstellen.

**Bisektion und Varianten** Die *Bisektion* beginnt mit zwei gegebenen Startpunkten  $a, b$ . Die Auswertung der Funktionalableitung an diesen beiden Stellen muss unterschiedliche Vorzeichen liefern, denn dann muss sich aufgrund der Stetigkeit der Funktionalableitung eine Nullstelle in dem Intervall  $[a, b]$  befinden. Ein Schritt besteht darin, die Funktionalableitung in der Mitte zwischen beiden Punkten auszuwerten und je



nach Vorzeichen denjenigen der beiden vorherigen Randpunkte mit gleichem Vorzeichen durch diesen zu ersetzen. Wir erhalten somit eine Intervallschachtelung.

Anstatt den Mittelpunkt des Intervalls zu nehmen, wird bei der *Regula Falsi* der Nulldurchgang der Sekante, welche sich aus den beiden Randpunkten und Funktionsableitungswerten definiert, genommen. Mit einer zusätzlichen Modifikation - halbiere den ersten oder zweiten Funktionsableitungswert nach jedem außer dem ersten Schritt - erhalten wir den *Illinois-Algorithmus*.

**Newton-Verfahren** Newton-Verfahren ergeben sich aus der Umkehrung der bei einer bestimmten Ordnung abgeschnittenen Taylor-Entwicklung der Funktion. Sie sind jedoch zunächst nur lokal konvergent und werden erst durch Dämpfung und andere Modifikationen global anwendbar.

**Armijo-Verfahren** Die Armijo-Regel zum Ermitteln der Schrittweite in der Liniensuche ist eine solche Modifikation. Sie findet sich in Algorithmus 3 wieder. Nachteilig ist die benötigte Anfangsschrittweite, welche zu bestimmen wäre, und die häufig nötigen Auswertungen des Energiefunktional, die teuer sind.

---

**Algorithm 3:** Armijo-Liniensuche

---

**Data:**  $x^{(k)}$  aktueller Punkt,  $\sigma_0$  Anfangsschrittweite,  $\alpha$  Parameter,  $d$  Suchrichtung,  $f(x)$  zu minimierende Funktion

**Result:**  $\sigma$  gefundene Schrittweite

```

 $\sigma = \sigma_0;$ 
 $x^{(k+1)} = x^{(k)} + \sigma \cdot d;$ 
if  $f(x^{(k+1)}) \leq f(x^{(k)}) + \sigma \alpha \nabla f(x^{(k)})^T d$  then
  while  $f(x^{(k+1)}) \leq f(x^{(k)}) + \sigma \alpha \nabla f(x^{(k)})^T d$  do
     $\sigma = 2 \cdot \sigma;$ 
     $x^{(k+1)} = x^{(k)} + \sigma \cdot d$ 
  else
    while  $f(x^{(k+1)}) > f(x^{(k)}) + \sigma \alpha \nabla f(x^{(k)})^T d$  do
       $\sigma = 0.5 \cdot \sigma;$ 
       $x^{(k+1)} = x^{(k)} + \sigma \cdot d$ 

```

---

**Angewandtes Verfahren** Da die Potentialformen von der Problemstellung abhängen, ist die Festlegung einer Anfangsschrittweite sehr schwierig. Wir wollen deshalb die Besonderheiten des Funktional nutzen und aus dem Wert des Funktional, sowie dessen erster und zweiter Ableitung eine Approximation an die Form des Funktional abhängig von einem Parameter  $\Theta$  suchen. Dieser stellt den Mischungswinkel der Wellenfunktion mit der konjugierten Gradientenrichtung dar. Die Approximation entspricht also einer Taylorentwicklung um  $\psi_l$  bzw.  $\Theta = 0$  bis zur zweiten Ordnung, wobei gilt:

$$\psi_l \rightarrow \cos \Theta \cdot \psi_l + \sin \Theta \cdot \tilde{\varphi}_l.$$

Dies hat offensichtliche Vorteile. Zunächst bleibt  $\psi_l$  orthonormal -  $\langle \psi_i | \psi_l \rangle = \delta_{il} \forall i$  unter der Voraussetzung, dass die Suchrichtung  $\tilde{\phi}_l$  -  $\langle \psi_i | \tilde{\phi}_l \rangle = 0 \forall i$  und  $\langle \tilde{\phi}_l | \tilde{\phi}_l \rangle = 1$  - orthonormal ist<sup>49</sup>:

$$\|\psi_l\|^2 = \cos^2 \Theta \|\psi_l\|^2 + \sin^2 \Theta \|\tilde{\phi}_l\|^2 = 1.$$

Die Approximation des Funktionals  $\mathcal{E}[\{\psi_1, \dots, \cos \Theta \cdot \psi_l + \sin \Theta \cdot \tilde{\phi}_l, \dots, \psi_N\}] = E(\Theta)$  hat dann die Gestalt (155):

$$\mathcal{E}(\Theta) \approx \tilde{\mathcal{E}}(\Theta) = A + B \cos 2\Theta + C \sin 2\Theta. \quad (155)$$

A, B und C können hierbei durch folgende drei Gleichungen festgelegt werden.

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{E}}(0) &= \mathcal{E}(0), \\ \left. \frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0} &= \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0}, \\ \left. \frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{E}}}{\partial \Theta^2} \right|_{\Theta=0} &= \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \Theta^2} \right|_{\Theta=0}. \end{aligned}$$

Es werden also das Funktional und seine ersten beiden Ableitungen in Abhängigkeit des Parameters  $\Theta$  benötigt. Die notwendigen Formeln für die drei verschiedenen Minimierungen - ungestörte, unbesetzte, gestörte - geben wir in Anhang A.2 bis A.5 an.

Auflösen nach den drei Bestimmungsgleichungen liefert die unbekanntenen Konstanten.

$$A = \mathcal{E}(0) - B, \quad (156)$$

$$B = -\frac{1}{4} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \Theta^2} \right|_{\Theta=0}, \quad (157)$$

$$C = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0}. \quad (158)$$

Damit der gesuchte Parameter  $\Theta_{min}$  ein Minimum beschreibt, fordern wir notwendig  $\left. \frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}}{\partial \Theta} \right|_{\Theta_{min}} = 0$  und hinreichend  $\left. \frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{E}}}{\partial \Theta^2} \right|_{\Theta_{min}} > 0$ . Damit erhalten wir einen Bestimmungsausdruck für den Liniensuchparameter:

$$\Theta_{min} = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( -\frac{\left. \frac{1}{2} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0}}{\left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \Theta^2} \right|_{\Theta=0}} \right). \quad (159)$$

Weiterer Vorteil dieses Verfahrens sind die geringen Kosten. Das Energiefunktional muss ohnehin mit der veränderten Wellenfunktion ausgewertet werden, die Terme der beiden Ableitungen erhalten wir dabei aus der Bestimmung dieser Auswertung und der ebenso nötigen Gradientenberechnung praktisch kostenfrei.

Die obige Exaktheit der Minimumsbestimmung hängt jedoch von der lokalen Güte der Approximation des Funktionals an die wahre Form ab. Sie kann also wiederum nur iterativ gesteigert werden, wenn mehrmals die Liniensuche mit neu bestimmten Gradienten und Gesamtenergie auf die gleiche Wellenfunktion angewandt wird, bis eine gewisse untere Schranke in der Änderung der Gesamtenergie unterschritten ist. Im folgenden Abschnitt wird uns dies als „Minimierungsschritt“ begegnen. Eine feste Zahl von 3 hat sich dabei ([40], Abschnitt 5.1) als sinnvoll herausgestellt.

<sup>49</sup>Es kann jedoch aus numerischen Gründen dennoch vorteilhaft oder gar notwendig sein, eine zusätzliche Orthonormierung nachzuschalten.

### 3.2 Numerische DFT

Nachdem wir die notwendigen Algorithmen dargelegt haben, werden wir in diesem Abschnitt kurz beschreiben, wie die Grundzustandsdichte nun explizit numerisch gefunden wird. Die Minimierung des Funktionals soll dabei unter der Nebenbedingung orthonormaler Kohn-Sham-Wellenfunktionen erfolgen.

In der Vorgehensweise halten wir uns vollständig an [40], die wir in Algorithmus 4 wiedergeben.

---

#### Algorithm 4: Grundzustandsfindung

---

1. Initialisiere die  $N_\Psi$  Startzustände  $\psi_i^{(0)}$
2. Orthonormalisiere die Startzustände nach Algorithmus 1 auf Seite 81
3. Wellenfunktion  $i = 0$ , Minimierungsschritt  $m = 0$
4. Berechne Gesamtenergie  $E_{tot}$  nach Funktional (51), den Gradienten (122), die verschiedenen Dichten (lokale, Spin-, Gesamt-, Rumpfelektronendichten)
5. Berechne Vorfaktoren der Potentiale
6. Führe einen Minimierungsschritt mit Funktional (51) durch, nach dem Gradientenalgorithmus 2 auf Seite 88
  - (a) Berechne Gesamtenergie  $E^{(0)}$ , aktualisiere die geänderten Teile der Dichten und Vorfaktoren
  - (b) Berechne die steilste Abstiegsrichtung  $\zeta_i^{(m)}$ , daraus die orthonormalisierte  $\tilde{\zeta}_i^{(m)} = \zeta_i^{(m)} - \sum_{j \neq i}^{N_\Psi} \langle \psi_j | \zeta_i^{(m)} \rangle \psi_j$ , wieder über Algorithmus 1, und mittels der Matrix  $M_{G,G'}$  aus (161) die vorkonditionierte, die wieder orthonormalisiert wurde:  $\tilde{\eta}_i^{(m)}$ . Die konjugierte Richtung ergibt sich schließlich in der Form

$$\Phi_i^{(m)} = \begin{cases} \tilde{\eta}_i^{(m)} & \text{für } m = 0 \\ \tilde{\eta}_i^{(m)} + \frac{\langle \tilde{\eta}_i^{(m)} | \tilde{\zeta}_i^{(m)} \rangle}{\langle \tilde{\eta}_i^{(m-1)} | \tilde{\zeta}_i^{(m-1)} \rangle} & \text{für } m \neq 0 \end{cases} \quad (160)$$

Nach Orthonormalisierung erhalten wir die endgültige Richtung  $\tilde{\Phi}_i^{(m)}$ .

- (c) Liniensuche aus Abschnitt 3.1.7 auf Seite 89
  - (d) Ist  $\psi_i^{(m)}$  konvergent? Wenn nein, dann  $m++$  und gehe zu 6a. Wenn ja, gehe zu 7.
  7. Ist die Gesamtenergie minimal? Wenn nein, gehe zur nächsten Kohn-Sham-Wellenfunktion  $i = (i + 1)$  modulo  $N_\Psi$ ,  $m = 0$  und zu 6a. Wenn ja, Ende.
-

Eine geeignete Vorkonditionierungsmatrix  $M$  für Schritt 6b fanden [108] und geben sie in der Form (161) an,

$$M_{G,G'} = \delta_{G,G'} \frac{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3}{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3 + 16x^4} \quad (161)$$

mit  $x = \frac{\langle \chi_G | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \chi_G \rangle}{\langle \psi_i^{(m)} | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i^{(m)} \rangle}$

wobei  $\chi_g = \exp(iGr)$  Ebene-Wellen-Basiszustände angeben. Sinnvoll ist diese Vorkonditionierung vor allem wegen der zunehmenden Diagonaldominanz des Hamiltonians für Basiszustände mit großen  $|G|$ , wodurch die Terme der potentiellen Energie gegen den kinetischen Term verschwindend klein werden. Dies liegt vor allem auch daran, dass die Abschneideenergie der Ebenen Wellen-Basis für eine gute Approximation deutlich größer als die typischen Bindungsenergien gewählt werden muss.

### 3.3 Numerische Anwendungen der DFT

Nach der Minimierung des Kohn-Sham-Funktional befinden sich die Kohn-Sham-Wellenfunktionen näherungsweise in einer Darstellung der Grundzustandsdichte. Mit diesen minimierten, besetzten, ungestörten Orbitalen können nun das erste unbesetzte und die gestörten Orbitale zur Bestimmung der Bandlücke und der Stromdichte berechnet werden.

#### 3.3.1 Bandlückenbestimmung

Die Minimierung der unbesetzten Wellenfunktionen verläuft analog zur Abfolge in Abschnitt 3.2. Einzige Unterschiede sind das andere Energiefunktional (113), welches zu minimieren ist, und die damit einhergehenden unterschiedlichen Ableitungen für die Liniensuche, diese geben wir in Abschnitt A auf Seite 139 wieder. Außerdem müssen die Dichten nicht neu berechnet werden, da die unbesetzten Orbitale gemäß dem Ansatz diese nicht beeinflussen.

#### 3.3.2 Stromdichteberechnung

Auch die Minimierung der gestörten Orbitale verläuft nach dem gleichen Schema aus Abschnitt 3.2. Das zu minimierende Funktional ist diesmal (125), wieder finden sich die Ableitungen in Abschnitt A auf Seite 139. Zu beachten ist, dass sechs Minimierungen für die jeweils drei Komponenten der beiden Störoperatoren (137) notwendig sind.

Außerdem wird eine andere Vorkonditionierungsmatrix verwendet, wir folgen [75] in der Herleitung. Um das Funktional (125) zu minimieren, benötigen wir eine Inverse von  $H^{(0)}\delta_{ij} - \langle \varphi_i^{(0)} | H^{(0)} | \varphi_j^{(0)} \rangle$ . Dazu ersetzen wir den zweiten Term durch die Spur des Hamiltonians, wodurch der Operator für jedes Orbital einzeln bestimmbar wird. Ähnlich zu (161) besteht eine Diagonaldominanz für große  $G$ . Wir nähern den ersten Term durch  $\frac{1}{2}|G|^2 + V(G)$ . Um abschließend zu verhindern, dass die Inverse zu klein

wird, führen wir eine Konstante  $\gamma$  ein und erhalten (162) als Vorkonditionierungsmatrix  $M$ :

$$M_{ij} = \frac{\frac{1}{2}|G|^2 + V(G) - \frac{1}{N_\Psi} \text{Tr}(H^{(0)})}{\left(\frac{1}{2}|G|^2 + V(G) - \frac{1}{N_\Psi} \text{Tr}(H^{(0)})\right) + \gamma^2} \delta_{ij}. \quad (162)$$

Sobald die sechs Minimierungen durchgeführt sind, sind die notwendigen Wellenfunktionen  $\psi_i^{(0)}$ ,  $\psi_i^{(p)}$  und  $\psi_i^{(r \times p)}$  bekannt, um die Stromdichte nach (136) zu ermitteln. Zu deren Auswertung im Realraum mittels Wellenfunktionen, deren Koeffizienten im reziproken Raum abgespeichert sind, sind eine Reihe von Fouriertransformationen notwendig. Glücklicherweise sind diese unabhängig vom Auswertungsort der Stromdichte  $r'$  anwendbar und müssen somit nur jeweils einmal pro Wellenfunktion  $\psi_i^{(0)}$  angewandt werden. In Tabelle 2 findet sich die Aufzählung.

$\langle \psi_i^{(0)}   r' \rangle$	1
$\langle \psi_i^{(0)}   p   r' \rangle$	1 · 3
$\langle r'   \psi_i^{(r \times p)} \rangle$	1 · 3
$\langle r'   p   \psi_i^{(r \times p)} \rangle$	3 · 3
$r' \times \langle r'   \psi_i^{(p)} \rangle$	1 · 3
$r' \times \langle r'   p   \psi_i^{(p)} \rangle$	3 · 3
insgesamt	28

**Tabelle 2:** Aufzählung der notwendigen Fouriertransformationen zur Auswertung von (136) pro Wellenfunktion  $\psi_j$ ,  $i \in \{0, \dots, N_\Psi - 1\}$ .

Wie bereits erwähnt wird nicht die Stromdichte, sondern direkt der für folgende Berechnungen notwendige Stromdichtentensor (142) ermittelt. Mit ihm können dann der chemische Abschirmtensor und die magnetische Suszeptibilität bestimmt werden.

**Magnetische Suszeptibilität** Zur Auswertung von (149) muss über das reale Gitter integriert werden. Dies bedeutet, dass das ausgewertete Kreuzprodukt von Aufpunktvektor  $r'$  und Stromdichtentensor  $J(r')$  an jedem Gitterpunkt unter Berücksichtigung des Vorfaktors (154) aufsummiert wird.

Anschließend erhalten wir den Rang-2-Tensor mit neun Einträgen  $\chi_{ij}$ , der sich in die Summe eines Rang-0-, eines antisymmetrischen Rang-1- und eines symmetrischen Rang-2-Tensors aufspalten lässt.

$$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} = \chi_{iso} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & \chi_{xy}^A & \chi_{xz}^A \\ \chi_{yx}^A & 0 & \chi_{yz}^A \\ \chi_{xz}^A & \chi_{zy}^A & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \chi_{xx}^S & \chi_{xy}^S & \chi_{xz}^S \\ \chi_{yx}^S & \chi_{yy}^S & \chi_{yz}^S \\ \chi_{zx}^S & \chi_{zy}^S & \chi_{zz}^S \end{bmatrix}. \quad (163)$$

Experimentell bedeutend ist vorallem  $\chi_{iso}$ , welches wir auch zur Validierung benutzen werden. Es lassen sich jedoch noch eine Reihe weiterer interessanter Parameter definieren. Notwendig ist zunächst eine Transformation in das Hauptachsensystem<sup>50</sup>,

<sup>50</sup>engl. „Principal Axis System“

in dem der symmetrische Tensor Diagonalgestalt hat und der antisymmetrische verschwindet.

$$\chi = \chi_{iso} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \chi_{11}^{PAS} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22}^{PAS} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33}^{PAS} \end{bmatrix}, \quad (164)$$

Es soll dabei gelten, dass die Werte  $\chi_{\mu\mu}^{PAS}$  sortiert sind:  $\chi_{33}^{PAS} \geq \chi_{22}^{PAS} \geq \chi_{11}^{PAS}$ . Wir fassen alle Parameter in Tabelle 3 zusammen.

isotropische Suszeptibilität	$\chi_{iso} = \frac{1}{3}(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})$
antisymmetrischer Tensor	$\chi_{\mu\nu}^A = \frac{1}{2}(\chi_{\nu\mu} - \chi_{\mu\nu})$
symmetrischer Tensor	$\chi_{\mu\nu}^S = \frac{1}{2}(\chi_{\nu\mu} + \chi_{\mu\nu} - 2\chi_{iso})$
Anisotropie	$\Delta\chi = \chi_{33}^{PAS} - \frac{1}{2}(\chi_{11}^{PAS} + \chi_{22}^{PAS})$
Asymmetrie	$\eta = \frac{\chi_{22}^{PAS} - \chi_{11}^{PAS}}{\chi_{33}^{PAS} - \chi_{iso}}$
Span	$\chi_{33}^{PAS} - \chi_{11}^{PAS}$
Skew	$3 \frac{\chi_{iso} - \chi_{22}^{PAS}}{\chi_{33}^{PAS} - \chi_{11}^{PAS}}$
S	$S^2 = (\delta\chi)^2 (1 + \frac{1}{3}\eta^2)$
A	$A^2 = (\chi_{12}^A)^2 + (\chi_{13}^A)^2 + (\chi_{23}^A)^2$

**Tabelle 3:** Tensoreinträge und Parameter, die aus dem Suszeptibilitätstensor  $\chi$  bestimmt werden können. Identische Definitionen gelten für den Abschirmtensor  $\sigma$ .

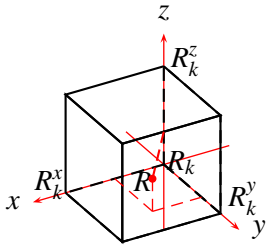
**Chemische Abschirmung** Der Abschirmtensor lässt sich auf zwei verschiedene Arten bestimmen.

Einerseits lässt sich die Gleichung (146) numerisch integrieren. Hierbei muss jedoch auf die Polstelle achtgegeben werden. Es ist bei diesem Weg abzusehen, dass die Gitterdiskretisierung deutliche Schwankungen in der Konvergenz der Tensoreinträge induziert. Je abhängig davon, ob ein Gitterpunkt gerade unglücklich in die Nähe einer Kernposition fällt oder nicht.

Bei der zweiten Art wird Gleichung (147) benutzt, um die chemische Abschirmung im reziproken Raum zu bestimmen. Dazu wird der Stromdichtetensor fouriertransformiert, so dass er als Tensor  $J(G)$  im reziproken Raum vorliegt. Wird er dann in obige Gleichung eingesetzt, die Abschirmung rücktransformiert und an der Kernposition  $R$  ausgewertet, liefert dies gleichfalls die chemische Abschirmung  $\tilde{\sigma}$  für diesen Kern.

Da die Abschirmung  $\tilde{\sigma}$  jedoch nur diskret vorliegt, muss sie an der Kernposition  $R$  aus den acht umliegenden Gitterpunkten interpoliert werden. Eine einfache, lineare Interpolation der Art (165) genügt dabei und empfiehlt sich durch den geringen Aufwand. Wir summieren über die acht angrenzenden Gitterpunkte  $R_k$ , welche über  $k$  in beliebiger Reihenfolge indexiert seien, jeweils mit einem Gewichtungsfaktor  $w_k$ .

Sei  $R_k$  ein beliebiger Gitterpunkt. Dann hat dieser drei direkt gegenüberliegende nächste Nachbarn, je einen pro Achse, die mit  $R_k^x$ ,  $R_k^y$  und  $R_k^z$  bezeichnet seien, entsprechend nebenstehender Abbildung. Sei  $R^i$  die Projektion des Interpolationsortes  $R$  auf die Verbindungslinie zwischen  $R_k$  und  $R_k^i$ . Dann ergibt sich der Gewichtungsfaktor zu  $w_k = \frac{1}{h^3} |R_k^x - R^x| \cdot |R_k^y - R^y| \cdot |R_k^z - R^z|$ .



$$\sigma(R) = \sum_k w_k \cdot \tilde{\sigma}(R_k) \quad (165)$$

$$\text{mit } w_k = \frac{1}{h^3} \prod_i x_k^i.$$

Es muss hierbei gelten, dass die Summe über alle Gewichtungsfaktoren 1 ergibt.

$$\sum_k \frac{1}{h^3} \prod_{i=1..3} x_k^i = 1.$$

Das ist leicht einzusehen. Ist  $R_k$  wieder ein beliebiger Gitterpunkt und  $R_k^x$  sein nächster Nachbar, so gilt  $x_k^x = |R_k^x - R^x|$ . Umgekehrt sei nun  $R_k^x$  der beliebige Gitterpunkt und dementsprechend  $R_k$  sein nächster Nachbar entlang der X-Achse, so ergibt sich der Abstand natürlich durch  $h - x_k^x$  mit der Maschenweite  $h$  des Gitters. Da acht Summanden auftreten, lassen sich je die Hälfte zusammenfassen und nacheinander für jede Achse obige Eigenschaft ausnutzen, wodurch stets einer der drei Faktoren von  $w_k$  zu  $h$  wird. Es verbleibt  $\frac{h^3}{h^3} = 1$ .

Die zweite Variante ist zu empfehlen, da bei der Berechnung der Fouriertransformierten die Polstelle analytisch berücksichtigt wurde. Es ist generell ein stabileres Verhalten in der Konvergenz zu erwarten. Dazu sind zehn Fouriertransformationen nötig, einmal je eine für jede Komponente des Stromdichtetensors und zweitens eine weitere zur Rücktransformation des Gitters des induzierten Magnetfeldes abgeleitet nach dem äußeren Feld.

Analog zu (163) lässt sich auch der Abschirmtensor aufspalten, ins Hauptachsensystem transformieren und die entsprechenden Parameter erhalten. Wieder ist die isotropische Abschirmung  $\sigma_{iso}$  die für die Validierung verwendete.

### 3.3.3 Wannierfunktionsalgorithmus

Zur Lösung des Ortsoperatorproblems muss die Varianz, wie in Abschnitt 2.3.3, Paragraph „Maximal lokalisierte Wannierfunktionen“ gezeigt, minimiert werden. Die Varianz berechnet sich dabei aus den Matrizen der drei verschiedenen Ortsoperatoren  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  und  $\hat{z}$  angewandt auf die Zustände  $\psi_i^{(0)}$ . Wegen der periodischen Randbedingungen benötigen wir einen andere Form des Ortsoperators, die periodisch ist. Es ist offensichtlich, dass dieser (130) zu folgenden sechs selbst-adjungierten Operatoren  $\hat{A}^{(k)}$  äquivalent ist.

$$\hat{A}^{(1)} = \hat{C}_x = \cos \frac{2\pi}{L_x} x, \quad (166a)$$

$$\hat{A}^{(2)} = \hat{S}_x = \sin \frac{2\pi}{L_x} x, \quad (166b)$$

$$\hat{A}^{(3)} = \hat{C}_y = \cos \frac{2\pi}{L_y} y, \quad (166c)$$

$$\hat{A}^{(4)} = \hat{S}_y = \sin \frac{2\pi}{L_y} y, \quad (166d)$$

$$\widehat{A}^{(5)} = \widehat{C}_z = \cos \frac{2\pi}{L_z} z, \quad (166e)$$

$$\widehat{A}^{(6)} = \widehat{S}_z = \sin \frac{2\pi}{L_z} z. \quad (166f)$$

Im Falle mehrerer Matrizen, die gleichzeitig zu minimieren sind und nicht notwendigerweise kommutieren müssen, schlugen [79] den Cardoso-Souloumniac-Algorithmus aus der Signalbearbeitung vor, der mittels elementarer Drehungen — ähnlich der Jacobi-Diagonalisierung — die Varianz (129) unter gleichzeitiger Diagonalisierung aller Matrixdarstellungen der Operatoren minimiert. Diese Varianz für mehrere Operatoren erweitert sich dabei von (131) natürlich zu

$$\sigma_{\{A^{(k)}\}}^2(\{\{\varphi_i\}\}) = \sum_{k=1}^N \sigma_{\{A^{(k)}\}}^2(\{\{\varphi_i\}\}) \quad (167)$$

Die iterative Berechnung dieser elementaren Rotationen ist in Algorithmus 5 auf der nächsten Seite dargestellt,  $m$  ist der Iterationsschritt

Die Jacobi-Diagonalisierung ist anderen Verfahren wie der QR-Zerlegung zwar unterlegen. Jedoch eignet sie sich hervorragend zur Parallelisierung. Betrachten wir den Algorithmus, so ist leicht einzusehen, dass die Rotation, welche in  $c$  und  $s$  steckt, für  $N/2$  Indexpaare gleichzeitig berechnet werden kann. Trennen wir die Matrix spaltenweise auf und ordnen jeweils jene zwei Spalten, die zum Indexpaar  $(i, j)$  gehören, einem Prozess alleine zu, so kann dieser unabhängig von den anderen die Rotation berechnen und die Transformationen der Spalten durchführen. Einzig für die Transformation der jeweiligen lokalen Zeileneinträge müssen die berechneten Rotationen aller anderen Prozesse bekannt sein, die Reihenfolge der Anwendung ist jedoch wieder unabhängig, da die einzelnen Rotationen voneinander unabhängige Elemente betreffen.

Wir wollen im folgenden Abschnitt die genaue Art der von uns gewählten Parallelisierung darlegen. Sie stellt das aus unserer Sicht optimal Mögliche dar — abgesehen von der Abfolge des „Ringelspiels“, hier ließe sich noch eine sinnvolle Pivotisierung finden, so dass die elementaren Rotationen zuerst mit den Indizes zu den größten Nicht-Diagonalelemente durchgeführt werden.

### 3.3.4 Parallele Jacobi-Diagonalisierung

Folgende Probleme müssen gelöst werden. Zunächst müssen die Indexpaare generiert werden. Anschließend muss beantwortet werden, was in dem Fall passiert, dass nur  $p < N_{\Psi}/2$  Prozesse zur Verfügung stehen. Schließlich wollen wir die Art der Kommunikation erklären, mit der die Winkel und Spalten ausgetauscht werden. Wir halten uns hierbei an die vorzügliche Beschreibung in [109] S. 450, wandeln diese jedoch unseren Bedürfnissen gemäß ab und erweitern ihn. Da wir das „Message Parsing Interface“ [110, 35] verwenden, welches effektive All-to-All-Kommunikation bietet, lohnt es sich nicht, die Winkel wie dort beschrieben in einer Ringzirkulation auszutauschen.

**Indexpaargeneration** Das Problem der vollständigen Generation der  $(n-1) \cdot n/2$  möglichen Indexpaare ist als Schachtournier vorstellbar, bei dem unter  $n$  Gegnern jeder mit jedem genau einmal spielen soll. Dies können wir uns, wie in Abbildung 9 auf Seite 98 zu sehen ist, sehr leicht bildlich klar machen.



**Algorithm 5:** Wannierlokalisierung

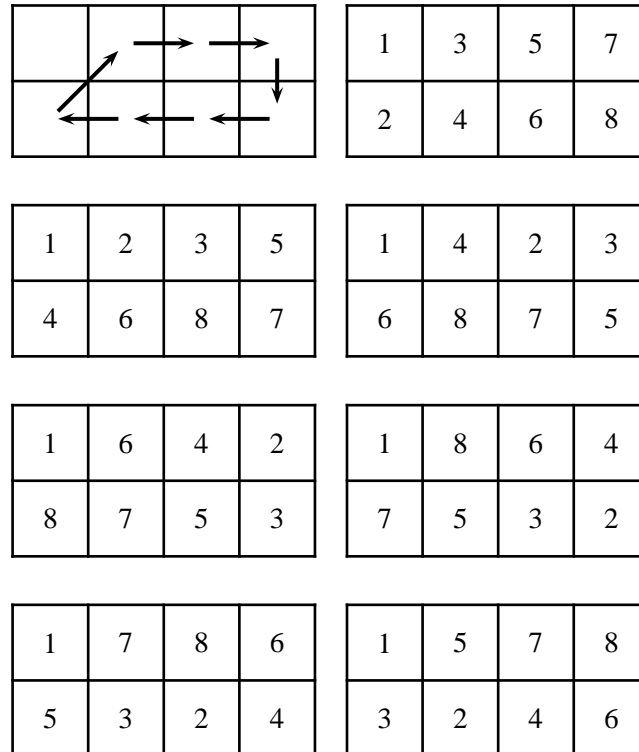
1. Berechne die reellen, symmetrischen Matrizen  $\langle \psi_i | A^{(k)} | \psi_j \rangle^a$
2. Für jedes Indexpaar (i,j), wobei  $i < j$  wegen Symmetrie:
  - (a) Bilde die 2x2-Matrix  $G = \Re \left( \sum_k h^t(A^{(k)}) h(A^{(k)}) \right)$  mit  $h(A) = \begin{pmatrix} a_{ii} - a_{jj} \\ a_{ij} + a_{ji} \end{pmatrix}$
  - (b) Finde deren Eigenwerte und Eigenvektoren.
  - (c) Setze  $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$  gleich dem Eigenvektor zum größten Eigenwert, mit  $x \geq 0$ .
  - (d) Berechne die Matrixelemente (ii), (ij), (ji), (jj) abweichend von der Einheitsmatrix der Rotationsmatrix  $R^{(m)}$  mittels  $R^{(m)}(c, s) = \begin{pmatrix} c & -s \\ s & c \end{pmatrix}$ , wobei  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ ,  $c = \sqrt{\frac{x+r}{2r}}$  und  $s = \frac{y}{\sqrt{2r(x+r)}}$
  - (e) Führe die Ähnlichkeitstransformation  $A^{(k)} \rightarrow R^{(m)} A^{(k)} R^{(m)}$  durch.
  - (f) Sammele die Transformationen in  $U^{(m+1)} = R^{(m)} U^{(m)}$ , wobei  $U^{(1)}$  mit der Einheitsmatrix initialisiert wurde.
3. Berechne die Gesamtvarianz  $\sigma_{\{A^{(k)}\}}^2$
4. Prüfe, ob die Änderung in der Varianz kleiner als ein gegebener Toleranzwert ist, wenn nicht, gehe wieder zu Schritt 2.
5. Wende die gefundene Transformation U auf die Wellenfunktionen an:  $|\psi_i\rangle = \sum_j U_{ij} |\psi_j\rangle$
6. Wahlweise berechne Wannierzentren

$$\begin{aligned}
 R_i^x &= \frac{L}{2\pi} \cdot \Im(\ln(A_{ii}^{(1)} + iA_{ii}^{(2)})) \\
 R_i^y &= \frac{L}{2\pi} \cdot \Im(\ln(A_{ii}^{(3)} + iA_{ii}^{(4)})) \\
 R_i^z &= \frac{L}{2\pi} \cdot \Im(\ln(A_{ii}^{(5)} + iA_{ii}^{(6)}))
 \end{aligned} \tag{168}$$

und die Einzelvarianz der  $i$ -ten Wellenfunktion aus den entstandenen Diagonalelementen mittels (131).

---

<sup>a</sup>Da die Sinus- und Kosinuswerte nur an den diskreten Punkten benötigt werden, lässt sich die Berechnung durch Verwendung einer Lookup-Tabelle der entsprechenden Werte erheblich beschleunigen.



**Abbildung 9:** Beispiel der „Ringenspiel“-Indexgeneration für  $N_\psi = 8$ . In jeder Spalte findet sich jeweils das Indexpaar  $(i,j)$ ,  $N_\psi/2 = 4$  Paare können gleichzeitig und unabhängig voneinander bearbeitet werden. Die Abbildung oben links zeigt den Verlauf des Ringspiels, rechts oben ist die Ausgangssituation. Jeweils von links nach rechts und oben nach unten folgen alle weiteren Schritte einer Runde.

In den beiden Zeilen befinden sich jeweils die beiden Kontrahenten bzw. Spalten zu einem Indexpaar  $(i,j)$ . Die Pfeile geben die Richtung des Ringspiels an. Spieler 1 kann immer sitzenbleiben, der Rest wechselt von Platz zu Platz. Nach 7 Runden hat jeder einmal gegen jeden anderen gespielt bzw. wir haben alle sieben verschiedenen Indexpaare erzeugt. Algorithmus 6 vollführt jeweils eine Runde im Ringenspiel.  $top[k]$  und  $bot[k]$  sind zwei Arrays, welche die obere bzw. untere Zeile der vier Spalten in unserem Beispiel enthalten, also je einen der beiden Teile des Indexpaars  $(i, j)$ .

---

**Algorithm 6:** Ringenspiel, aus [109]
 

---

Führt eine Rotation der beiden Indexgruppen  $top$  und  $bot$  durch,  $m = N_\Psi/2$ .

Hin- und Herkopieren der Indexarrays wird hier nicht ausgeführt.

```

for  $k = 0: m-1$  do
  if  $k == 1$  then
    |  $newtop[k] = bot[1]$ 
  else if  $k > 1$  then
    |  $newtop[k] = top[k-1]$ 
  if  $k == m$  then
    |  $newbot[k] = top[k]$ 
  else
    |  $newbot[k] = bot[k+1]$ 

```

---

Ist  $N$  ungerade, so lässt sich dies durch Einfügen einer Nullspalte und -zeile in die Operatormatrizen beheben.

**Ringprozedur** Die nun folgende Idee der parallelen Diagonalisierung der Matrix ist ein Ring aus  $N_\Psi/2$  Prozessen. Jeder Prozess besitzt lokal die beiden Spalten, die zu einem Indexpaar  $(i,j)$  gehören, berechnet  $c$  und  $s$  und wendet diese Rotationen auf die lokalen Spalten an. Anschließend wird jeder Winkel in einem Ring reihum weitergegeben und dieser auf die jeweiligen Zeileneinträge angewandt. Anschließend müssen Index- und Spaltenpaare analog zu Algorithmus 6 weitergedreht und entsprechend ausgetauscht werden. Zur Implementation auf einem Loop System siehe auch [111].

**Mehrere Rotationen pro Schritt** Im Fall von nur  $p < N_\Psi/2$  Prozessen müssen mehrere Rotationen, also mehrere Index- und Spaltenpaare pro Prozess, bearbeitet werden. Wir benötigen also stets eine Anzahl Prozesse die ganzer Teiler von  $N_\Psi/2$  sind<sup>51</sup>. Mehrere Rotationen seriell zu bearbeiten, kann vorteilhaft sein. Das Austauschen der Spalten und Winkel benötigt Zeit, die im Falle einer seriellen Diagonalisierung nicht gebraucht wird. Es zeigt sich, dass erst bei großen Matrizen die Parallelisierung wirkt. Gerade große Matrizen mit  $N_\Psi > 100$  interessieren uns bei der Berechnung von Nanoröhren besonders. Hier lohnt sich die Parallelisierung des Algorithmus außerordentlich. Der vollständige Ablauf der Ringprozedur mit mehreren Rotationen pro Schritt findet sich in Algorithmus 7 auf der nächsten Seite. Er verwendet den Algorithmus 8 auf Seite 101 zum Austausch der Spalten unter den Prozessen.

---

<sup>51</sup>Es ließe sich hierbei entweder eine eigene MPI-Gruppe generieren oder auf die vorhandene Gesamt- $N_p$  bzw.  $N_{p_1}$  und  $N_{p_2}$ -Gruppen zurückgreifen. Letzteres ist ausreichend.

**Algorithm 7:** Parallele Jacobi Diagonalisierung, basiert auf [109]**Data:** *set* ist die Runde im Ringelspiel, *round* die lokale Rotation**Result:** Matrix A, aufgeteilt in Spalten Aloc pro Prozess, wird diagonalisiert.**Vorbedingung:**  $(\text{Num} \% 2) == 0$ ,  $(\text{Num}/2)\% \text{ProcNum} == 0$ 

Verschaltung der Prozessnachbarbeziehung ;

**repeat**  **for** *set* = 0 : *Num*-1 **do**    **for** *round* = 0 : *maxrounds* **do**      start = ProcRank \* *maxrounds* + *round*;      *i* = top[start] < bot[start] ? top[start] : bot[start];      *iloc* = top[start] < bot[start] ? 0 : 1;      *j* = top[start] > bot[start] ? top[start] : bot[start];      *jloc* = top[start] > bot[start] ? 0 : 1;      Berechne *c*, *s* für (*i*, *j*), erzeuge *Vsmall* ;      Uloc[2 · *round*] = Uloc[2 · *round*] \* *Vsmall*;      Aloc[2 · *round*] = Aloc[2 · *round*] \* *Vsmall*;    Allgather(*c*, *maxrounds*);    Allgather(*s*, *maxrounds*);    **for** *l* = 0 : *Num*/2 **do**      *i* = top[l] < bot[l] ? top[l] : bot[l];      *iloc* = top[l] < bot[l] ? 0 : 1;      *j* = top[l] > bot[l] ? top[l] : bot[l];      *jloc* = top[l] > bot[l] ? 0 : 1;      **for** *m* = 0 : *maxrounds* **do**        Aloc[2 · *m*][*i*,*j*] = *Vsmall*<sup>T</sup> Aloc[2 · *m*][*i*,*j*]

Spaltenaustausch ;

Ringelspiel ;

**until**  $\Delta \text{spread} < \text{tol}$  ;

Ein Beispiel: Wir haben  $N_\psi = 400$  Spalten und  $p = 8$  Prozesse. D. h. jeder Prozess führt lokal 50 Spalten und 25 Rotationen durch. Die Anwendung der acht parallelen Rotationen lokal auf die Spalten mit jeweils 400 Einträgen erfolgt gleichzeitig. Nach 25 Rotationen müssen lediglich 6-mal vier und 2-mal je zwei Spalten<sup>52</sup> getauscht werden. Durch geschickte Verwendung von Zeigern brauchen bei der prozessinternen Indexrotation keine Speicherbereiche umkopiert, sondern nur die Zeiger ausgetauscht zu werden. Alle 200 Winkel werden durch effektive All-to-All-Kommunikation in allen Prozessen zusammengeführt. Die Drehungen der Zeileneinträge erfolgt wiederum gleichzeitig. Diese sind lokal aufgrund der Aufteilung nur 50 Einträge lang. Der Austausch der Spalten geschieht direkt von einem Prozess zum jeweils benachbarten. Es ist leicht einzusehen, dass die Geschwindigkeitssteigerung in diesem Normalfall sehr gut ist und der Overhead durch den notwendigen Austausch wenig ins Gewicht fällt. Einen ähnlichen Ansatz entwickelten Tervola und Yeung [112] auf einem Transputer Netzwerk und geben Zeitmessungen samt Berechnungen an.

<sup>52</sup>Die „Randprozesse“, also Prozess 0 und Prozess 7 in unserem Beispiel, tauschen jeweils nur zwei Spalten, da ihnen der jeweils andere Nachbar fehlt und eine Indexrotation hier intern erfolgt.

**Algorithm 8:** Spaltenaustausch

---

```

if ProcRank == 0 then
  if maxrounds > 1 then
    | Abuffer1 = Aloc[2 · (maxrounds − 1)]
    Abuffer1 = Aloc[1] Sende blockadefrei(Abuffer1);
    for l = 2 · (maxrounds − 1) : 3; l−=2 do Aloc[1] = Aloc[l−2];
    if maxrounds > 1 then
      | Aloc[2] = Aloc[1]
      for l = 1 : 2 · maxrounds − 1, l+ =2 do Aloc[1] = Aloc[l+2];
      Aloc[2 · maxrounds − 1] = Abuffer1, Empfange blockadefrei(Abuffer1);
  else if ProcRank == ProcNum − 1 then
    Abuffer2 = Aloc[1], Sende blockadefrei(Abuffer2);
    for l = 1 : 2 · maxrounds − 1, l+ =2 do Aloc[1] = Aloc[l+2];
    Aloc[2 · maxrounds − 1] = Aloc[2 · (maxrounds − 1)];
    for l = 2 · (maxrounds − 1) : 1; l−=2 do Aloc[1] = Aloc[l−2];
    Aloc[0] = Abuffer2, Empfange blockadefrei(Abuffer2);
  else
    Sende blockadefrei(Aloc[2 · (maxrounds − 1)]), Abuffer1 =
    Aloc[2 · (maxrounds − 1)];
    Sende blockadefrei(Aloc[1]), Abuffer1 = Aloc[1];
    for l = 2 · (maxrounds − 1) : 1; l−=2 do Aloc[1] = Aloc[l−2];
    for l = 1 : 2 · maxrounds − 1, l+ =2 do Aloc[1] = Aloc[l+2];
    Aloc[0] = Abuffer1, Empfange blockadefrei(Aloc[0]);
    Aloc[2 · (maxrounds − 1)] = Abuffer2, Empfange
    blockadefrei(Aloc[2 · (maxrounds − 1)]);
  if ProcRank != ProcNum − 1 then
    | Warte auf Bestätigung(Send1);
    | Warte auf Bestätigung(Receive1);
  if ProcRank != 0 then
    | Warte auf Bestätigung(Send2);
    | Warte auf Bestätigung(Receive2);

```

---

## 4 Anwendungen

Nachdem der Formalismus hergeleitet ist und seine Implementation erklärt, können nun erste Atomkonfigurationen betrachtet werden. Bevor wir uns jedoch größeren Systemen zuwenden, muss die Implementation an kleinen Systemen mit bekanntem Verhalten und Größen wie der Suszeptibilität validiert werden. Dabei ist es notwendig, sich zunächst Schritt für Schritt von einfacheren zu komplizierten Systemen vorzuarbeiten. So sind die Algorithmen zwar einzeln gut beherrsch- und vorallem kontrollierbar, aber die Gesamtfunktionsweise kann erst ganz am Ende überprüft werden, wenn die Rechnungen in einem experimentell messbaren Endwert resultieren. Die Glieder in der Kette dazwischen aus Wellenfunktionsminimierung verschiedener Gruppen, Zusammensetzung zur gestörten Wellenfunktion erster Ordnung, Bildung der Stromdichte und schließlich der Berechnung den Endwerte sind direkten, einzelnen Tests nur schwer zugänglich.

Aus diesem Grund betrachten wir zunächst das einfachst mögliche System: Ein Wasserstoffmolekül. An ihm lassen sich die Stromdichtebilder sehr gut verstehen, so dass die Kette bis dahin validiert werden kann. Anschließend werden wir einfache Kohlenwasserstoffe isoliert innerhalb eines so genannten Superzellenansatzes in der gasförmigen Phase untersuchen. Anhand dieser können die Suszeptibilität und der Abschirmtensor überprüft werden.

Aus dieser Validierung werden wir auch versuchen, eine Fehlerabschätzung zu gewinnen. Indem die Koordinaten der Atomkerne, der Startwert des Zufallszahlengenerators und das Zellvolumen variiert werden, erhalten wir leicht unterschiedliche Werte. Aus dem Maße der Schwankungen wollen wir abschätzen, welchen Fehler wir aus der numerischen Berechnung erwarten können.

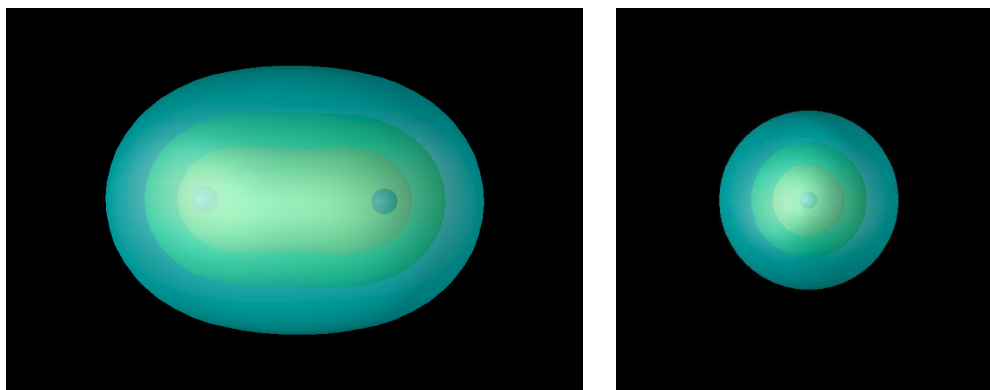
Anschließend werden wir zunächst Acetanilid als größeres asymmetrisches Molekül betrachten. Hier möchten wir die von uns ermittelten Verschiebungen mit einem gemessenen Resonanzspektrum vergleichen. Danach können größere Moleküle wie Nanoröhren gerechnet werden. Diese werden so in eine Zelle eingesperrt, dass sie entlang der Symmetrieachse periodisch fortgesetzt sind. Es lassen sich dabei mehrere Einheitszellen in eine periodische Zelle sperren, sollen Defektstellen simuliert werden.

Eines müssen wir als Vorbemerkung erwähnen: Obwohl in den folgenden Abbildungen stets die Stromdichte abgeleitet nach dem äußeren Feld zu sehen sein wird — nämlich der in (142) definierte Stromdichtetensor — wollen wir dennoch von einer Stromdichte sprechen. Denn das externe Feld beeinflusst nur die Stärke, nicht aber die dreidimensionale Gestalt der Stromdichte, wie offensichtlich anhand von (136) einzusehen ist.

### 4.1 Validierung

#### 4.1.1 Wasserstoffmolekül

Das Wasserstoffmolekül ist das einfachst mögliche Molekül. Es besteht aus zwei Protonen im Abstand von 1.4 a.u., ausgerichtet entlang der Y-Achse, verbunden durch ein einzelnes, doppelt besetztes Valenzorbital. Daher folgt eine Lokalisation der Ladung längs zwischen den Protonen und drehsymmetrisch um die durch die beiden Atome definierte Achse (siehe Abbildung 10 auf der nächsten Seite).



**Abbildung 10:** Drei Isoflächen der Ladungsdichte des Wasserstoffmoleküls. Links in Sicht auf die YZ-Ebene, rechts auf die XZ-Ebene zur Verdeutlichung der Drehsymmetrie. Das Molekül ist entlang der Y-Achse ausgerichtet.

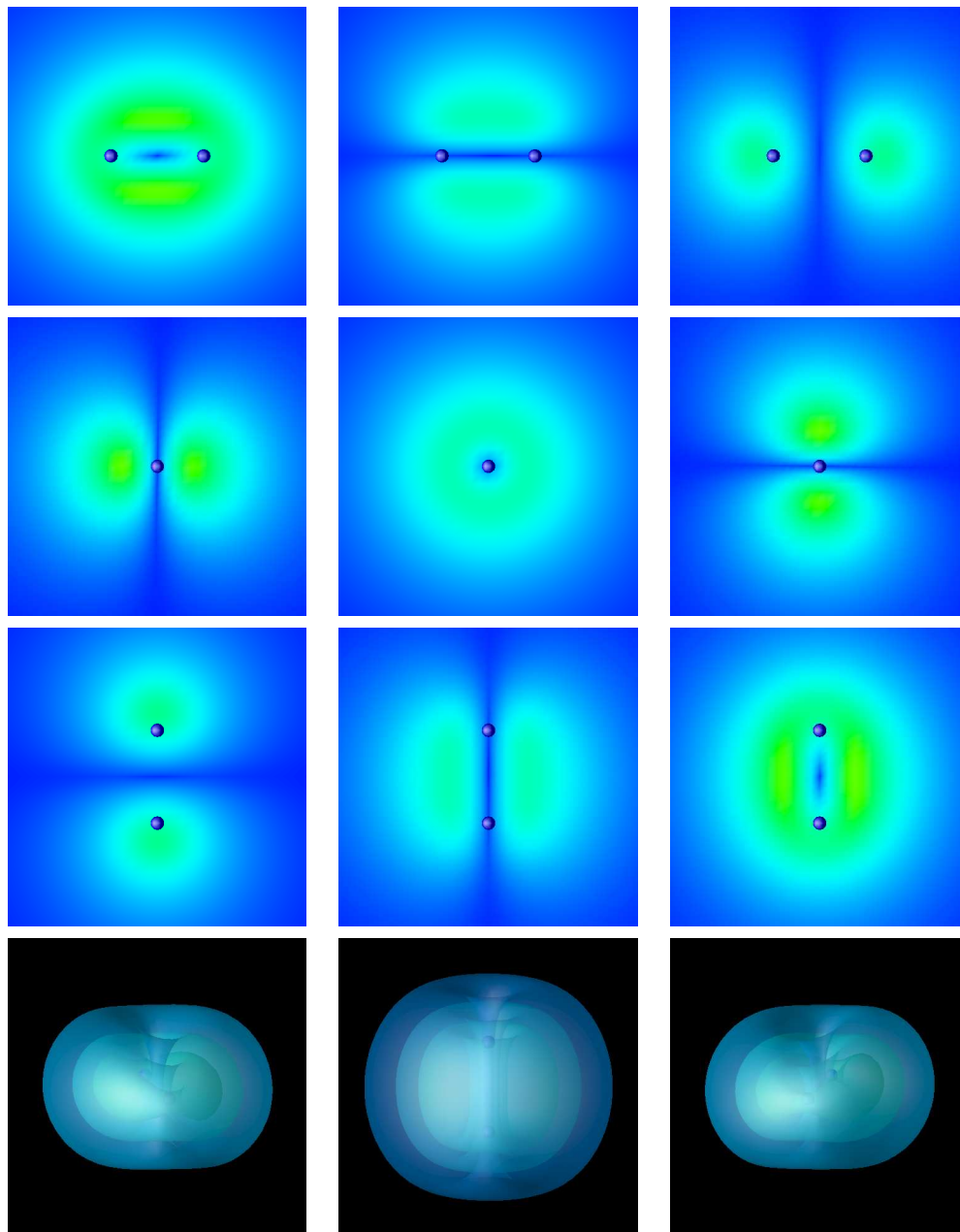
Für eine lokalisierte, punktförmige Ladungsverteilung erwarten wir klassisch bei Anschalten eines externen Magnetfelds eine ringförmige, für eine ausgedehnte Verteilung entsprechend eine torusförmige Stromdichte. Die Flächen des Torus sind dabei Flächen gleicher Stromflussstärke. Ist diese Ladungsverteilung nicht sphärisch, sondern in eine Richtung gestreckt, so sollte sich für Feldrichtungen orthogonal dazu ein elliptischer Torus ausbilden. Die Stärke des Flusses ist dabei einerseits proportional zum magnetischen Fluss, welcher die vom Ringstrom eingeschlossene Fläche durchströmt, andererseits proportional zur lokalen Ladungsdichte.

Nach dieser Vorbemerkung wollen wir Abbildung 11 auf der nächsten Seite betrachten. Hier ist in drei Spalten, entsprechend äußeren Feldrichtungen X, Y, Z, jeweils eine Schnittebene zentriert auf den Schwerpunkt zwischen den Protonen dargestellt. Grün symbolisiert hier eine starke, bläulich eine schwache bis keine Stromdichte. Es ist jeweils deutlich eine kreisförmige bzw. elliptische Struktur zu erkennen, ganz im Einklang mit der Erwartung. In der untersten Zeile befindet sich schließlich eine perspektivische Darstellung dreier Isoflächen, welche die erwartete, gestreckte Torusgestalt haben. Zur Verdeutlichung des Stromflusses verweisen wir auf Abbildung 12 auf Seite 105. Hier ist in einer Schnittebene senkrecht zur Y-Achse und mittig zwischen den beiden Protonen jeweils der Stromvektor, eingeschränkt auf die Ebene, an jedem diskreten Gitterpunkt dargestellt. Das Feld steht hierbei ebenfalls in Y-Richtung. Wir haben außerdem zusätzlich den Stromvektor jeweils in die beiden Komponenten des Stroms (136) resultierend aus den beiden Störoperatoren (137) aufgespalten.

Für diesen einfachen Fall erhalten wir also qualitativ korrekte Stromdichten.

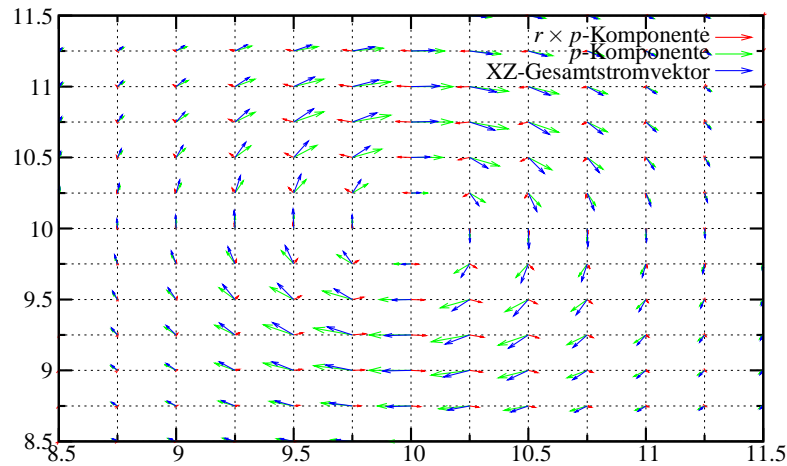
#### 4.1.2 Einfache Kohlenwasserstoffe

Anhand einiger einfacher Kohlenwasserstoffe (siehe Tabelle 11 mit Strukturdarstellungen im Anhang B) wollen wir nun quantitativ die Minimierung überprüfen. Zusätzlich wird Tetramethylsilan ( $Si(CH_3)_4$  oder auch  $Me_4Si$ ) berechnet, da dieses Molekül in experimentellen Messungen als Referenz dient und wir es somit zur Eichung der Werte der Kohlenwasserstoffe benötigen. Eine Reihe von Näherungen, die ihren Ursprung



**Abbildung 11:** Von links nach rechts: Angelegtes äußeres Feld in X-, Y- und Z-Richtung. Von oben nach unten: Aufsicht auf Schnittebene durch Stromdichte, mittig zwischen dem Wasserstoffmolekül zentriert, orthogonal zu X-, Y- und Z-Achse. Die unterste Zeile zeigt eine perspektische Aufsicht auf drei ausgewählte Isoflächen der Stromdichte zur Verdeutlichung der Torusstruktur. Das Molekül ist entlang der Y-Achse ausgerichtet.





**Abbildung 12:** Stromvektorfeld auf der Schnittebene orthogonal zur Y-Achse, mittig zwischen den H-Atomen an  $(10, \dots, 10)$ , aufgespalten in  $\hat{p}$  und  $\hat{r} \times \hat{p}$ -Komponente. Die Vektoren wurden mit dem Faktor 2 skaliert. Äquivalent zu Abb. 11, mittlere Spalte, zweites Bild. Das eingezeichnete Gitter entspricht dem für die Rechnung verwendeten.

einerseits in der Diskretisierung, andererseits in der Systematik haben, müssen kontrolliert werden.

1. Endlichkeit der Basisfunktionen bzw. der Gitterpunkte, Abhängigkeit von  $\sqrt{E_{cut}}$ ,
2. Endlichkeit des Superezellvolumens, Abhängigkeit von der Kantenlänge  $L$ ,
3. Beliebiger Anfangswert der Gradienten- und Liniensuchberechnung,
4. Genauigkeit der Konfigurationskoordinaten  $R$ .

Diese vier Punkte, welche schon in der Einleitung zu Kapitels 3 angesprochen wurden, wollen wir nun in den folgenden Paragraphen einzeln behandeln. Dabei richten wir unser Augenmerk auf folgende Liste von Ergebniswerten, wobei wir die letzten beiden unter dem Begriff „Endwerte“ zusammenfassen werden, da wir nur sie mit experimentellen Daten vergleichen werden:

- Gesamtenergie des Systems  $E^{(0)}$ ,
- Auswertung des Störenergiefunktionalen zweiter Ordnung  $\mathcal{E}^{(2)}$  für die je drei Komponenten der beiden Operatoren (137),
- Isotropische magnetische Suszeptibilität  $\chi^{iso}$ ,
- Isotropischer chemischer Verschiebungstensor  $\sigma^{iso}$  für jedes Element, gemittelt im Falle mehrerer Atome.

Vor der nun folgenden Betrachtung des Konvergenzverhaltens müssen wir noch einige Konventionen hinsichtlich der Analyse festlegen:

- Die gewählten Konfigurationen sind prinzipiell symmetrisch, d. h. sie sollten ebenso eine symmetrische Abschirmung aufweisen. Auf Abweichungen werden wir im Einzelnen eingehen. Deswegen wird der Abschirmtensor  $\sigma^{iso}$  über

alle Atome eines Elements gemittelt. Dazu definieren wir den arithmetischen Mittelwert

$$\tilde{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_i^N \sigma_i \quad (169)$$

über  $N$  Atome, und die Standardabweichung

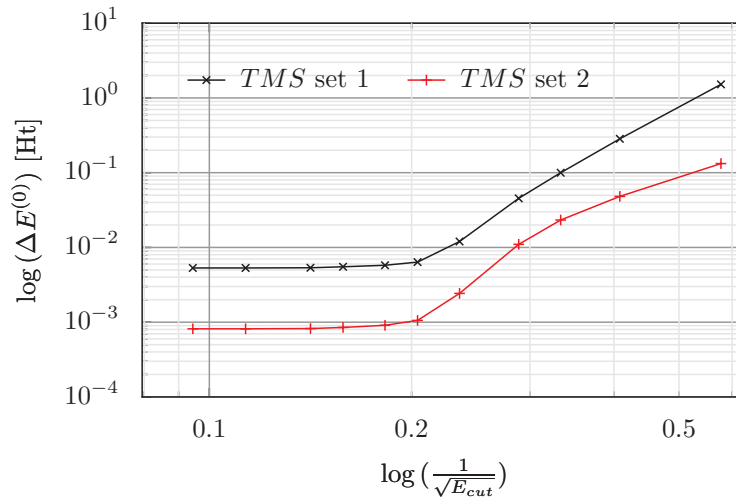
$$\Delta\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_i^N (\sigma_i - \tilde{\sigma})^2} \quad (170)$$

unter der Annahme einer Normalverteilung. Diese werden wir stets als Fehlerbalken in den Graphen verwenden und mit diesem Fehler die einzelnen Werte in Fits wichten. Für die Suszeptibilität ist dies natürlich nicht möglich, da sie eine makroskopische Größe ist, weswegen sie auch keine Fehlerbalken aus solchen Mittelungen erhält.

- Interessieren wir uns einzig für den Fehler einer Konvergenz, so werden die Werte in diesen Mittelwert verschoben und mit einem sinnvollen Vergleichsfehler skaliert dargestellt. In diesem Fall werden wir auf eine gesonderte Angabe der Mittelwerte verzichten, sondern nur den absoluten Fehler zusätzlich zum relativen in den Diagrammen dargestellten Fehler festhalten.
- Die in den folgenden Diagrammen dieses Unterkapitels dargestellten Werte sind Rohdaten, wie sie die Implementation liefert. Die Zahlen wurden hinsichtlich des Fehlers auf sinnvolle Stellen gekürzt, aber sind sonst weder skaliert noch physikalisch sinnvoll geeicht. Diese Betrachtung erfolgt im Abschnitt 4.1.4 „Ergebnisse“, wo wir den Vergleich zu experimentellen Daten ziehen.

**Koordinatenabhängigkeit** Aufgrund des Pseudopotentialansatzes muss das Potential innerhalb des Kernbereichs nicht mehr die exakte Form haben, deswegen können die Abstände unter den Atomen eines Moleküls leicht veränderte Minima haben. Wir verwendeten stets experimentelle Geometrien, deren Bindungslängen, -winkel und Quelle wir in Tabelle 11 im Anhang B vermerken. Wir möchten kurz darstellen, dass falsche Bindungslängen nicht nur in der Gesamtenergie, sondern auch im minimierten Fehler auffallen. Dazu wurden zwei verschiedene Koordinatensätze „set 1“ und „set 2“ berechnet. Beim ersten wurde die Umrechnungsfaktor 1.8897261 von Angstrom ( $\text{\AA}$ ) in atomare Einheiten (a. u.) weggelassen, ein Fehler, der beim Benutzen experimenteller Geometrien in Angstrom gegenüber den atomaren Einheiten in der ab-initio Simulation leicht vorkommen kann. Wir bemerken anhand Abb. 13 auf der nächsten Seite den deutlich größeren Fehler des falschen Koordinatensatzes „set 1“, wodurch solche fehlerhaften Geometrien auffallen. Im Folgenden wollen wir besonderes Augenmerk darauf legen, dass die Koordinatensätze der verschiedenen Moleküle alle eine ähnliche Güte hinsichtlich des Konvergenzfehlers aufweisen. Grundsätzlich ist aber eine Strukturoptimierung aufgrund des Pseudopotentialansatzes empfehlenswert.

**Konvergenz für  $E_{cut} \rightarrow \infty$ :** Anhand von Formel (150) ist zu erkennen, dass die Maschenweite der Diskretisierung wie  $\sqrt{E_{cut}}$  geht, den wir deswegen fortan verwenden



**Abbildung 13:** Abhängigkeit des Konvergenzfehlers des ungestörten Energiefunktionals von der Güte des Koordinatensatzes anhand von Tetramethylsilan. In „set 1“ wurden die Bindungslängen fälschlich mit 1 a. u./1 Å skaliert.

und die Abhängigkeit der Werte von diesem bestimmen. Aus den Werten für diese endliche Diskretisierung wollen wir auf den Konvergenzwert mittels Extrapolation schließen. Da eine solche Extrapolation für  $\sqrt{E_{cut}} \rightarrow \infty$  schwer zu bestimmen ist, wird stattdessen Konvergenz für  $1/\sqrt{E_{cut}} \rightarrow 0$  betrachtet. Dieser Term wird im Folgenden mit „Diskretisierungsparameter“ bezeichnet und wir verwenden ihn ohne Angabe einer Einheit in den Diagrammen.

Da anhand des gewählten Diskretisierungsparameters in den folgenden Diagrammen weder die Abschneideenergien noch die Knotenanzahl pro Achse erkennbar sind, wollen wir sie kurz in Tabelle 4 zusammenfassen. Wir wählten dabei eine Kantenlänge der Zelle von 20 a. u.. Diese Wahl werden wir erst später rechtfertigen können.

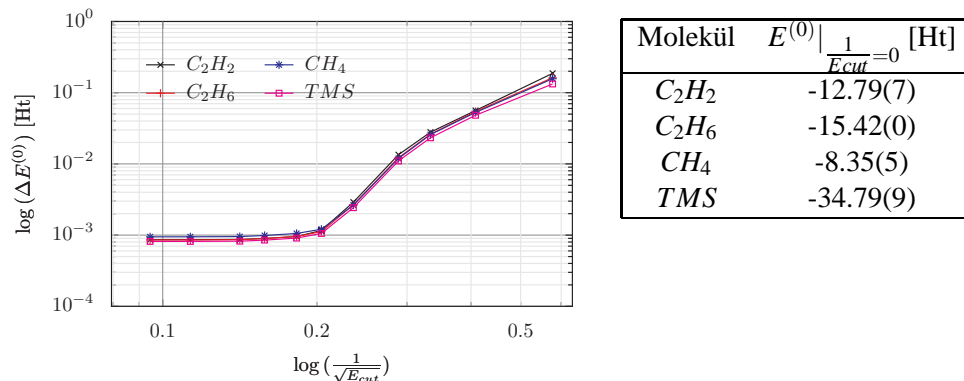
$E_{cut}$ [Ht]	3	6	9	12	18	24
$1/\sqrt{E_{cut}}$	0.58	0.41	0.33	0.29	0.24	0.20
Knotenzahl X-Achse	32	48	64	64	80	96
Knotenzahl Y-Achse	32	48	64	64	80	96
Knotenzahl Z-Achse	32	64	64	64	96	96
Anzahl Ebener Wellen	2640	5631	8934	15367	26451	38476
$E_{cut}$ [Ht]	30	40	50	78	112	
$1/\sqrt{E_{cut}}$	0.18	0.16	0.14	0.11	0.09	
Knotenzahl X-Achse	112	128	128	160	192	
Knotenzahl Y-Achse	112	128	128	160	192	
Knotenzahl Z-Achse	128	128	128	160	192	
Anzahl Ebener Wellen	54031	84043	123921	245842	425980	

**Tabelle 4:** Gewählte Abschneideenergien und sich daraus ergebende Knoten- und Ebene-Wellen-Anzahlen bei einer Kantenlänge der Zelle von 20 a.u.

Da wir das Koordinatengitter im Rahmen dieses Validierungsabschnitts stets unter vier Prozessen aufteilen, die Wellenfunktion jedoch nicht, ergibt sich aufgrund der

Teilbarkeiten im Rahmen der parallelen FFT nur unter bestimmten Abschneideenergien eine homogene Unterteilung in allen drei Achsen.

Die ungestörte Gesamtenergie (95) ist in Abbildung 14 gegen diesen Diskretisierungsparameter dargestellt. Als Fehler  $\Delta E^{(0)}$  wurde der Abstand der Gesamtenergie  $E^{(0)}$  gegen den extrapolierten Wert  $E^{(0)}|_{\frac{1}{E_{cut}}=0}$  bei einer bestimmten Abschneideenergie  $E_{cut}$  genommen. Den extrapolierten Wert erhielten wir dabei aus einem kubischen Splinefit, ausgewertet an der Stelle 0. Dieser verwendet also nur die letzten drei Werte, was wir aufgrund der Asymptotik für sinnvoll halten. Die extrapolierten Werte werden in der Tabelle neben der Abbildung dargestellt. Es ist dabei zu beachten, dass aufgrund der Pseudopotentialnäherung die Gesamtenergie nur relative Aussagekraft besitzt. Wie

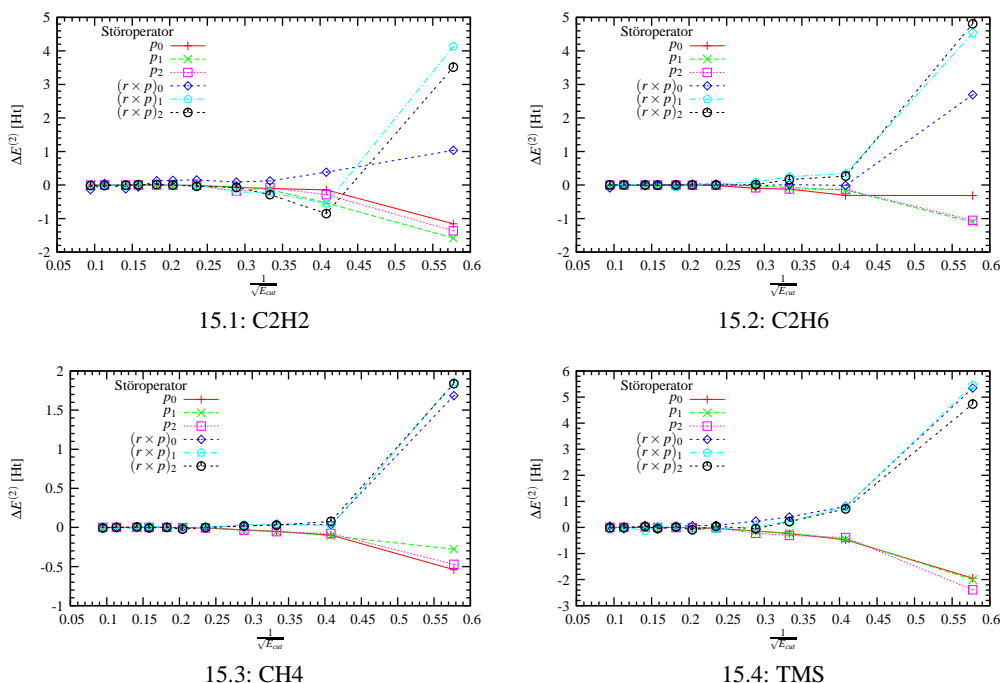


**Abbildung 14:** Links: Gesamtenergie  $E^{(0)}$  gegen Diskretisierungsparameter  $1/\sqrt{E_{cut}}$ , doppelt logarithmisch. Rechts: Absolute, extrapolierte  $E^{(0)}|_{\frac{1}{E_{cut}}=0}$ . Die eingeklammerte Stelle gibt die Unsicherheit an, deren Größe wir dem Plot mit  $10^{-3}$  entnehmen.

wir sehen, haben alle Koordinatensätze die gleiche Fehlerordnung von  $10^{-3}$  ab 50 Ht. Wir betrachten sie also als alle von annähernd gleicher Qualität hinsichtlich der im Paragraphen „Koordinatenabhängigkeit“ gemachten Bemerkungen.

Ein Vergleich der Konvergenz der Werte der gestörten Energiefunktionale  $E^{(2)}$  nach den sechs Störoperatoranteilen (137) findet sich in Abbildung 15 (15.1 bis 15.4 auf der nächsten Seite) auf Seite 109. Wir haben hier auf eine gesonderte Angabe der extrapolierten Werte und somit auch auf einen Fit verzichtet, da die Werte keinerlei gesonderte Bedeutung haben, sondern einzig deren Konvergenz interessant ist. Außerdem erfolgt die Darstellung nicht mehr logarithmisch, da der Fehler durch leichtes Schwanken der Werte das Vorzeichen wechselt. Generell erwarten wir eine schlechtere Konvergenz als bei den ungestörten Zuständen, da die gestörten direkt von deren Güte abhängen. Sollten Schwankungen auftreten, so muss aber gefordert werden, dass die Einhüllende eine abklingende Form hat.

Allgemein ist ein Schwanken in den  $r \times p$ -Komponenten zu bemerken, die  $p$ -Komponenten verhalten sich stabil. Dies ist jedoch aufgrund der Einfachheit des Störoperators  $p$  im reziproken Raum auch nicht anders zu erwarten. Der  $r \times p$ -Operator hingegen hängt vom realen Ort ab und seine Anwendung muss deswegen innerhalb zweier aufeinander folgender Fouriertransformationen geschehen. Hier können Fehler



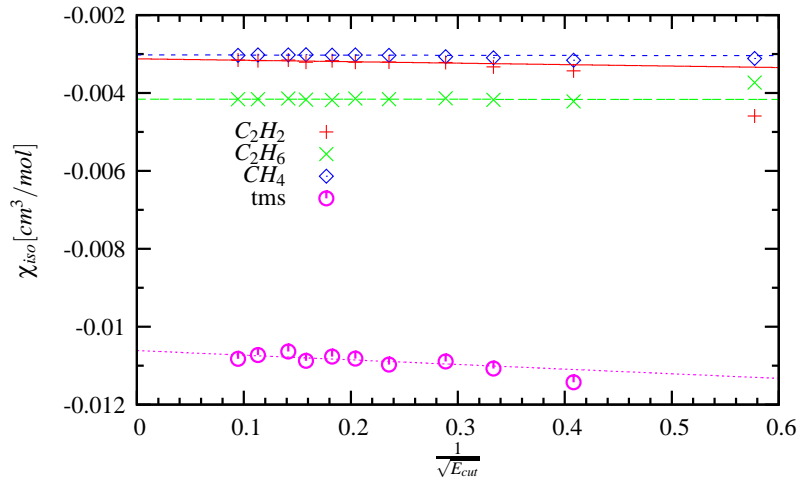
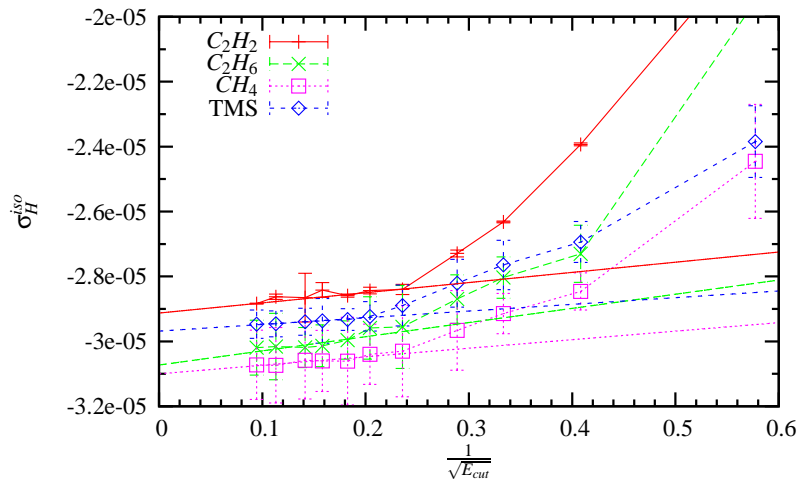
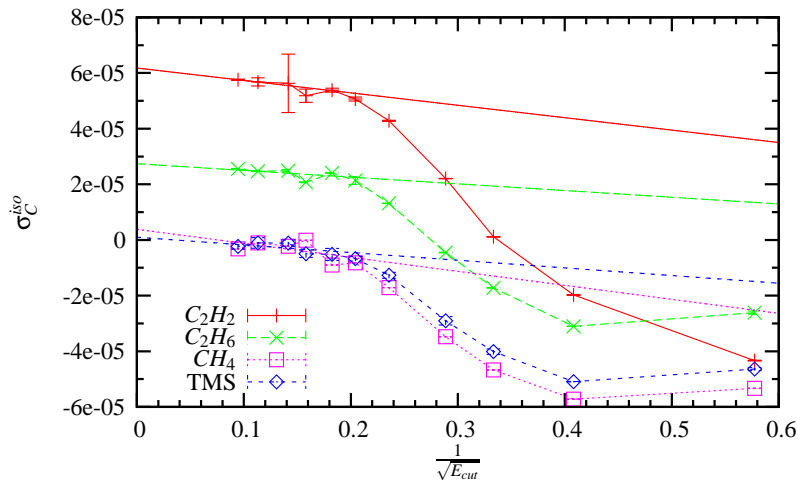
**Abbildung 15:** Konvergenz der gestörten Energiefunktionale  $\mathcal{E}^{(2)}$  für jedes der Kohlenwasserstoffe gegen Diskretisierung  $1/\sqrt{E_{cut}}$ .

aufgrund des diskreten Gitters auftreten und sich verstärken. Wir erwarten zwar eine leicht abklingende Tendenz, erwarten ähnliche Schwankungen aber auch in den resultierenden Werte der Suszeptibilität und des Abschirmtensors. Es gilt jedoch auch, dass die Minimierung des gestörten Energiefunktionals nur ein Maß für den verbleibenden Fehler in der Minimierung der einzelnen gestörten Wellenfunktionen ist. Für die Konvergenz der Endwerte ist nicht die der Gesamtenergie, sondern die jeder einzelnen Wellenfunktion entscheidend.

In der folgenden Abbildung 16.1 auf der nächsten Seite finden wir nun einen Vergleich der ermittelten, ungeeichten isotropischen Suszeptibilitäten der ausgewählten Kohlenwasserstoffe. Hierzu wurde aus den Diagonalkomponenten der gefundenen Suszeptibilitätstensenoren (149) der isotropische Wert  $\chi^{iso}$  nach Tabelle 3 auf Seite 94 bestimmt und für alle Kohlenwasserstoffe gegen den Diskretisierungsparameter aufgetragen. Deren Konvergenz hängt als drittes Glied in einer Kette von der Güte der ungestörten und der sechs gestörten Wellenfunktionen gemeinsam ab, die allesamt in die Stromdichte (136) Eingang finden. Die schlechteste Komponente bestimmt also das Bild. Dennoch erscheinen die Werte erstaunlich stabil, auch wenn das Schwanken aus der Minimierung des Funktionals an  $\chi^{iso}$  weitergegeben wurde.

Hier wurden einfache Geraden für den Fit benutzt. Da die Werte ab 18 Ht nur noch lineare Konvergenz zeigen, haben wir nur Werte größerer Energie in den Fit einbezogen. Wir protokollieren die gefundenen Werte in Tabelle 5 auf Seite 111. Wir bemerken, dass der Fehler aus dem Fit allgemein im Bereich von 1% liegt.

Abschließend folgt nun die Konvergenz für die gemittelte, ungeeichte isotropische Ab-

16.1: Magnetische Suszeptibilität  $\chi^{iso}$ 16.2: gemittelter Wasserstoffabschirmtensor  $\sigma_H^{iso}$ 16.3: gemittelter Kohlenstoffabschirmtensor  $\sigma_C^{iso}$ Abbildung 16: Endresultate gegen Diskretisierungsparameter  $1/\sqrt{E_{cut}}$ .

Molekül	$\chi^{iso} _{\frac{1}{E_{cut}}=0} [10^{-3}]$	$\sigma_H^{iso} _{\frac{1}{E_{cut}}=0} [10^{-6}]$	$\sigma_C^{iso} _{\frac{1}{E_{cut}}=0} [10^{-6}]$
$C_2H_2$	$-3.12 \pm 0.02$	$-29.13 \pm 0.06$	$61.8 \pm 0.6$
$C_2H_6$	$-4.15 \pm 0.02$	$-30.7 \pm 0.3$	$27 \pm 3$
$CH_4$	$-3.022 \pm 0.09$	$-31 \pm 0.1$	$3.8 \pm 7$
$TMS$	$-10.6 \pm 0.1$	$-29.68 \pm 0.04$	$1 \pm 3$

**Tabelle 5:** Absolute, extrapolierte, ungeeichte Werte der magnetischen Suszeptibilität  $\chi^{iso}|_{\frac{1}{E_{cut}}=0}$ , des Wasserstoff-  $\sigma_H^{iso}|_{\frac{1}{E_{cut}}=0}$  und des Kohlenstoffabschirmensors  $\sigma_C^{iso}|_{\frac{1}{E_{cut}}=0}$  und Fehler aus den in Abb. 16 eingezeichneten Geradenfits.

schirmung der Wasserstoffatome in Abb. 16.2 und Kohlenstoffatome in Abb. 16.3 auf der vorherigen Seite. Der Übergang zu einer nur noch linearen Konvergenz tritt bei  $\sigma_H$  früher ein, um 24 Ht, bei  $\sigma_C$  ab 30 Ht. Wir haben deswegen nur Werte größer dieser Abschneideenergie in den Fit einbezogen (siehe Tabelle 5) und halten wieder fest, dass der Fehler aus dem Fit allgemein im Bereich von  $10^{-7}$ , zwei Ordnungen unter dem eigentlichen Wert, liegt. Auffällig sind die noch recht großen Fehler bei  $C_2H_6$ ,  $TMS$  und  $CH_4$  für  $\sigma_C^{iso}$ . Dies sind gerade die geometrisch komplexeren Strukturen, die nicht auf eine Gerade eingeschränkt sind. Da die Kohlenstoffatome hier stets zentraler im Molekül als die Wasserstoffatome liegen, wäre hier vermutlich eine Strukturoptimierung notwendig, um die verschiedene Bindungslängen ins Minimum der Pseudopotentiale zu bringen.

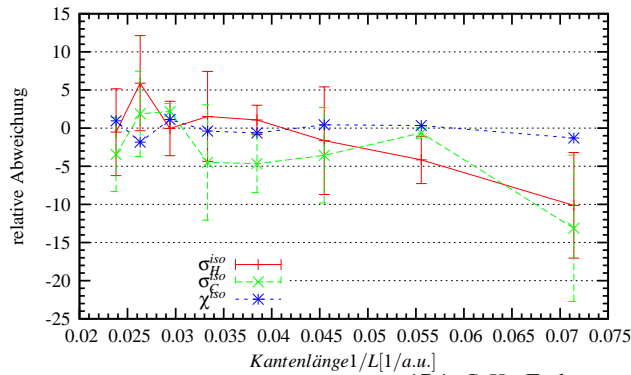
Abschließend stellen wir fest, dass sich die Werte für  $\chi^{iso}$ ,  $\sigma_H^{iso}$  und  $\sigma_C^{iso}$  ähnlich stabil verhalten wie die Energien selbst. Die relativen Konvergenzfehler liegen bei ein bis fünf Prozent. Allgemein sind im Verlauf der Konvergenz des Abschirmensors qualitativ drei Phasen erkennbar, deren Ursachen wir wie folgt vermuten:

1. In der Anfangsphase reicht die Zahl der Ebenen Wellen nicht aus, um überhaupt die Stromdichtestruktur im Einzelnen sinnvoll wiederzugeben. Eine Konvergenz ist fast noch gar nicht zu erkennen. Dies ist insbesondere an den geometrisch schwierigeren Formen  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  und  $Si(CH_3)_4$  zu erkennen. Hier tritt die Konvergenz erst später aus dem Plateau heraus.
2. In der mittleren Phase geht die Konvergenz fast exponentiell wie es für eine Approximation mit Ebenen Wellen zu erwarten ist.
3. Sie geht dann allerdings über in die letzte Phase, wo die Konvergenz nur noch linear verläuft. Hier treffen wir auf das Problem der Approximation der Singularität in Kernnähe in der Abschirmtensorformel (146), welche die Ebenen Wellen nur denkbar schlecht darstellen können, weswegen die Konvergenz nicht mehr exponentiell, sondern nur noch algebraisch verläuft. Daher rechtfertigt sich der rein lineare Fit.

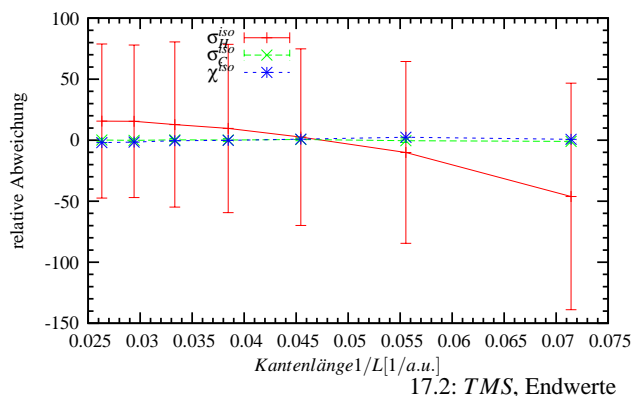
Hier könnte jedoch eine genauere, analytische Untersuchung der Konvergenz interessant sein.

**Konvergenz für  $L \rightarrow \infty$ :** Auch wenn wir in diesem Abschnitt die Moleküle isoliert betrachten wollen, so wird weiterhin mit periodischen Randbedingungen und dadurch

entstehenden Spiegelmolekülen gerechnet. Zusätzlich werden die Wannier-Orbitale in virtuelle Zellen eingesperrt, deren Rand ein endliches Abschneidekriterium für den exponentiellen Abfall darstellt. Durch diesen endlichen Abstand entsteht ein Randfehler. Wir wollen den reziproken Wert der Kantenlänge  $L$  der periodischen Zelle analog zum vorherigen Paragraphen gegen null gehen lassen und untersuchen, ob und ab welcher Zellgröße dieser Randfehler ausreichend klein geworden ist. Diese dabei gefundene Kantenlänge  $L$  wird die vorherige Wahl im Rahmen der Betrachtungen zur Konvergenz des Diskretisierungsparameters rechtfertigen, da die gewählten organischen Moleküle allesamt ähnlich große Ausdehnungen haben. Dabei halten wir die Abschneideenergie bei  $E_{cut} = 50 \text{ Ht}$  fixiert.



Wert	$\Delta_{E_{cut}}$	$\Delta_L$
$\chi^{iso}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$
$\sigma_H^{iso}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$
$\sigma_C^{iso}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$

17.1:  $C_2H_2$ , Endwerte

Wert	$\Delta_{E_{cut}}$	$\Delta_L$
$\chi^{iso}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$\sigma_H^{iso}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
$\sigma_C^{iso}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$

17.2: TMS, Endwerte

**Abbildung 17:** Konvergenz des Randfehlers in den Endwerten mit der reziproken Kantenlänge  $1/L$ , aufgefasst als Standardabweichung zum ermittelten Mittelwert. Diese Abweichung wurde jeweils in Relation zum Konvergenzfehler der Diskretisierung gesetzt.

Da uns hier nur der Fehler interessiert, wollen wir einen Vergleich der Konvergenz des Randfehlers und des Konvergenzfehlers für den Diskretisierungsparameter ziehen. Im Nachhinein rechtfertigen wir jetzt die Wahl von 20 a.u. als Kantenlänge, die wir in obigem Paragraphen verwenden, da ab diesem Wert der Randfehler nur noch im Prozentbereich liegt. Ein Verdopplung der Kantenlänge, entsprechend einer Veracht-fachung des Rechenaufwands, bringt nur eine relative Annäherung an den wahren Wert um ca. 1%. Die Werte davor hingegen weisen noch eine recht große Konvergenzlücke auf. Deswegen sehen wir unsere Wahl als richtig an und beziehen nur Werte größer 20 a.u. in den folgenden Fit einer einfachen Konstanten.



Da wir nun annehmen, dass der Randfehler ab 20 a.u. konvergiert ist, betrachten wir die Diskrepanzen als Ausreisser im Rahmen einer Normalverteilung und bestimmen wieder Schwerpunkt und Standardabweichung. Die Kurven in den Diagrammen der Endwerte gegen die reziproke Kantenlänge für  $C_2H_2$  (Abb. 17.1) und  $TMS$  (Abb. 17.2) wurden in diesen Schwerpunkt versetzt und so skaliert, dass sie in Relation zum Fehler aus der im letzten Abschnitt betrachteten Konvergenz gegen den Diskretisierungsparameter stehen. Diese halten wir beide in Tabellen neben den Abbildungen fest.

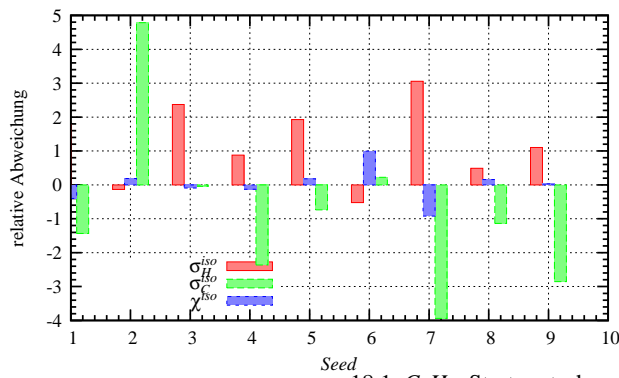
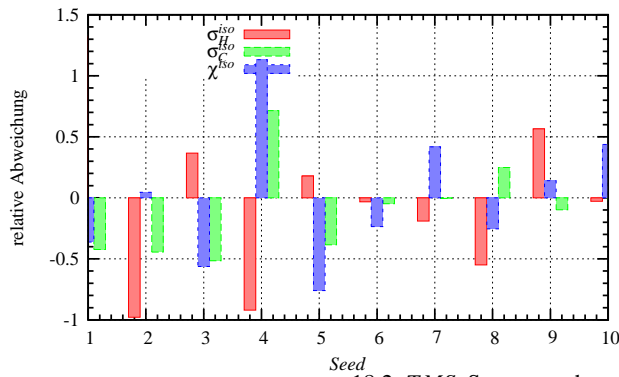
Allgemein sind die Fehler kleiner als die des Diskretisierungsparameters. An  $\sigma_H^{iso}$  von  $TMS$  sehen wir den konvergenten Verlauf des Randfehlers. Da die Wasserstoffatome die am weitesten außen liegenden Atome in  $TMS$  sind, sind sie Nachbaratomen in Spiegelzellen gleichzeitig am nächsten. Sie spüren also als erstes den Einfluss der Orbitale in den Nachbarzellen, obwohl wir das Molekül jeweils als isoliert betrachten wollen. Je größer wie die Zelle machen, desto größer wird auch der Abstand zwischen diesen und desto geringer dieser Randfehler. Die großen Fehlerbalken für  $\sigma_H^{iso}$  ergeben sich, weil  $TMS$  relativ zu den Wasserstoffatomen nicht symmetrisch ist. Hier gibt es drei verschiedene Positionen, entsprechend drei verschiedenen Werten für jedes der Wasserstoffatome in den  $(CH_3)$ -Liganden. Die Mittelung ist also insofern unsinnig, da es die geforderte Symmetrie nicht gibt, und dennoch sinnvoll, weil es sich gemittelt über diese drei Wasserstoffatome wieder symmetrisch verhält. Es ist zu erkennen, dass die Fehlerbalken für größeres Volumen kürzer werden. Der Fehler von  $\sigma_H^{iso}$  ist größer als der im Rahmen der Konvergenz mit dem Diskretisierungsparameter bestimmte Fehler, aber liegt im Bereich der anderen Moleküle, die hier nicht untersucht wurden. Wir betrachten deswegen 20 a.u. weiterhin als sinnvolle Kantenlänge der Einheitszelle.

**Verschiedene Startwerte:** Zur Validierung der Gradientenberechnung wollen wir die Resultate für verschiedene Startwerte des Zufallsgenerators, „Seeds“, betrachten, um abschließend feststellen zu können, dass die Minimierung startwertunabhängig ist. Wir wollen aufgrund der vorherigen Resultate wieder einerseits  $C_2H_2$ , welches sehr kleine Fehler aufweist, und andererseits  $TMS$ , welches zu den geometrisch komplexeren Strukturen gehört und für die Eichung entscheidend ist, für diesen Test verwenden.

In diesem Fall erwarten wir keine Konvergenz, sondern uns interessiert die Streuung der Ergebnisse — hier nur von  $\chi^{iso}$ ,  $\sigma_C^{iso}$  und  $\sigma_H^{iso}$  — besonders im Vergleich zum Fehler aus der Konvergenz mit dem Diskretisierungsparameter. In Abbildung 18.1 und 18.2 auf der nächsten Seite sind für verschiedene Startwerte die Abweichungen von den drei Endwerten bei festem  $E_{cut} = 24 \text{ Ht}$  und Kantenlänge  $L = 20 \text{ a.u.}$  dargestellt. Für eine Normalverteilung sollten 68% der Werte um 1 liegen, der Rest außerhalb. Wir geben Fehler aus der vorherigen Konvergenzbetrachtung  $\Delta_{E_{cut}}$ , mit dem wir vergleichen, und den Fehler aus der Fitgeraden  $\Delta_{seed}$  jeweils in der Tabelle neben den Abbildungen an. Wir befinden den auf diese Weise bestimmten Fehler in den Tabellen besonders für  $C_2H_2$  als etwas zu klein, wie an den Graphen ersichtlich ist. Die Ordnung wird jedoch richtig wiedergegeben. Sie liegt im Rahmen des Konvergenzfehlers  $\Delta_{E_{cut}}$ . Dieser entspricht also dem allgemeinen Fehler des numerischen Verfahrens.

### 4.1.3 Fehlerabschätzung

Wir betrachten nun die drei verschiedenen Fehler:

18.1:  $C_2H_2$ , Startwertschwankung18.2:  $TMS$ , Startwertschwankung

**Abbildung 18:** Links: Schwankung, relativ zum Konvergenzfehler der Diskretisierung, der Magnetischen Suszeptibilität  $\chi^{iso}$ , chemischen Abschirmung  $\sigma_C^{iso}$  und  $\sigma_H^{iso}$  gegen Startwert der Zufallsgenerators. Rechts: Tabellierte Werte aus den Konstantenfits, welche die Standardabweichung vom ermittelten Schwerpunkt der Streuung wiedergeben.

1. Konvergenzfehler  $\Delta E_{cut}$ ,
2. Randfehler  $\Delta_L$ ,
3. Startwertschwankung  $\Delta_{seed}$ .

Aus diesen ermittelten Schwankungen wollen wir nun einen Gesamtfehler für die drei Endwerte festlegen. Da eine exakte Berechnung mittels Gaußscher-Fehlerfortpflanzung nicht möglich ist, wollen wir eine Abschätzung geben. Die Startwertschwankung ist bereits im Konvergenzfehler enthalten, da die verschiedenen Abschneideenergien eine unterschiedliche Anzahl an Gitterpunkten bewirken, die bei gleichem Startwert des Zufallsgenerators in unterschiedlichen Anfangswerten resultieren. Der Fehler aus dem endlichen Volumen muss jedoch gesondert berücksichtigt werden. In Tabelle 6 auf der nächsten Seite ist diese Abschätzung zusammengefasst. Wir nehmen jeweils die größten relativen Fehler<sup>53</sup> über die betrachteten Kohlenwasserstoffe und summieren die Fehler aus den verschiedenen Diskretisierungen. Diese betrachten wir als den resultierenden Gesamtfehler des numerischen Verfahrens.

<sup>53</sup>Aufgrund der Unsinnigkeit des relativen Fehlers bei  $\sigma_C^{iso}$  geben wir einen geschätzten relativen Fehler an.

	$\chi^{iso}$	$\sigma_H^{iso}$	$\sigma_C^{iso}$
$\Delta_{E_{cut}}$	0.03	0.01	0.1
$\Delta_L$	0.01	0.005	0.01
Gesamtfehler	0.04	0.02	0.1

**Tabelle 6:** Abschätzung des relativen Gesamtfehlers auf Basis der ermittelten Standardabweichungen hinsichtlich der Konvergenz der verschiedenen Diskretisierungsparameter.

#### 4.1.4 Numerische Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Abschließend wollen wir nun die Rohdaten anhand von Tetramethylsilan bzw. Wasserstoff eichen und die Werte mit experimentellen Daten einerseits und numerisch berechneten Werten anderer Gruppen andererseits vergleichen.

Zur Eichung der magnetischen Suszeptibilität verwenden wir den Wert von Wasserstoff, weil sich diese aus einer Integration über das Zellvolumen bestimmt und das Wasserstoffmolekül die einfachste Konfiguration, für die außerdem genaue experimentelle Werte vorliegen. Dazu bestimmen wir analog den extrapolierten Wert für  $1/\sqrt{E_{cut}} \rightarrow 0$  aus einem Geradenfit. Wir erhalten als Schnittpunkt mit der Achse:  $(-6.239 \pm 0.005) \cdot 10^{-4}$ . Die Suszeptibilität von  $H_2$  nach [113] beträgt im gasförmigen Zustand  $-1.98 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ , entsprechend  $-3.96 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Wir erhalten einen Eichfaktor von:  $157.56 \pm 0.13 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Die mit diesem Faktor skalierten Werte der Kohlenwasserstoffe in der Einheit  $-10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  finden sich in Tabelle 7 auf der nächsten Seite, zusammen mit den Daten anderer Gruppen und experimentellen Werten aus [113]. In der letzten Zeile geben wir den jeweiligen Fehler der Methode an, insofern die einzelnen Gruppen diesen angeben.

Zur Eichung der Abschirmtensoren wird die Skala von [91] benutzt, welche die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung von *TMS* mit 188.1 ppm angeben. Aufgrund der Pseudopotentialmethode fehlen die Kernelektronen in der Berechnung der Stromdichte. Diese tragen jedoch, gerade weil sie stark um den Kern lokalisiert sind, sehr wohl zur Stromdichte bei. In Falle von Kohlenstoffatomen und da die Kernelektronenwellenfunktion von Bindungen relativ unbeeinflusst bleibt, ist es jedoch möglich dies durch eine additive Konstante zu korrigieren. Diese hängt jedoch von der Art des Pseudopotentials und dem Element ab. Anstatt die Konstante anzugeben, werden wir alle Werte  $\sigma_C^{iso}$  so verschieben, dass der Wert für *TMS* auf den obigen experimentell bestimmten Wert fällt. Die Ergebnisse sind in der Einheit *ppm* in Tabelle 9 auf Seite 117 festgehalten. Aufgrund der fehlenden Kernelektronen bei Wasserstoff muss  $\sigma_H^{iso}$  nicht geeicht werden. Wir finden hier direkt die Rohdaten mit der Einheit *ppm* in Tabelle 8 auf der nächsten Seite wieder.

Die einzelnen theoretischen Gruppen verwenden jeweils unterschiedliche Methoden. Die drei Hauptgesichtspunkte sind das Modell (Hartree-Fock oder Dichtefunktionaltheorie), die Basis (Ebene Wellen, Gauß- oder Slater-Orbitale) und die verwendete Eichung. Schindler und Kutzelnigg [83, 114] lösen die gekoppelten Hartree-Fock-Gleichungen und benutzen die IGLO-Eichung. Höller und Lischka [115] benutzen ebenfalls Hartree-Fock, aber in der GIAO-Eichung. Keith und Bader [88] schließlich verwenden die CSGT-Methode. Sie bauen alle auf der Methode von Ditchfield et al [84] auf, die GAUSSIAN benutzen. Hansen und Bouman [116] nutzen hingegen eine eichfreie Darstellung im Rahmen der Random Phase Approximation. Mau-

ri et al [117] verwenden DFT-LDA, ebenfalls mit Ebenen-Wellen-Basis. Sebastiani [68] schließlich verwendet CPMD mit PBE-GGA und Ebenen Wellen in der CSGT-Eichung. Die letzten beiden Methoden sind also mit der von uns gewählten vergleichbar, die Vergleiche mit den Hartree-Fock-Methoden sollen den Unterschied zu einem anderen Ansatz aufzeigen.

Molekül	exp. [113]	[68] <sup>a</sup>	[88] <sup>b</sup>	[83, 114] <sup>c</sup>	[115] <sup>d</sup>	vorliegende Arbeit
$C_2H_2$	20.8	21.7	24.0	23.3	24.3	$19.8 \pm 0.1$
$C_2H_6$	26.8	27.2	29.0	35.7	32.9	$26.3 \pm 0.1$
$CH_4$	17.4	17.2	18.0	20.8	19.3	$19.18 \pm 0.6$
$TMS$	74.8	---	---	95.2	---	$67.3 \pm 0.6$
Fehler			$\pm 1$	—	$\pm 1$	$\pm 1$

<sup>a</sup>Die Daten mussten mangels Tabelle den Diagrammen entnommen werden. Wir nehmen  $\Delta j = 0$ , da dies unseren Rechnung entspricht.

<sup>b</sup>für  $d\{r\}$  wird die Formel (17) (CSDGT) verwendet, Basissatz S

<sup>c</sup>Wir vergleichen mit „IGLO DZ“ bzw. „Basis II“.

<sup>d</sup> $10s6p$  und  $6s$  Basis für C, Wert aus Komponenten gemittelt

**Tabelle 7:** Magnetische Suszeptibilität in  $-10^{-6}cm^3/mol$  einiger einfacher Kohlenwasserstoffe. In der ersten Spalten finden sich die experimentellen Daten, anschließend folgen die numerischen Resultate.

Molekül	exp.	[68]	[117]	[83, 114] <sup>a</sup>	[115]	vorliegende Arbeit
$C_2H_2$	(29.3) [118]	29.6	28.6	26.6	29.9	$29.1 \pm 0.06$
$C_2H_6$	(29.9) [119]	30.4	29.7	30.5	30.6	$30.7 \pm 0.3$
$CH_4$	(30,6) [120]	30.9	30.7	—	31.4	$31.0 \pm 0.1$
$TMS$	(30.8) [119]	---	---	30.9	---	$29.7 \pm 0.04$
Fehler	$\pm 2$	$\pm 2$	$\pm 0.1$	—	$\pm 1$	$\pm 1$

<sup>a</sup>„IGLO DZ“, Verwendet  $CH_4$  zur Eichung.

**Tabelle 8:** Negative  $^1H$  NMR chemische Verschiebung in  $ppm$ . In der ersten Spalten finden sich die experimentellen Daten, anschließend folgen die numerischen Resultate.

Der Vergleich zeigt, dass unsere Ergebnisse im Rahmen der anderen Methoden liegen. Der absolute Fehler in der Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität liegt bei 1 ppm (TMS betrachten wir aufgrund des Siliziumatoms als Ausreisser), der Wasserstoffabschirmung ebenfalls bei 1 ppm und der Kohlenstoffabschirmung bei 10 ppm gegenüber experimentellen Werten. Zu erkennen ist, dass die Werte der Kohlenstoffabschirmung noch größere Ungenauigkeiten, auch bei Sebastiani, gegenüber den zum Vergleich herangezogenen Hartree-Fock-Ergebnissen aufweisen. Dies liegt einerseits an dem weggelassenen Stromdichteterm  $\Delta j_k$  (siehe Abschnitt 2.3.4, Abschnitt „Stromberechnung“) als auch an der Pseudopotentialmethode. Eine einfache additive Konstante vermag die komplexeren Strukturen der Kernelektronen nur näherungsweise zu parametrisieren. Die Suszeptibilität und die Wasserstoffabschirmung werden von unseren Rechnungen jedoch sehr gut wiedergegeben.

Mit einigen wenigen Molekülen hatten wir Schwierigkeiten hinsichtlich des resultierenden  $\sigma_C^{iso}$ , nämlich Benzol  $C_6H_6$  und Ethin  $C_2H_4$ . Beide haben eine planare Struk-

Molekül	exp. [91]	[68]	[83, 114] <sup>a</sup>	[116](B)	[115]	vorliegende Arbeit
CH <sub>4</sub>	195,1	173	196.2	196	195.8	183 ± 7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	180,9	160	185.2	184	186.2	160 ± 3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	117,2	138	118.7	127	119.1	125.3 ± 0.6
Fehler	±0,1	±2	—	±5	—	±1

<sup>a</sup>„IGLO DZ“, Verwendet CH<sub>4</sub> zur Eichung.

**Tabelle 9:** <sup>13</sup>C NMR chemische Verschiebung in ppm, geeicht an TMS. In der ersten Spalten finden sich die experimentellen Daten, anschließend folgen die numerischen Resultate.

tur und besitzen Doppelbindungen<sup>54</sup>. Wir vermuten hier Probleme mit der Eichvariante  $R_G = r'$  der verwendeten CSGT-Methode. Die CSDGT<sup>55</sup> liefert nach Keith und Bader[88] für  $\sigma_C$  „dramatisch bessere“ Werte. Aus Zeitmangel war eine Implementierung und Auswertung jedoch nicht mehr möglich. Das Zusammenlegen von Wannierzentren  $d_k = d_l \forall k, l$  – wie Sebastiani es für  $\pi$ -Orbitale vorschlägt, wodurch  $\Delta j_k = 0$  folgt – liefert bei unseren Rechnungen nur unsinnige Stromdichten, bei denen die individuelle Stromflussstruktur der Atome völlig verloren geht. Diese Schwierigkeiten sind insofern noch rätselhaft, da die qualitative Stromdichte mit individuellen Wannierzentren  $d_k$  mit der aus anderen Berechnungen [88, 121] übereinstimmt, wie wir im nächsten Abschnitt noch näher erläutern werden. Da nur die Kohlenstoffabschirmung abwich, vermuten wir den Unterschied einerseits in der Art des Pseudopotentials. Sebastiani verwendet hier einen sehr geschickt parametrisierten Typ [122]. Die von uns gewählte Kleinman-Bylander-Form ist gerade im Realraum nicht optimal. Andererseits ist nicht gesichert, ob innerhalb der numerischen Bestimmung die analytische gesicherte Translationsinvarianz (140) korrekt ist. Schließlich ergeben sich die Probleme der gesamten Eichung erst beim Übergang von der Analytik zu numerischen Lösungen. Dass die verschiedenen Eichungen aber durchaus sehr unterschiedliche Stromdichten und somit auch Werte produzieren, werden wir ebenfalls noch im nächsten Abschnitt ausführen.

#### 4.1.5 Stromdichten

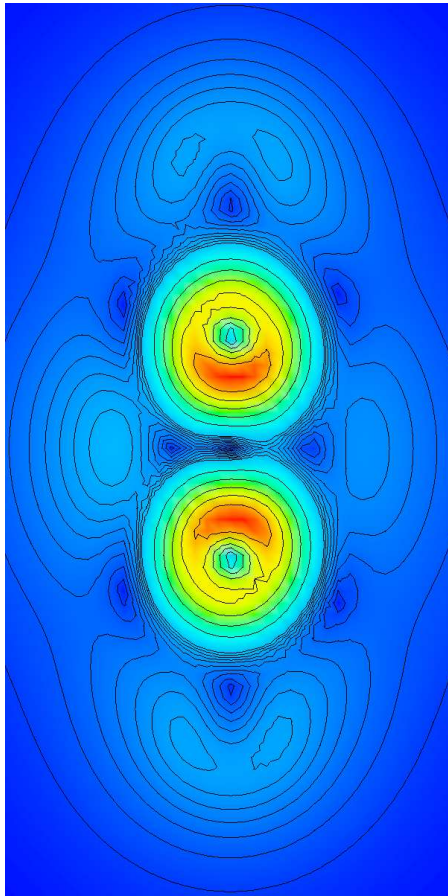
Die CSGT-Eichung bietet im Gegensatz zu anderen Eichmethoden den Vorteil annähernd exakter Berechnung der Stromdichte innerhalb der betrachteten Zelle. Wir wollen in diesem Abschnitt die Stromdichten darstellen und mit denen von Keith und Bader [88, 121] vergleichen, auf die die CGST-Eichung zurückgeht.

Zunächst betrachten wir Abbildungen 19, 20 und 21. Wir haben jeweils links die Isoflächen der Stromstärke und rechts den Stromfluss als Vektorfeld eingeschränkt auf eine geeignete Schnittebene dargestellt. Hier ist deutlich das unterschiedliche Vorzeichen von  $\sigma_H^{iso}$  und  $\sigma_C^{iso}$  zu sehen, entsprechend dia- und paramagnetischem Fluss, deren umgebende Ströme im Uhrzeiger- bzw. im Gegenuhrzeigersinn drehen und dadurch in

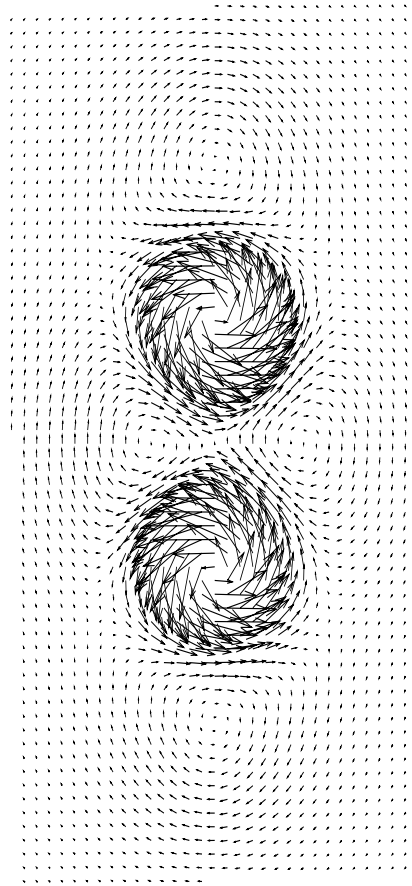
<sup>54</sup>Die Ringstruktur des Benzols im Rahmen der Mesomerie verwandelt sich in der Wannierzentrumbestimmung zu abwechselnd einfachen und doppelten Bindungen.

<sup>55</sup>Continuous Set of Damped Gauge Transformations:  $d\{r\} = r \sum_{\Omega} (r - R_{\Omega}) \exp(-\alpha_{\Omega}(r - R_{\Omega})^4)$  mit  $\alpha_{\Omega} = 2$ ,  $\Omega$  ist der Atomindex.

der gegebenen Feldrichtung ein lokal abgeschwächtes bzw. verstärktes Magnetfeld induzieren.



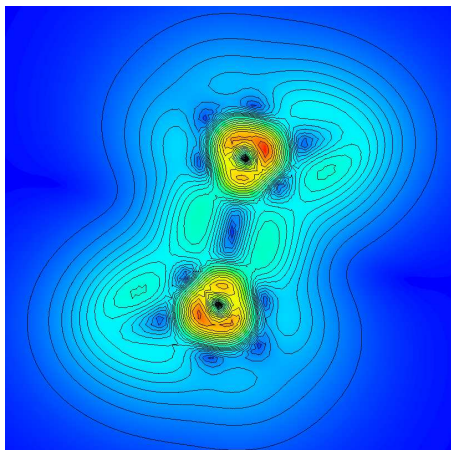
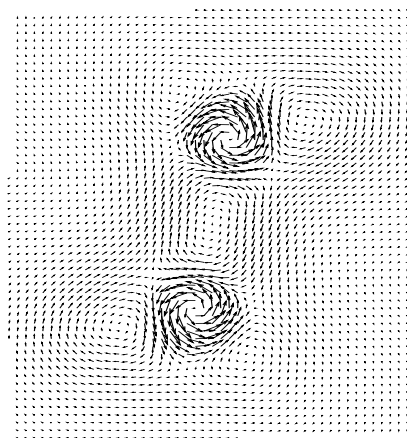
19.1:  $C_2H_2$ , Isofläche



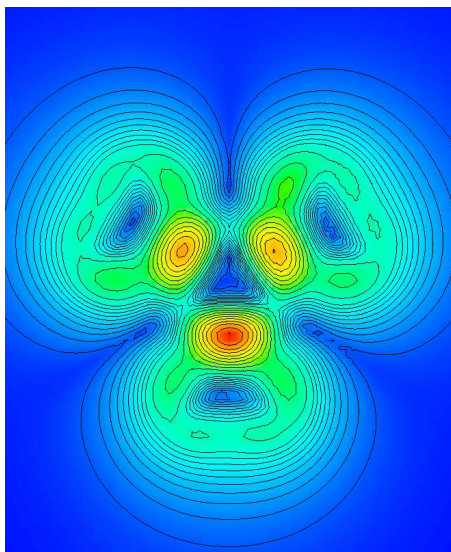
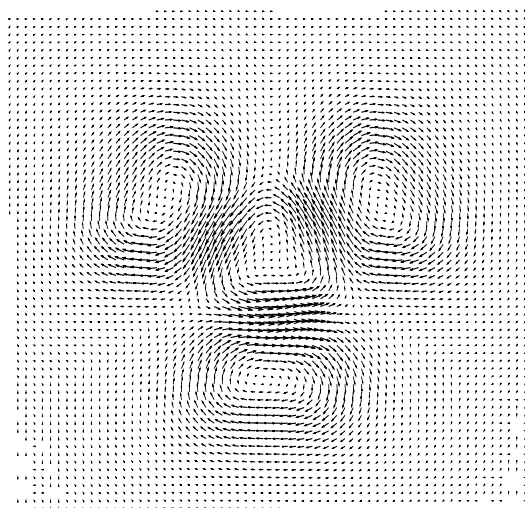
19.2:  $C_2H_2$ , Stromvektorfeld

**Abbildung 19:** Isoflächen (0.01 bis 0.1 in 0.01-Schritten, dann 0.1 bis 0.6 in 0.1-Schritten) der Stromdichte von  $C_2H_2$ , berechnet bei  $E_{cut} = 78 \text{ Ht}$ ,  $a = 20 \text{ a.u.}$ , Maschenweite  $0.125 \text{ a.u.}$  und die Ausdehnung des Plots rechts beträgt  $4 \text{ a.u.}$  in X- und  $8 \text{ a.u.}$  in Y-Richtung. Es liegen hierbei alle Atome in der Schnittebene.

Nach dieser Vorbetrachtung wollen wir die von uns berechneten Isoflächen einiger Moleküle mit Darstellungen von Keith und Bader vergleichen. Dazu haben wir in Abbildung 22, 23 und 24 auf Seite 122 diese jeweils nebeneinander gestellt. Zunächst ist deutlich die übereinstimmende Struktur zu erkennen. In Abbildung 24 haben wir zusätzlich die mit anderen Eichungssprüngen berechneten Varianten des Benzolrings von [88] aufgeführt. In 24.4 ist der Vorläufer zur CSGT-Methode IGAIM zu erkennen, welcher lokal am Ort des betrachteten Kohlenstoffatoms, welches ganz links liegt, übereinstimmende Ergebnisse liefert, jedoch andernorts Abweichungen und Singularitäten. In 24.3 wurde ein einziger Punkt als Eichungssprung gewählt, die Symmetriemitte des Rings. Sie gibt den außerhalb fließenden diamagnetischen und den innerhalb fließenden paramagnetischen Strom korrekt wider, bleibt sonst aber lokal ungenau. Im Gegensatz zur CSGDT-Methode in 24.2, welche global akkurate Ströme berechnet.

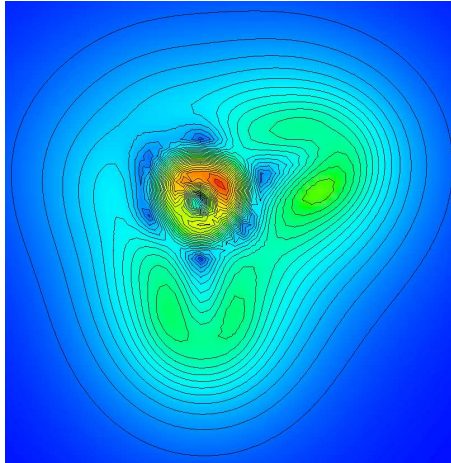
20.1:  $C_2H_6$ , Isofläche20.2:  $C_2H_6$ , Stromvektorfeld

**Abbildung 20:** Isoflächen (0.01 bis 0.1 in 0.01-Schritten, dann 0.1 bis 0.3 in 0.02-Schritten) der Stromdichte von  $C_2H_6$ , berechnet bei  $E_{cut} = 78 \text{ Ht}$ ,  $a = 20 \text{ a.u.}$ , Maschenweite 0.125 a.u. und die Ausdehnung des Plots beträgt 6 a.u. in X- und 7 a.u. in Y-Richtung. Die Schnittebene wurde hier so gelegt, dass die Kohlenstoffatome und zwei der sechs Protonen in ihr liegen.

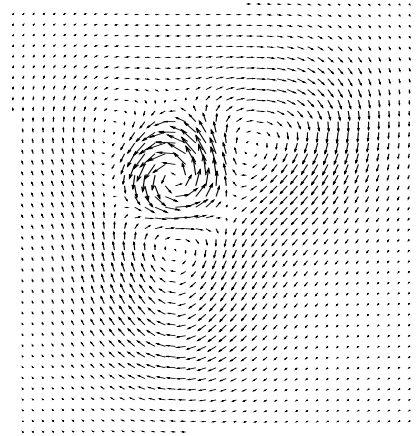
21.1:  $TMS$ , Isofläche21.2:  $TMS$ , Stromvektorfeld

**Abbildung 21:** Isoflächen (0.01 bis 0.1 in 0.01-Schritten, dann 0.1 bis 0.3 in 0.02-Schritten) der Stromdichte von  $TMS$ , berechnet bei  $E_{cut} = 78 \text{ Ht}$ ,  $a = 20 \text{ a.u.}$ , Maschenweite 0.125 a.u. und die Ausdehnung des Plots beträgt 8 a.u. in jede Richtung. Die Schnittebene wurde 0.1 Å unterhalb des Silizumatoms in Richtung der Ebene, welche drei der vier Kohlenstoffatome enthält, verschoben.

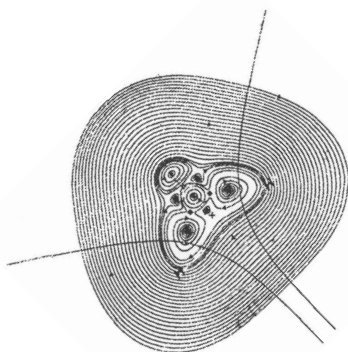
Wir erkennen, dass unsere Berechnung in 24.1 mit denen der CSGDT-Methode global übereinstimmt. Unterschiede ergeben sich vor allem in der Nähe der Kohlenstoffatome, wo der von uns berechnete Strom überproportioniert erscheint. Da wir  $R_g = r'$  verwenden, welches  $d\{r\} = r$  in [88] entspricht und dort als „dramatisch ungenauer“ in Bezug auf den Strom in Kernnähe beschrieben wird, vermuten wir die Ursache darin.



22.1: Isoflächen der berechneten Stromdichte



22.2: Berechnetes Stromvektorfeld



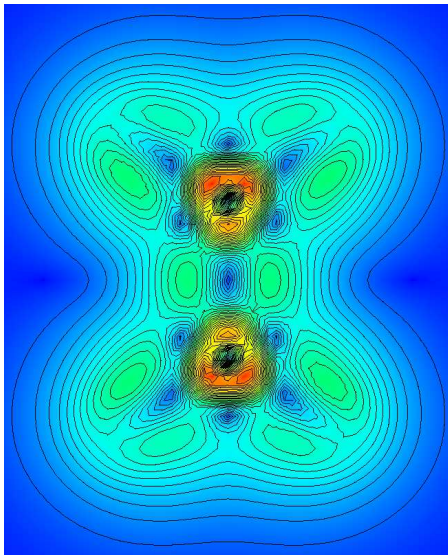
22.3: Stromdichte mit Niveaulinien aus [121]

**Abbildung 22:** Stromdichte von  $CH_4$  in einer Schnittebene mit C Kern und zwei Protonen. Links: Isofläche (0.01 bis 0.2 in 0.01-Schritten) unserer Berechnung bei  $E_{cut} = 78 Ht$ ,  $a = 20$ , a.u.. Rechts: Stromdichtekarte von Keith und Bader.

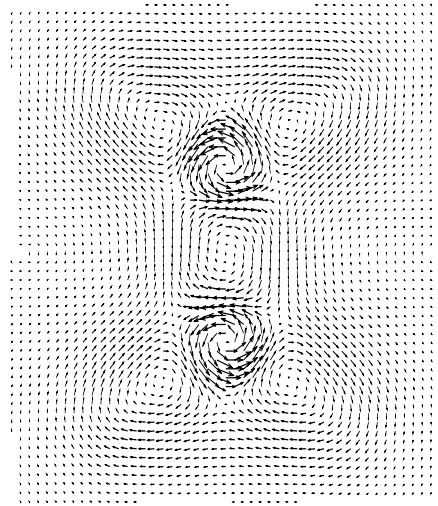
## 4.2 Rechenzeitanalyse

In der Analyse der nötigen Rechenzeiten  $t_{run}$  wollen wir in drei Schritten vorgehen. Als erstes werden wir getrennt die Vor- und Nachteile der beiden Aufteilungsarten — nach den Wellenfunktionen und nach den Gitter- bzw. Basiskoeffizienten — anhand einzelner Programmteile betrachten. Der unterschiedlich benötigte Speicherplatz pro

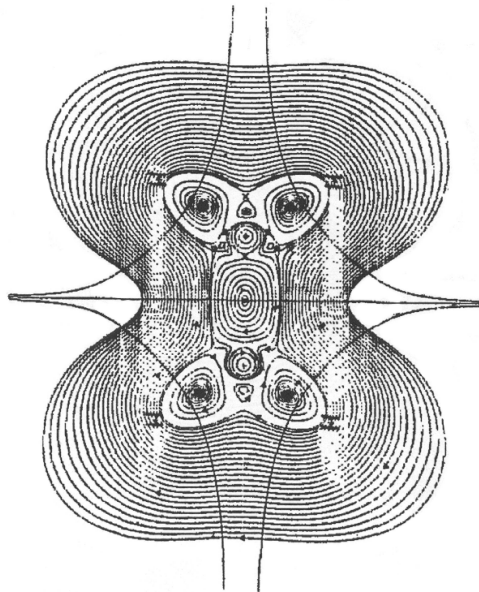




23.1: Isoflächen der berechneten Stromdichte

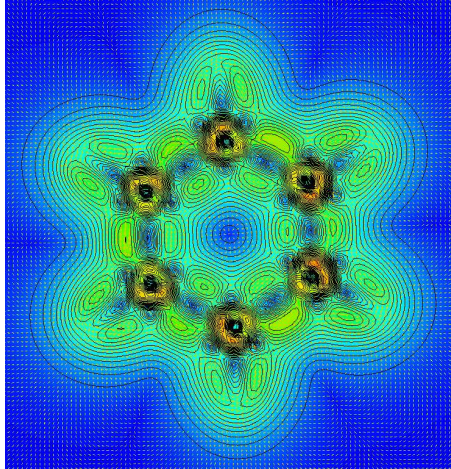


23.2: Berechnetes Stromvektorfeld

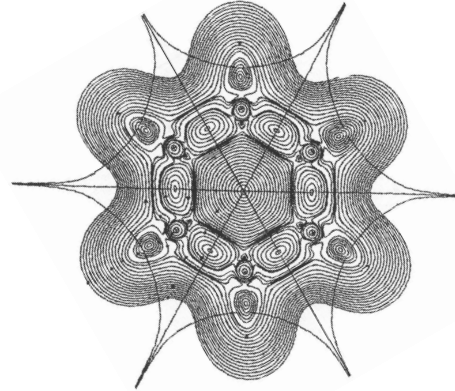


23.3: Stromdichte mit Niveaulinien aus [121]

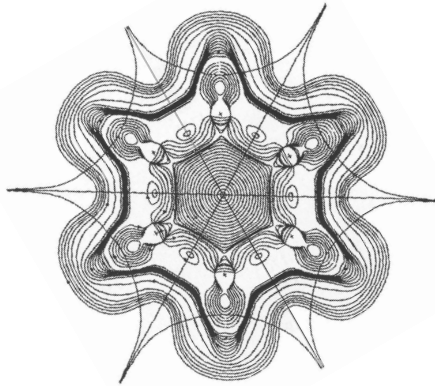
**Abbildung 23:** Stromdichte von  $C_2H_4$  in einer Schnittebene mit beiden C Kernen und allen vier Protonen. Links: Isofläche (0.01 bis 0.2 in 0.01-Schritten) unserer Berechnung bei  $E_{cut} = 78$  Ht,  $a = 20$  a.u.. Rechts: Stromdichtekarte von Keith und Bader.



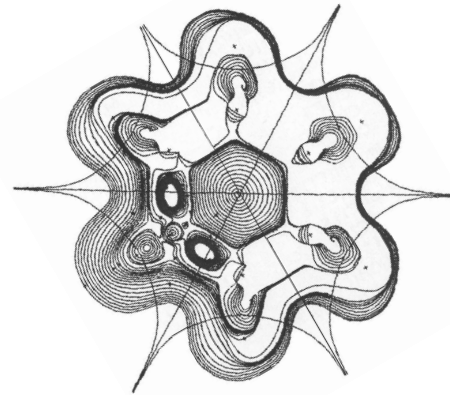
24.1: Isoflächen der berechneten Stromdichte mit unterlegtem Stromvektorfeld



24.2: Stromdichte mit Niveaulinien, CSDGT aus [88]



24.3: Stromdichte mit Niveaulinien, symmetriezentriert aus [88]



24.4: Stromdichte mit Niveaulinien, IGAIM aus [88]

**Abbildung 24:** Stromdichte von  $C_6H_6$  in einer Schnittebene mit allen sechs C Kern und allen sechs Protonen, quer zur Symmetriachse. Links: Isofläche (0.01 bis 0.2 in 0.01-Schritten) unserer Berechnung bei  $E_{cut} = 78$  Ht,  $a = 20$  a.u.. Rechts: Stromdichtekarte von Keith und Bader.

Prozess je nach Aufteilungsart soll uns hierbei nicht interessieren. Wir wollen hierbei qualitativ überprüfen, inwieweit die implementierten Algorithmen effektiv sind. Anschließend soll der (*fixed size*) „speed-up“  $S$  betrachtet werden. Dieser (bei fester Problemgröße  $N$ ) gibt Auskunft, inwieweit sich der Programmablauf durch eine Verdopplung der Prozesszahl beschleunigt. Optimal ist stets ein linearer Zusammenhang und eine Steigung dieser Gerade von 1, welche aber außer bei vollständig parallelisierbaren Problemen<sup>56</sup> nicht erreichbar ist. Eine geringere Steigung weist auf nicht parallelisierbare Programmteile hin, eine nicht nicht-lineare Steigung auf geringere Effektivität durch notwendige Kommunikation und Lastbalance zwischen Prozessen, z. B. im Rahmen einer All-to-All-Kommunikation.

Die Skalierbarkeit des Codes mit der Problemgröße liefert der skalierte „speed-up“  $S_{scale}$ . Hier wird gleichfalls auf einen linearen Zusammenhang gehofft, dass also ein  $N_{PE} \cdot N$  größeres Problem von  $N_{PE}$  Prozesseinheiten immer noch in der gleichen Zeit erledigt werden kann wie ein Problem der Größe  $N$  von einem Prozess. Diesen haben wir aber nicht gesondert betrachtet, da er ähnliche Zusammenhänge wie der Speed-Up liefern sollte.

$$S = \frac{t_{run}(N, 1)}{t_{run}(N, N_{PE})}, \quad (171a)$$

$$S_{scale} = \frac{N_{PE} \cdot t_{run}(N, 1)}{t_{run}(N \cdot N_{PE}, N_{PE})}. \quad (171b)$$

Wir werden in diesem Abschnitt die Durchlaufzeit der Simulation für TMS mit verschiedenen Prozesszahlen betrachten und daraus den Speed-Up nach (171a) gewinnen. Tetramethylsilan hat 16 Valenzorbitale, weswegen wir eins, zwei, vier und acht Prozesse betrachten wollen. Als Abschneideenergie wählen wir 50 Ht, da dies eine durch 16 teilbare Gitterknotenanzahl pro Achse liefert (s. Tabelle 4). Das Gitter und die Basis sind somit gleich groß in jedem berechneten Fall.

Folgende Programmteile werden wir nun einzeln betrachten:

- **Stromdichte:** Innerhalb der Stromdichteberechnungen wird über die einzelnen Wellenfunktionen summiert die Stromdichte (136) pro Gitterpunkt berechnet. Hier wird vor allem die parallele FFT-Routine benutzt, um die Impulsoperatoren anzuwenden. Zu erwarten ist eine lineare Beschleunigung im Falle aufgeteilter Wellenfunktionen, da die einzelnen Teile des Stroms  $j_k$  zur Wellenfunktion  $\psi_k$  unabhängig voneinander sind. Jedoch müssen die Einzelstromdichte von allen Prozessen zur Gesamtstromdichte gesammelt werden. Für ein aufgeteiltes Gitter wiederum kann die Bestimmung des Stroms an mehreren Auswertungsorten gleichzeitig erfolgen, gleichzeitig wird die FFT beschleunigt. Hier bleiben die Teile des Gitters unabhängig, weswegen keine abschließende Sammlung notwendig ist. Für diese Routine erwarten wir also einen linearen Zusammenhang mit großer Steigung in beiden Fällen, etwas besser im Falle der aufgeteilten Koeffizienten.
- **Dichte:** Die Dichteberechnung (151) ist der obigen Routine ähnlich. Auch hier werden vor allem die FFT-Routinen benutzt, um aus den reziproken Koeffizi-

---

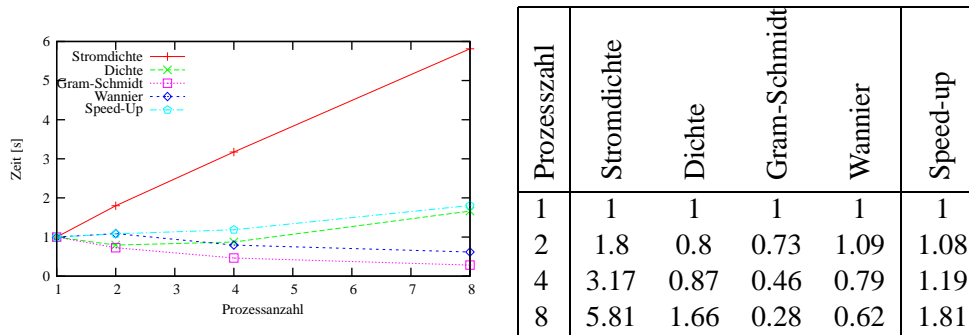
<sup>56</sup>Beispielsweise Monte-Carlo-Simulationen, wo Auswertungen durch das statistische Mitteln zufälliger Würfe erfolgt.

enten der Wellenfunktionen reale Koeffizienten zu machen, die durch Quadrate und anschließende Summierung zur Gesamtdichte angesammelt werden. Im Falle aufgeteilter Wellenfunktionen können mehrere Einzeldichten parallel berechnet werden, im Falle aufgeteilter Koeffizienten wird die Transformation beschleunigt. Problematisch ist die Summierung zur Gesamtdichte, die immer erfolgen muss, auch wenn sich nur eine Einzeldichte aufgrund einer Minimierung verändert hat. Wir erwarten also eine deutlich größere Steigung bei einem aufgeteilten Gitter.

- **Gram-Schmidt:** Bei der Gram-Schmidt-Orthornormalisierung (siehe Algorithmus 1) müssen Skalarprodukte bestimmt werden. Sind die Wellenfunktion aufgeteilt, also nicht alle lokal einem Prozess zugänglich, werden sich Wartezeiten durch den notwendigen Austausch der Koeffizienten einstellen. Und zwar weil sowohl lokale gesendet, als auch nicht-lokale empfangen werden müssen. Diese Routine wird also unter Aufteilung der Wellenfunktionen langsamer werden, nicht schneller. Wird hingegen das Gitter aufgeteilt, kann aufgrund der linearen Unabhängigkeit der einzelnen Koeffizienten der Basisfunktionen, die Berechnung des Skalarproduktes vollständig parallel ablaufen, ebenso die Subtraktion der projizierten Wellenfunktion. Im Falle aufgeteilter Koeffizienten erwarten wir also eine lineare, große Steigung.
- **Wannier:** Die Routine zur Erzeugung der Maximal Lokalisierten Wannier-Funktionen (siehe Algorithmus 5) ist schließlich die komplexeste der ausgewählten. Zunächst muss die Matrixdarstellung der Ortsoperatoren berechnet werden. Ähnlich zu Gram-Schmidt wird diese langsamer im Falle aufgeteilter Wellenfunktionen, schneller im Falle aufgeteilter Koeffizienten. Anschließend werden diese Matrizen diagonalisiert (siehe Algorithmus 7). Hier spielt die Art der Aufteilung keine Rolle, sondern einzig die Anzahl parallel arbeitender Prozesse, auf die die Spalten der Matrizen aufgeteilt werden. Durch den notwendigen Spaltenaustausch untereinander sollte sich anfangs eine lineare Steigung ergeben, die aber abknickt, wenn schließlich auf jeden Prozess nur noch ein Spaltenpaar pro Matrix entfällt. Hier fällt irgendwann der Kommunikationsverlust durch den Spaltenaustausch gegenüber dem Gewinn aus paralleler Berechnung und Anwendung der Rotationswinkel ins Gewicht. Zusätzlich ist TMS ein sehr kleines System. Eine 16x16-Matrix kann auch auf einem Prozess in kürzester Zeit diagonalisiert werden. Die parallele Jacobi-Diagonalisierung wird erst bei großen Systemen ab 50 und mehr Valenzorbitalen entscheidend. Abschließend muss die Transformation der Wellenfunktionen durchgeführt werden. Analog zu Gram-Schmidt leidet sie unter aufgeteilten Wellenfunktionen und profitiert von aufgeteilten Koeffizienten.

**Aufteilung der Wellenfunktionen** Generell müssen wir zunächst darauf hinweisen, dass bei einer Aufteilung der Wellenfunktion die Minimumssuche parallel erfolgen muss, wobei jeder Prozess aber annimmt, dass die anderen Wellenfunktionen dabei konstant bleiben, um ein vernünftiges Minimum bestimmen zu können. Generell sollte daher die Anzahl an Prozessen, welche sich die Wellenfunktionen teilen, gegenüber der Zahl an Wellenfunktionen klein sein. Ansonsten schwankt das gerade aktuelle

Energieminimum immer stärker gegenüber den Einzelapproximationen, bis eine vernünftige Bestimmung nicht mehr möglich ist, weil die Annahme der Konstanz nicht mehr gegeben ist.

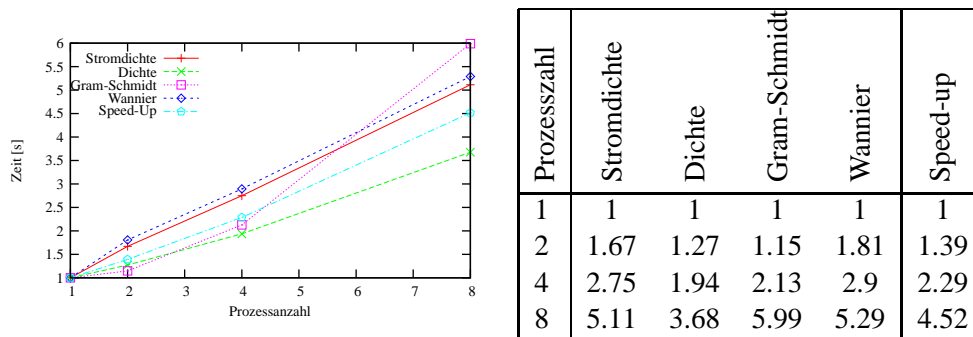


**Abbildung 25:** Der Speed-Up  $S$  vier ausgewählter Programmteile und des Gesamtablaufs in der Simulation von Tetramethylsilan bei einer Aufteilung der Wellenfunktionen auf 1, 2, 4 oder 8 Prozesse.

Unter den maximal acht Prozessen werden nun jeweils die 16 Wellenfunktionen aufgeteilt und dazu betrachten wir Abbildung 25. Hier ist der Speed-Up der vier verschiedenen Programmteile und zusätzlich der der Gesamtlauzeit der Minimierung („Speed-Up“) gegen die Anzahl der Prozesse dargestellt. Wie erwartet ist der Speed-Up der Stromdichte sehr gut. Wannier gewinnt zunächst noch durch die parallele Rotation, dann überwiegt der größer werdende Kommunikationsverlust. Gram-Schmidt verhält sich wie beschrieben. Die Dichte schließlich verliert anfangs, steigt dann aber wieder an. Wir vermuten den Effekt in zwei Ursachen. Einerseits wird die Dichteinitialisierung durch die parallelen Einzeldichteberechnungen linear beschleunigt, andererseits wird die Aktualisierung weniger häufig aufgerufen und damit die Summation zur Gesamtdichte effektiver, weil aufgrund der gleichzeitigen Minimierungen weniger Schritte insgesamt bis zum Minimum notwendig sind (rund 3900 bei einem Prozess, 800 bei acht Prozessen).

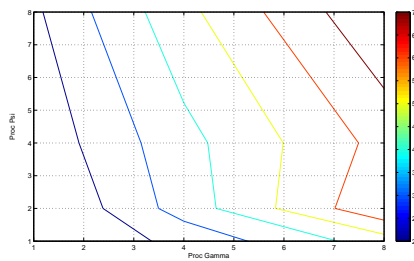
Insgesamt ist zu sehen, dass gerade dieser letzte Effekt entscheidend ist. Die Stromdichteberechnung ist recht effektiv und trägt nur im Prozentbereich zur Gesamtlauzeit bei, analog für die Wannierbestimmung. Entscheidender sind Gram-Schmidt, die Dichteberechnung und insbesondere die parallel verlaufenden Minimierungen. Dennoch scheint sich eine Aufteilung der Wellenfunktionen allein unter dem Aspekt des Speed-Up nicht zu lohnen.

**Aufteilung der Koeffizienten** Die Aufteilung des Gitters ist sicherlich der effizientere Fall. Integrationen über das Gitter können vollständig parallel ablaufen. Wir betrachten Abbildung 26 auf der nächsten Seite. Dies ist sowohl an der Stromdichteberechnung, als auch der Gram-Schmidt-Orthonormalisierung und der Wannierfunktionsbestimmung ersichtlich. Gram-Schmidt hinkt etwas zurück, wenn nur auf wenige Prozesse aufgeteilt wird. Da hier für jede Wellenfunktion bis zu  $N_\psi$  Skalarprodukte ausgetauscht werden müssen, scheint die dazu notwendige Synchronisierung, den Vorteil der Aufteilung anfangs zu schlucken. Vielleicht ließe sich hier durch nicht-blockierendes Senden/Empfangen noch eine Beschleunigung erreichen. Bei Wannier

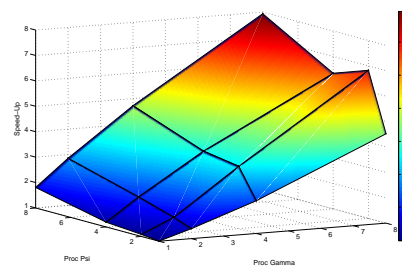


**Abbildung 26:** Der Speed-Up vier ausgewählter Programmteile und des Gesamtablaufs in der Simulation von Tetramethylsilan bei einer Aufteilung der Koeffizienten auf 1, 2, 4 oder 8 Prozesse.

ist das Einknicken ab vier Prozessen deutlich, welches im Falle der aufgeteilten Wellenfunktionen durch die Verluste in der Matrixberechnung und Transformation verdeckt wurde. Die zu diagonalisierenden Matrizen sind bei TMS zu klein, so dass der Austauschverlust den lineare Verlauf bei acht Prozessen wie angedeutet dämpft.



27.1: Speed-Up, Konturplot



27.2: Speed-Up, 3D-Plot

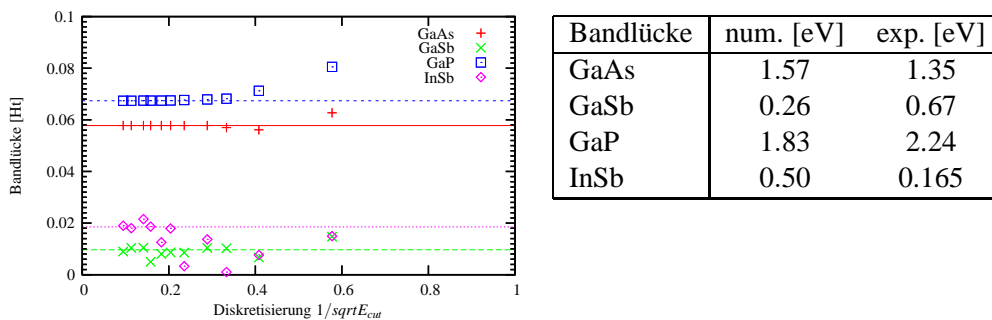
**Abbildung 27:** Die benötigte Laufzeit unter verschiedentlich Prozesszahlen der Simulation von Tetramethylsilan als dreidimensionaler Plot, in X-Richtung aufgeteilt nach Koeffizienten (Gamma), in Y-Richtung aufgeteilt nach Wellenfunktionen (Psi). Der Speed-Up-Faktor ist links als Konturlinien, rechts in Z-Richtung aufgetragen.

**Vergleich beider Varianten** Zwar scheint die Aufteilung des Gitters gegenüber der Aufteilung der Wellenfunktionen klar vorzuziehen zu sein, jedoch muss auch der Speicherverbrauch und die Anzahl der notwendigen Minimierungsschritte bei einer solchen Entscheidung berücksichtigt werden. TMS ist hier sicherlich ein zu kleines System, um darüber genauere Rückschlüsse zu geben. Auch die Größe des Gitters spielt eine Rolle. Das mit 50 Ht betrachtete ist das drittgrößte und favorisiert damit automatisch eine Aufteilung der Koeffizienten. Außerdem haben wir bisher nicht untersucht, wie sich der Mischfall beider Aufteilungen gleichzeitig verhält. Dazu wollen wir uns Abbildung 27 zuwenden. Hier wurden die beiden obigen Fälle kombiniert berechnet. Es wurden also sowohl zur Aufteilung der Koeffizienten (x-Koordinate) als auch zur Aufteilung der Wellenfunktionen (y-Koordinate) bis zu acht Prozesse benutzt und der Speed-Up (z-Koordinate) dieser (x,y)-Aufteilung ermittelt. Wir haben einerseits einen Konturplot des Speed-Ups und eine dreidimensionale Ansicht erstellt. Generell

ist zu sehen, dass sich eine Kombination lohnen kann. Betrachten wir die Steigungen für jeweils festes „Proc Gamma“, also feste Anzahl an Prozessen für die Aufteilung des Gitters, sehen wir, dass diese mit zunehmendem „Proc Gamma“ größer wird. Andererseits ist die Einbuchtung der Steigungen für festes „Proc Psi“ deutlich. Schuld daran trägt die Gram-Schmidt-Routine, die bei einer (8,2)-Aufteilung mehr als doppelt so schnell wie bei einer (8,4)-Aufteilung ist und deswegen den Speed-Up nach unten drückt. Jedoch werden auch diese Geraden steiler für größeres „Proc Psi“. Bei großen Abschneideenergien sollte also immer zunächst eine Aufteilung des Gitters favorisiert werden. Erst im Falle vieler Wellenfunktionen lohnt sich die Aufteilung dieser zur Steigerung der Geschwindigkeit der Minimierung.

### 4.3 Halbleiter

In diesem Abschnitt wollen wir die Bandlücken einiger Halbleiter bestimmen. Wir wählten folgende: GaAs, GaP, GaSb, InSb. Die verwendeten Geometrien finden sich im Anhang B in Tabelle 12. Hierbei wurden zunächst die unbesetzten Zustände minimiert, anschließend durch Diagonalisierung des Hamiltonian in der Basis der Kohn-Sham-Zustände die Eigenwerte bestimmt und schließlich die Differenz des energetisch tiefsten unbesetzten und des energetisch höchsten besetzten Eigenwerts genommen. In Abbildung 28 sind die extrapolierten Bandlücken gegen den Diskretisierungsparameter aufgetragen. Wir haben eine Konstante an die Werte größer 60Ht gefittet und die Werte in der nebenstehenden Tabelle festgehalten, wo so mit experimentellen Werten verglichen werden.

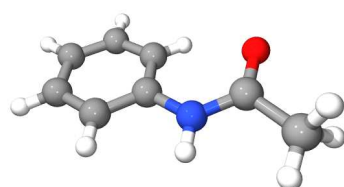


**Abbildung 28:** Links: Konvergenz der Bandlücke gegen Diskretisierungsparameter  $1/\sqrt{E_{cut}}$ , Rechts: Tabelle der extrapolierten Bandlücken in eV im Vergleich mit experimentellen Werten. Die Zahlen wurden auf sinnvolle Stellen gekürzt, der Fehler des Fits liegt zwischen  $10^{-2}$  für InSb und GaSb und  $10^{-4}$  für GaAs und GaP. Die experimentellen Werte stammen ausciteLide.

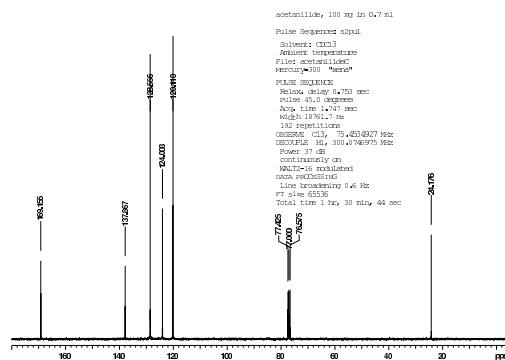
Auffällig ist zunächst die saubere Konvergenz von Galliumarsenid und Galliumphosphor, trotz des vermeintlichen Auslöschungsproblems in der Differenzenbildung der Eigenwerte, und die schlechte von Galliumantimon und Indiumantimon. Der Grund liegt in der Pseudopotentialmethode, die für schwerer Kerne ungenauer wird. Indium (In) hat eine Ordnungszahl von 49, Antimon (Sb) 51, Gallium (Ga) 31, Arsen (As) von 33 und Phosphor (P) von 15. Anschließend müssen wir allerdings feststellen, dass diese näherungsweise Bestimmung der Bandlücke nur eine Genauigkeit im Bereich von absolut 1/4 eV bzw. relativ 10 bis 20 % vermag, selbst für GaAs und GaP. Hier spielen unserer Meinung drei Faktoren eine Rolle: die ungenügende Konvergenz von

GaSb und InSb, die falsche Gesamtenergie aufgrund der bei schweren Kernen zu ungenauen Pseudopotentialnäherung und es ist bekannt [72], dass die verwendete LDA sich um 40 % verschätzen kann und gerade die Allgemeinen Gradientenverfahren (siehe Abschnitt 2.2.4, „Generalized Gradient Approximation“) hier bessere Ergebnisse liefern.

#### 4.4 Acetanilid



29.1: Chemische Struktur

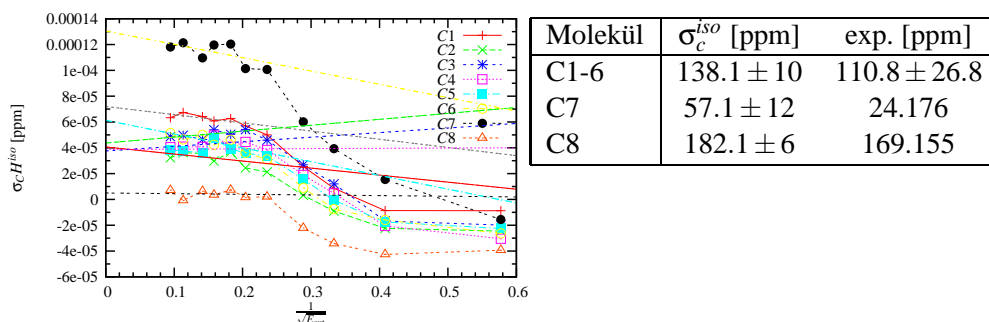


29.2:  $^{13}\text{C}$ -Resonanzspektrum

**Abbildung 29:** Strukturdarstellung (weiss=H, grau=C, blau=N, rot=O) und das von [123] gemessene  $^{13}\text{C}$ -Resonanzspektrum.

Im Rahmen der Validierung haben wir nur relativ symmetrische Moleküle betrachtet, bei denen zu erwarten ist, dass der Abschirmtensor identisch ist für die Atome eines Elements. Deswegen wurde bisher die Abschirmung stets über diese Atome gemittelt. Die chemische Verschiebung liefert in Form des gemessenen Resonanzspektrums eines Moleküls, wie es in Abbildung 29.2 zu sehen ist, aber auch gerade Hinweise auf asymmetrische Strukturen. Dazu wollen wir in diesem Abschnitt kurz Acetanilid als Beispiel eines größeren Moleküls mit asymmetrischer Struktur (siehe Abbildung 29.1) simulieren. Wir verwenden experimentelle Geometrien [124]. Das Konvergenzdiagramm unserer Rechnung mit nebenstehender Tabelle der Fitwerte ist in Abbildung 30 auf der nächsten Seite dargestellt. Acetanilid ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ ) hat acht Kohlenstoffatome, sechs in einem aromatischen Ring, eines in der Methylgruppe, das letzte als Andockstation für diese zwischen einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom. In einer Messung ist demnach zu erwarten, dass das Spektrum der Verschiebungen grob drei zu unterscheidende Bereiche haben wird. Einen für die Sechsergruppe und zwei weitere für die Kohlenstoffatome in dem angehängten Liganden. Aufgrund der wie zuvor festgestellten noch recht ungenauen  $^{13}\text{C}$ -Bestimmung wollen wir Unterschiede wie endliche Temperatur und andere Korrekturen vernachlässigen. Wie an Abbildung 30 ersichtlich, können wir zwar nicht die 6er-Gruppe ausreichend genau auflösen, um die einzelnen Peaks, welche im experimentell bestimmten Spektrum erkennbar sind, zu unterscheiden, die beiden des Liganden treten jedoch deutlich hervor. Wir bemerken aber auch, dass die von uns errechneten Werte allgemein um 20ppm verschoben scheinen.





**Abbildung 30:** Extrapolierte und an TMS geeichte Endwerte der einzelnen Kohlenstoffabschirmungen  $\sigma_C^{iso}$ , C1-6 ist die Sechsergruppe des Benzolrings und kann nicht sinnvoll näher aufgelöst werden. C8 verbindet O- und N-Atom, C7 liegt in der Methylgruppe. Experimentelle Werte aus [123].

## 4.5 Nanoröhren

Nanoröhren lassen sich als aufgerollte einatomige Lagen aus Sechserkohlenstoffringen verstehen. Je nach Aufrollrichtung ergeben sich dabei verschiedene Typen. Dieser Windungsvektor  $C_h$  lässt sich in den beiden Einheitsvektoren  $a_1$  und  $a_2$  der Zellen auf dieser Fläche darstellen:  $na_1 + ma_2$ , und damit durch das natürliche Zahlenpaar  $(n, m)$  klassifizieren. Der Winkel  $\theta$  der Windung unterscheidet dabei den Typ:  $\theta = 0^\circ$  wird mit „zigzag“ und  $\theta = 30^\circ$  mit „armchair“ bezeichnet. Für eine anschauliche Darstellung dieser verschiedenen Typen siehe Abbildung 1 auf Seite 7.

Empirisch wurde herausgefunden, dass sich Nanoröhren aufgrund dieses Zahlenpupels in drei Klassen einteilen lassen [8]:

1.  $n = m$ : *metallisch*
2.  $n \neq m$ , aber  $n = m - 3 \cdot k$ ,  $k \in \mathcal{N}$ : *halbmetallisch*<sup>57</sup>
3. Alle anderen sind *halbleitend*.

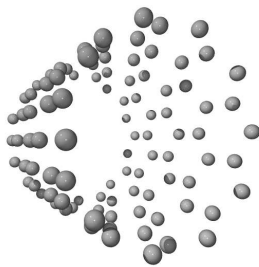
Von Defekten abgesehen sind damit drei Zahlen entscheidend für sämtliche Merkmale einer Nanoröhre: die beiden natürlichen Zahlen  $n$  und  $m$ , welche die Windung charakterisieren, sowie der Abstand zweier Kohlenstoffatome, nämlich  $a_{C-C} = 1.421 \text{ \AA}$ . In Tabelle 10 haben wir alle weiteren Charakteristika, welche sich aus rein geometrischen Überlegungen und Abschnitt 2.2.5, „Periodische Zellen“ ergeben, und ihre Formeln zusammengetragen. In der dritten Spalte halten wir dabei die Werte für die Konfiguration (5,0) (siehe auch Abbildung 31 auf der nächsten Seite), die wir stellvertretend simulieren, fest.

Wir wählen (5,0) aufgrund seines symmetrischen Aufbaus, durch welchen sich besonders leicht anschauliche Stromvektorfelder ergeben. Die Nanoröhre vom Typ (5,0) enthält aber nur 20 Atome in der Einheitszelle, während typische Nanoröhren im Bereich zwischen 100-1000 Atomen pro Einheitszelle liegen, beispielsweise hat (4,3) 148 Atome und (11,10) 1324 Atome. Diese größeren Zahlen ergeben sich natürlich aufgrund des von null verschiedenen Windungswinkels. Als Kompromiss zwischen Symmetrie und Praxis simulieren wir deshalb 5 Einheitszellen, mit dementsprechend 100

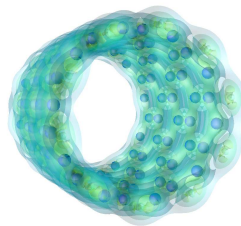
<sup>57</sup>Halbmetalle haben auch am absoluten Nullpunkt noch besetzte Bänder, ein Halbleiter wird dagegen zum Isolator [64], S. 307.

Name	Formel	NT (5,0)
Umfang L	$ C_h  = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	12.3 Å
Durchmesser $d_t$	$\frac{L}{\pi}$	3.92 Å
Windungswinkel $\theta$	$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n+m}$	0°
Größter gemeinsamer Teiler d	GGT von (n,m)	5
Größter gemeinsamer Teiler von (2n+m, 2m+n): $d_R$	$\begin{cases} d, 3d \text{ kein Teiler von } n-m \\ 3d, 3d \text{ Teiler von } n-m \end{cases}$	5
Länge der Einheitszelle $ T $	$\frac{\sqrt{3}L}{d_R}$	4.26 Å
Atomzahl pro Einheitszelle $N$	$\frac{4(n^2+m^2+nm)}{d_R}$	20
Sechsecke pro Einheitszelle	$\frac{N}{2}$	10
Einheitsvektorlänge $a$	$\sqrt{3}a_{C-C}$	2.461 Å
Realer Einheitsvektor $a_1$	$\frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1)$	(2.13, 1.23) Å
Realer Einheitsvektor $a_2$	$\frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1)$	(2.13, -1.23) Å
Reziproker Einheitsvektor $b_1$	$\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1)$	(1.47, 2.55) 1/Å
Reziproker Einheitsvektor $b_2$	$\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1)$	(1.47, -2.55) 1/Å
Windungsvektor $C_h$	$na_1 + ma_2$	(10.65, 6.15) Å
Translationsvektor $T$	$\frac{(2m+n)}{d_R}a_1 - \frac{(2n+m)}{d_R}a_2$	(-2.13, 3.69) Å

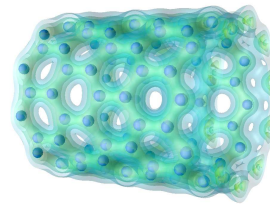
**Tabelle 10:** Aus geometrischen Betrachtungen erhaltliche Charakteristika einer Kohlenstoffnanoröhre des Typs (n,m). Wir verwenden die gebräuchlicheren Ångstrom anstatt atomarer Einheiten und Vektoren sind in kartesischen Koordinaten (x,y) angegeben.



31.1: geometrische Struktur



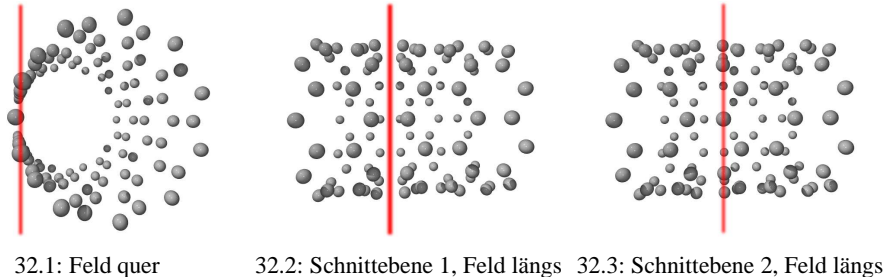
31.2: Ladungsverteilung, längs



31.3: Ladungsverteilung, quer

**Abbildung 31:** Geometrie und berechnete Grundzustandsladungsdichte längs und quer zur Symmetrieachse der Nanoröhre (5,0) in einer betrachteten Zelle aus 5 Einheitszellen.

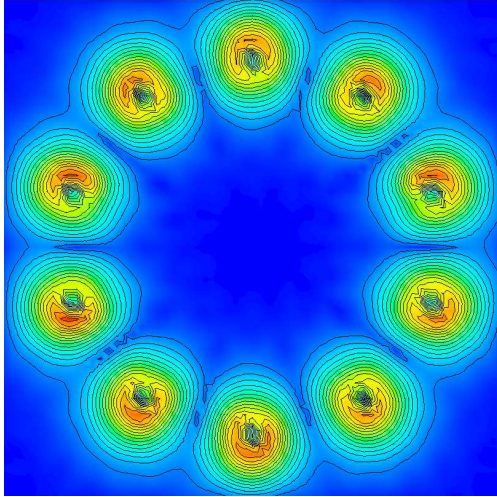
Atomen und 200 doppelt besetzten Valenzorbitalen. Wir benutzen insgesamt acht Prozesse, verteilen die Wellenfunktionen auf zwei Gruppen, die wiederum die Koeffizienten unter jeweils vier Prozessen teilen. Die Einheitszelle ist  $(20.13, 20.13, 20.13)$  a.u. groß. Wir wollen nun im folgenden ein rein qualitative, abschließende Betrachtung der gefundenen Stromdichten geben.



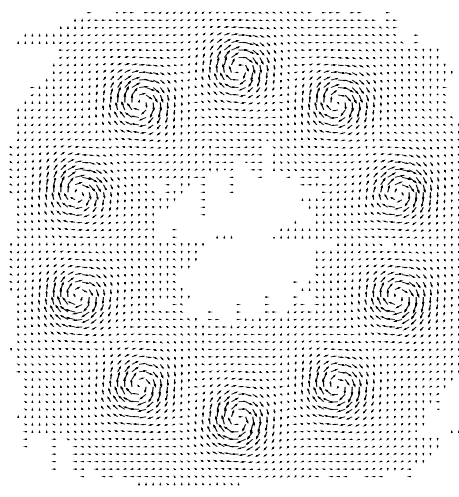
**Abbildung 32:** Darstellung der gewählten Schnittebenen.

Wir vergleichen nun die berechneten Stromdichten bei zwei verschiedenen Diskretisierungen, einerseits 12 Ht in Abbildung 33 auf der nächsten Seite und andererseits 24 Ht in Abbildung 34 auf Seite 133. Wir betrachten jeweils ein magnetisches Feld quer und längs zur Symmetriachse der Nanoröhre und haben wieder sowohl Isoflächen der Stromdichte als auch das Stromvektorfeld selbst aufgetragen. Die Schnittebenen wurden dabei wie folgt gewählt, wir betrachten Abbildung 32: Beim Feld quer zur Symmetriachse schnitten wir am Rand der Nanoröhre entlang, so dass jeweils die dort liegenden Sechseringe hintereinander zu sehen sind (siehe Abb. 32.1). Wir interessieren uns hierbei für die auf der „Oberfläche“ der Nanoröhre induzierten Ströme. Beim Feld längs zur Symmetriachse haben wir zwei verschiedene Schnittebenen gewählt. Für 12 Ht verläuft „Schnittebene 1“ genau zwischen den in Längsrichtung verlaufenden Bindungen eines Sechserings (s. Abb. 32.2) und für 24 Ht verläuft „Schnittebene 2“ so, dass in der Ebene zehn Kohlenstoffatome liegen (s. Abb. 32.3). Aufgrund des Typs der (5,0)-Nanoröhre ergeben sich im Längsfall diese zwei interessanten Schnittebenen, denn es gibt hier quer zur Symmetrieachse projiziert zwei unterschiedliche Abstände der Kohlenstoffatome untereinander, wie aus der Abbildung ersichtlich ist. Hier interessiert uns besonders, wo in beiden Fällen ein stärkerer Ringstrom zu erwarten ist.

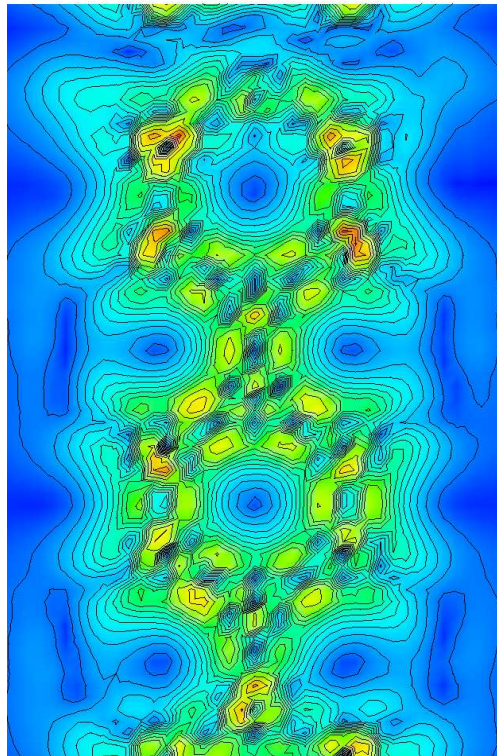
Das „Ausfransen“ innerhalb des Stromvektorfeldes — besonders für ein Feld längs zur Symmetrieachse in Aufsicht auf die ganze Zelle — in Bereiche hinein, wo die Stromdichte verschwindet, beruht aufgrund der Darstellung numerisch sehr kleiner Werte und sollte ignoriert werden. Wiederum werden die Stromdichten hier als Rohdaten pro Gitterpunkt wiedergegeben. Die Berechnungen selbst benötigen auf aktuellen Dual-Xeon-Systemen mit 2.4 Ghz in der gewählten Aufteilung ca. 8 Stunden und ca. 100 Mb pro Prozess Hauptspeicher für jeden der vier Fälle. Dies sollen hierbei nur ungefähre Angaben sein, da die Implementation zwar hinsichtlich benötigter Ordnungen optimiert, aber noch nicht jedes letzte Quäntchen herausgekitzelt wurde. Wir vermuten einen möglichen Verbesserungsfaktor 2 sowohl in Rechenzeit als auch Speicherverbrauch. Darauf werden wir in den Schlussbemerkungen noch eingehen.



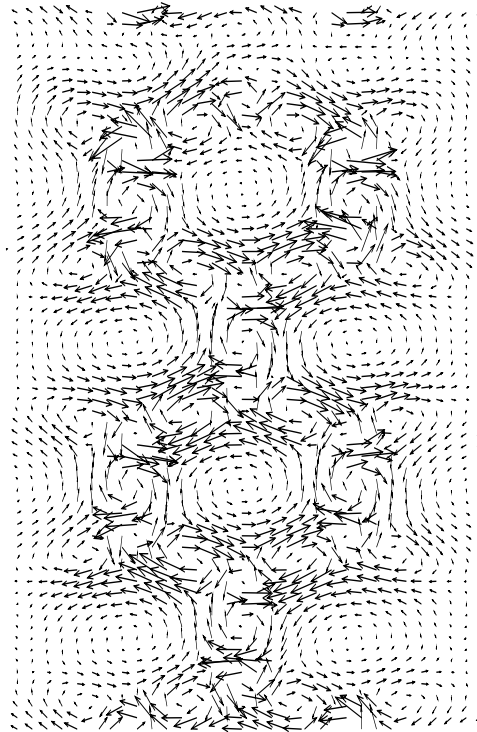
33.1: NT (5,0), Isoflächen der Stromdichte (0.005 bis 0.075 in 0.005-Schritten), 12 Ht, Feld längs (Ebene 1)



33.2: NT (5,0), Stromvektorfeld, 12 Ht, Feld längs

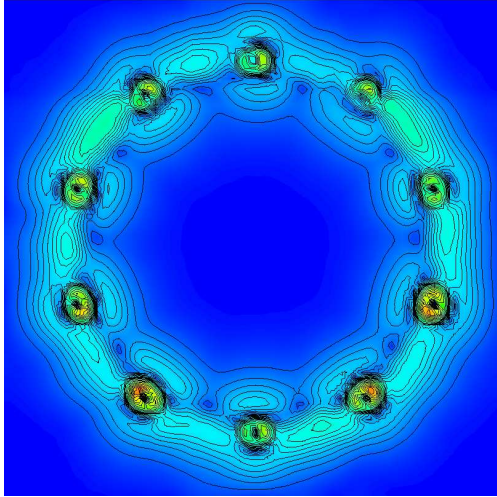


33.3: NT (5,0), Isoflächen der Stromdichte (0.01 bis 0.1 in 0.01-Schritten, 0.1 bis 0.18 in 0.02-Schritten), 12 Ht, Feld quer

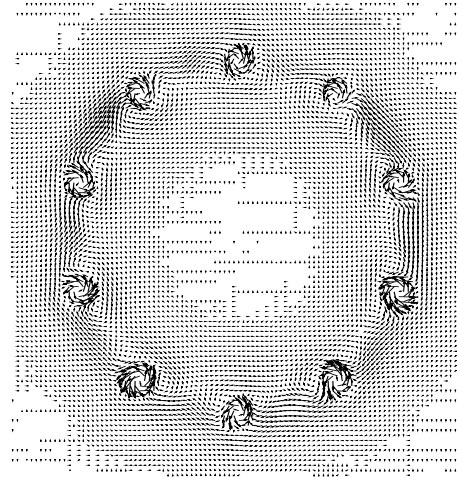


33.4: NT (5,0), Stromvektorfeld, 12 Ht, Feld quer

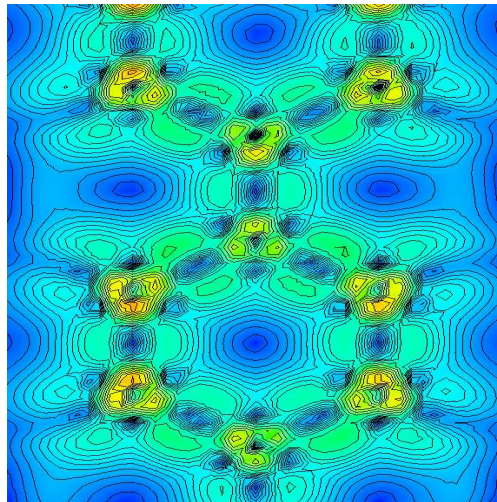
**Abbildung 33:** Berechnete Stromvektorfelder und zugehörige Isoflächen für 12 Ht, oben mit Feldrichtung in Richtung der Symmetriachse, unten quer zur Symmetrierichtung.



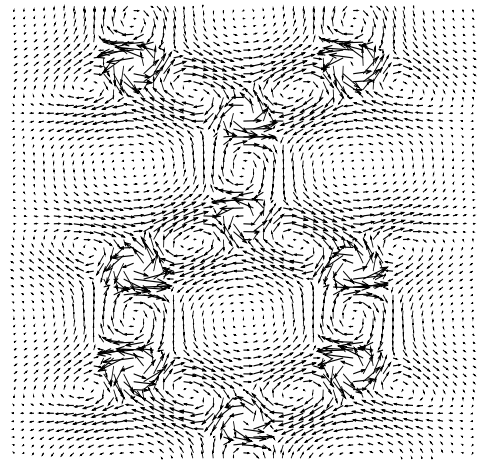
34.1: NT (5,0), Isoflächen der Stromdichte (0.01 bis 0.1 in 0.01-Schritten, 0.1 bis 0.28 in 0.02-Schritten), 24 Ht, Feld längs (Ebene 2)



34.2: NT (5,0), Stromvektorfeld, 24 Ht, Feld längs



34.3: NT (5,0), Isoflächen der Stromdichte (0.01 bis 0.1 in 0.01-Schritten, 0.1 bis 0.3 in 0.02-Schritten), 24 Ht, Feld quer



34.4: NT (5,0), Stromvektorfeld, 24 Ht, Feld quer

**Abbildung 34:** Berechnete Stromvektorfelder und zugehörige Isoflächen für 24 Ht, oben mit Feldrichtung in Richtung der Symmetriachse, unten quer zur Symmetrierichtung.

Es ist zu erkennen, dass die Stromdichte bei 12 Ht noch nicht ausreichend konvergiert ist. Die grobe Struktur der beiden Rechnungen stimmt überein, aber im Detail gibt es Unterschiede.

Betrachten wir zunächst das Feld in Längsrichtung: Hier müssen wir die verschiedenen Schnittebenen unterscheiden. Beim Schnittebene 2 bemerken wir einen diamagnetischen Ringstrom, der außen um die Röhre fließt, welcher in Schnittebene 1 nicht zu sehen ist. Wir vermuten auch einen paramagnetischen Ringstrom innerhalb der Röhre in Analogie zum Benzolring. Ausserdem ist der Fluss in Schnittebene 2, wie anhand der angegebenen Isoflächen zu erkennen ist, viel schwächer als in Ebene 1. Dies ist aufgrund des größeren Abstands der Kohlenstoffatome für diese Schnittfall auch zu erwarten gewesen. Es ergeben sich also lokal deutliche Unterschiede.

Gehen wir weiter zum Feld in Querrichtung zur Symmetrieachse, so fällt nun für gleiche Schnittebenen bei 12 Ht auf, dass das Bild der Isoflächen noch unscharf wirkt. Die Ströme innerhalb eines Sechseringsystems sind zu erkennen, die genaue Struktur um die Kohlenstoffatome jedoch nicht. Bei 24 Ht wird die Struktur wiederum deutlich klarer, weswegen wir hier einen größeren Ausschnitt gewählt haben. Wir bemerken die diamagnetischen Ströme innerhalb der Ringe, wie sie sich auch beim Benzolring ergeben. Diese fand auch Terrones in Arbeiten, die auf [17] aufbauen, für den Buckyball und stehen daher im Einklang mit unserer Berechnungen.

Insgesamt erwarten wir konvergente Werte wiederum ab 50 Ht, haben auf eine Berechnung dieser jedoch verzichtet, da unsere Kohlenstoffabschirmwerte noch nicht verlässlich sind. Deswegen mussten wir auf eine Fitwertbestimmung der Werte verzichten, da ihre Aussagekraft noch zu gering wäre. Es zeigt sich aber bereits, dass die darstellenden Qualitäten der verwendeten CSGT-Eichung sehr kraftvoll sind und die gewählte Implementation solche großen Systeme sehr gut verarbeiten kann. Aufgrund der fehlenden Betrachtung des Scale-Up können wir noch keine Aussage darüber treffen, wie sich diese für Systeme mit mehr Valenzorbitalen verhalten würde. Wir vermuten aber, dass aufgrund des prinzipiell linearen Zusammenhangs eine Verdopplung der Valenzorbitale durch eine Verdopplung der Zahl an Prozessen, die sich die Wellenfunktionen teilen, hinsichtlich der obig gemachten Angaben ausbalanciert werden kann.

## 5 Schlussbemerkungen

### 5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist eine ab-initio Methode implementiert worden, die die effiziente Berechnung der magnetischen Suszeptibilität und des chemischen Abschirmensors gestattet. Diese Größen sind direkt experimentellen Messungen zugänglich. Die Implementierung erfolgte, aufbauend auf dem Programmpaket des Band-für-Band-PCG-Verfahrens von Hamaekers [40], im Rahmen einer variationellen Dichtefunktionalstörtheorie mit einer Ebenen Wellen-Pseudopotentialmethode. Diese ist besonders für Berechnungen in der Festkörperphysik geeignet, es können aber auch viele andere Systeme als periodisch aufgefasst werden, die für die Physik, Chemie und Biologie bedeutend sind. Der Ansatz beruht besonders auf der lokalisierten Natur der elektronischen Zustände innerhalb der Wannierfunktionsdarstellung. Diese ergibt sich aus einer einfach zu erhaltenden unitären Transformation des besetzten Unterraums der Bloch-Funktionen des Grundzustands. Dadurch kann mit einem neu definierten, periodischen Ortsoperator der Ortserwartungswert eines Orbitals bestimmt werden. Entscheidend ist hier der exponentielle Abfall der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dies erlaubt anschließend die Verwendung des nicht-periodischen Ortsoperators, welcher im Rahmen der Störung der Grundzustandswellenfunktionen durch das äußere, angelegte magnetische Feld benötigt wird, und somit eine Berechnung der magnetischen Antwort der Orbitale ermöglicht. Die Reaktion des Systems auf das externe Feld zeigt sich in Kreisströmen, die das lokale Magnetfeld verändern und dadurch die Aufspaltung der Energiezustände von Kernen mit nicht-verschwindendem magnetischem Moment beeinflussen. Diese lokal unterschiedlichen Aufspaltungen sind dem Experimentator in Frequenz-Intensitäts-Messungen als verschobene Resonanzlinien zugänglich und liefern die Basis einer Validierung des gewählten Ansatzes, den wir auch mit anderen numerischen Methoden verglichen. Aufgrund der numerischen Berechnung ist die Eichinvarianz der induzierten Ströme nicht mehr gegeben und es wird durch verschiedene Ansätze versucht, diese wiederherzustellen. Wir verwendeten die CSGT-Methode, welche insbesondere eine näherungsweise exakte Berechnung der globalen Stromdichte ermöglicht. Dadurch fördert sie ein visuelles Verständnis des Zusammenwirkens der dia- und paramagnetischen Stromflüsse innerhalb des Moleküls im Entstehen der experimentell zugänglichen Abschirmung. Somit erhielten wir auch insbesondere Einsicht in die Auswirkungen der Struktur des Moleküls auf diese Größen.

Anschließend versuchten wir insbesondere größere Systeme aus dem Bereich der neuen Nanowelt zu studieren. Es zeigte sich, dass wir in puncto Rechenzeit oder Speicherverbrauch noch nicht an Grenzen stießen und sehr wohl in der Lage sind, Systeme mit hunderten bis tausenden Atomen zu behandeln. Der Vorteil der gewählten Basis ist gerade, dass die Anzahl der Wellenfunktionen nur linear in den Aufwand der Minimierung und nur innerhalb der Bandlücken-, der Gram-Schmidt-Orthonormalisierung und der Wannierfunktionsbestimmung quadratisch eingeht. Ihr Nachteil ist die große Anzahl an Basisfunktionen, die benötigt wird, um lokalisierte Zustände zu beschreiben.

Es zeigt sich aber auch, dass der Sinn einer numerischen Rechnung nicht nur im Reproduzieren experimenteller Werte liegt. Vielmehr kann die Simulation Einsichten darüber verschaffen, inwieweit die geometrische Struktur des Moleküls die verschie-

denen Messwerte beeinflusst. Hinsichtlich der Genauigkeit im Vergleich von theoretischer Rechnung und experimenteller Praxis im Rahmen der Validierung muss bedacht werden, dass wir isolierte Moleküle betrachtet haben, wohingegen in der Messung der Einfluss von Lösungen und der Unterschied zwischen gasförmiger und flüssiger Phase bedeutend sein mag. Außerdem haben wir für feste Geometrien gerechnet, die zusätzlich nicht an die Pseudopotentialstruktur angepasst worden sind. Messungen hingegen mitteln über Nullpunktvibrationen, -rotationen und andere innere Bewegungen. Auch haben wir noch nicht das Optimum in der Vorhersage erreicht. Mit einem optimierteren Pseudopotential, einer anderen Eichung (CSDGT statt CSGT) und einem verbesserten Austausch-Korrelations-Funktional (PBE-GGA) werden genauere Rechnungen möglich sein. Der letzte Punkt betrifft ganz besonders auch die Bandlückenbestimmung, welche stark von einem PBE-GGA-Funktional profitieren würde. Diese Verbesserungen würden sich hingegen kaum auf die bisher benötigte Rechenzeit oder den Speicherverbrauch auswirken, sind jedoch in der Implementierung schwieriger und waren im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht mehr durchführbar. Weiterhin lässt sich der bisherige Speicherverbrauch noch verbessern, wenn die Stromdichte nicht nach Abschluss aller sechs Minimierungen, sondern jeweils nach einer berechnet und aufsummiert wird. Aufgrund der Summation der einzelnen Terme ist dies möglich. Dies bedingt jedoch sechsmal so viele Fouriertransformationen wie bisher für die benötigten ungestörten Wellenfunktionen.

## 5.2 Ausblick

Schließlich wollen wir über die obig angedeuteten Verbesserungen hinaus einen Ausblick geben, was an Erweiterungen und anderen Rechnungen interessant wäre. Wir wollen dies aufgrund des Umfangs etwas freier und insbesondere auch im Hinblick auf den Anwendungsaspekt dieser Arbeit tun.

Erwähnt haben wir bereits die „persistent currents“. [125] liefert in seinem Artikel eine kurze Einleitung mit vielen Literaturverweisen, auch bezüglich eines experimentellen Musters, welches nach den Messungen unglücklicherweise vernichtet wurde und nun im Missklang zu nachfolgenden theoretischen Überlegungen steht. Der Aharonov-Bohm-Effekt wurde in diesem Zusammenhang in [126] studiert.

Auch bereits angesprochen hatten wir die nicht bekannte Konvergenzordnung in den berechneten Größen, die am Ende linear zu verlaufen scheint. Hier könnte eine theoretische Überlegung und anschließende Überprüfung Aufschlüsse darüber geben, ob die von uns angewandte lineare Extrapolation der diskreten Maschenweite wirklich korrekt ist, oder ob wir beispielsweise ein Polynom anderer Ordnung hätten verwenden müssen.

Auch die Nanoröhren liefern noch ein weites Feld für mögliche Ausblicke. Wir hatten aufgrund der fehlenden Genauigkeit noch nicht die Möglichkeit, Defektstellen oder Funktionalisierungen zu studieren: ob z. B. durch ein fehlendes Atom im Gitter für ein quer stehendes Feld ein merklicher, lokaler Strom induziert würde. Da die Nanoröhren vermutlich dotiert werden müssen, um ausreichend freie Ladungsträger für einen Einsatz innerhalb eines Transistors zu gewährleisten, hätte dies Einfluss auf die Empfindlichkeit gegenüber Stromimpulsen, die in anderen Leitungsbahnen nahe des Transistors vorbeifließen. In [10] wird eine solche Nanoröhre als Verbindung zwi-



schen Source und Drain verwendet. Hier würden unsere Rechnungen vor allem auch ein visuelles Verständnis des Einflusses der Defekt- bzw. Dotierstellen liefern.

Auch am Formalismus selbst lassen sich noch einige Erweiterungen finden. Durch Einbau eines elektrischen Feldes ließen sich Dipole und die Polarisierbarkeit bestimmen [75]. Hier wäre auch der Einfluss auf die unbesetzten Zustände interessant. Phononen lassen sich im Rahmen von dynamischen Gitterschwingungen, also ersten und zweiten Ableitungen der Atompositionen, im Rahmen der Dichtefunktionalstörtheorie betrachten [127].

Noch fraglich ist, wie sich das Vektorpotential  $A(r)$  wie in der Quantenelektrodynamik als eigenständiger Freiheitsgrad einführen ließe, so dass Absorption und Emission von Photonen berechnet werden können. Hier stellt sich das grundsätzliche Problem, dass das Hohenberg-Kohn-Theorem nicht für angeregte Zustände gilt. Vielleicht ließe sich die Absorption aber wiederum als Störung betrachten. Eine Lösung dieses Problems würde insbesondere den in der Einleitung angesprochenen Grätzelzellen [19] helfen. Bei ihnen läuft die Lichtabsorption und der Ladungstransport getrennt. Hier könnten also auch getrennte Untersuchungen stattfinden, einerseits über die Effektivität der Umwandlung der absorbierten Energie und andererseits die des Ladungstransports im Leitungsband der verwendeten Titaniumdioxidnanoteilchen. Ihre Konkurrenz [128, 129] nutzt Buckyballs in den „Groninger Zellen“, um durch Photonen angeregte Elektronen einzusammeln. Auch diese könnten berechnet werden.

Bisher wird auch der Spin der Orbitale noch nicht vollständig betrachtet. Ein Wechseln des Spins beispielsweise durch eine äußere Störung ist nicht möglich, auch können wir bisher nur geradzahlige Elektronenzahlen betrachten. Wäre es möglich, die vollständige Pauligleichung, also die relativistische Erweiterung der Schrödingergleichung, zu lösen, so täte sich als weiteres hochspannendes Feld die Spintronik auf. Hierbei wird gehofft, Emitter und Leiter [130, 131] für spinpolarisierte Elektronen bauen zu können. Aufgrund der Chiralität der Nanoröhrchen könnten sich hier großartige Möglichkeiten auftun, wenn diese durch elektrische Ströme zum Ausstoß von solchen Elektronen gebracht werden können. Besonders oxidierte Nanoröhrchen scheinen hier ein vielversprechendes Feld.

Es gibt wiederum auch Bemühungen, die Unzulänglichkeiten der DFT in Bezug auf die Austausch-Korrelations-Energie zu erschließen, indem die wahre nicht-lokale Natur der Austausch-Korrelation im Rahmen der *Verallgemeinerten Kohn-Sham-Methode* verwendet wird. Hierbei befinden sich die Kohn-Sham-Zustände in einem nicht-lokalen Potential. Der numerische Aufwand ist dabei jedoch vergleichbar mit Hartree-Fock-Berechnungen. Sánchez-Friera und Gobdy [132] entwickelten einen Ansatz innerhalb der Vielteilchenstörtheorie, der dies verbessert.

### 5.3 Danksagung

Abschließend schulde ich vielen Personen Dank und Anerkennung. Zunächst möchte ich Professor Hans Kroha für die Übernahme des Koreferats und viele Ideen und Anregungen danken. Im Folgenden besonders Professor Michael Griebel für die Bereitstellung des Themas und außerdem für die Begeisterung für die Materie und für die aufkommende Nanotechnik im Besonderen, die er in mir zu wecken verstand. Außerordentlich dankbar bin ich weiterhin Jan Hamaekers, meinem zweiten Betreuer, dessen Türe immer offen stand und der mir stets mit gutem Rat zur Seite stand, voral-

lem auch für die zur Verfügungstellung seines Codes. Außerdem Ralf Wildenhues für viele gelesene Seiten, Hinweise und Ratschläge. Letztlich möchte ich mich beim Institut für Numerische Simulation und seinen Mitarbeitern bedanken, für viel Geduld und die Bereitstellung bzw. Abtretens der Rechenzeit. Schließlich und endlich danke ich Galileo<sup>58</sup> und Himalaya<sup>59</sup>, den Schultern aus Silizium, auf denen die Hauptarbeitslast dieser Diplomarbeit ruhte, all den vielen plattgedrückten Daumen und meinem Vater für die Unterstützung während des Studiums.

---

<sup>58</sup>Galileo ist ein Quad-Opteron-System mit 64GB Speicher am Institut für Numerische Simulation der Universität Bonn.

<sup>59</sup>Himalaya ist ein Cluster bestehend aus 128 Einheiten mit Dual-Xeon 2,4 Ghz Prozessoren und 6GB Speicher am Institut für Numerische Simulation der Universität Bonn.

## A Anhang

Im folgenden Abschnitt wollen wir die Formeln und Ableitungen für die Approximation des Potentials innerhalb der Liniensuche - siehe Abschnitt 3.1.7, Paragraph „Angewandtes Verfahren“ - der drei Probeteile „Grundzustandsenergie“, „Bandlücke“ und „Stromdichtetensor“ kurz und knapp festhalten.

### A.1 Minimierung eines Erwartungswertes

Zunächst eine kurze Nebenrechnung. Wir wollen allgemein den Erwartungswert eines beliebigen, linearen Operators  $A$ , der von  $\Theta$  abhängen mag, hinsichtlich eines zu minimierenden Orbitals  $\psi_l$  berechnen.  $\tilde{\varphi}_l$  sei hierbei die orthonormalisierte Gradientenrichtung.

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial}{\partial \Theta} \langle \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) | A | \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) \rangle \right|_{\Theta=0} \\
&= \left[ \langle -\psi_l \sin(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \cos(\Theta) | A | \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) \rangle + c.c. \right. \\
&\quad \left. + \langle \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) | \frac{\partial}{\partial \Theta} A | \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) \rangle \right] \Big|_{\Theta=0} \quad (172a) \\
&= \langle \tilde{\varphi}_l | A | \psi_l \rangle + \langle \psi_l | A | \tilde{\varphi}_l \rangle + \langle \psi_l | \frac{\partial}{\partial \Theta} A | \psi_l \rangle \\
&= 2\Re(\langle \tilde{\varphi}_l | A | \psi_l \rangle) + \langle \psi_l | \frac{\partial}{\partial \Theta} A | \psi_l \rangle,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} \langle \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) | A | \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) \rangle \right|_{\Theta=0} \\
&= \left[ \langle -\psi_l \cos(\Theta) - \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) | A | \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) \rangle \right. \\
&\quad + 2\langle -\psi_l \sin(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \cos(\Theta) | A | \psi_l - \sin(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \cos(\Theta) \rangle \\
&\quad + \langle \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) | A | -\psi_l \cos(\Theta) - \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) \rangle \\
&\quad \left. + 2 \left( \langle -\psi_l \sin(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \cos(\Theta) | \frac{\partial}{\partial \Theta} A | \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) \rangle + c.c. \right) \right. \\
&\quad \left. + \langle \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) | \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} A | \psi_l \cos(\Theta) + \tilde{\varphi}_l \sin(\Theta) \rangle \right] \Big|_{\Theta=0} \quad (172b) \\
&= \langle -\psi_l | A | \psi_l \rangle + 2\langle \tilde{\varphi}_l | A | \tilde{\varphi}_l \rangle + \langle \psi_l | A | -\psi_l \rangle \\
&\quad + 2 \left( 2\Re(\langle \tilde{\varphi}_l | \frac{\partial}{\partial \Theta} A | \psi_l \rangle) \right) + \langle \psi_l | \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} A | \psi_l \rangle \\
&= 2 \left( \langle \tilde{\varphi}_l | A | \tilde{\varphi}_l \rangle - \langle \psi_l | A | \psi_l \rangle \right) + 4\Re(\langle \tilde{\varphi}_l | \frac{\partial}{\partial \Theta} A | \psi_l \rangle) + \langle \psi_l | \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} A | \psi_l \rangle.
\end{aligned}$$

## A.2 Grundzustandsenergie

Nun bestimmen wir leicht die erste Ableitung des Funktionals (51) nach dem Parameter  $\Theta$ . Die zu minimierende Wellenfunktion sei  $\psi_I$ . Das Funktional lässt sich in drei Teile aufspalten: Kinetisch und ionisch  $\mathcal{E}_{kin-ion}$ , Hartree  $\mathcal{E}_{H-Teil}$  und Austauschkorrelation  $\mathcal{E}_{XC-Teil}$ .  $n$  beschreibt hier jeweils die Gesamtdichte nach (94). Wir wollen zunächst nur die ersten Ableitungen von diesen Teilen einzeln betrachten.

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial \mathcal{E}_{H-Teil}}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0} \\
&= \frac{\partial}{\partial \Theta} \left[ \sum_j \langle \psi_j | V_H[n] | \psi_j \rangle - \mathcal{E}_H[n(\Theta)] \right] \\
&= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left[ \sum_j \int \int \bar{\psi}_j(r) \sum_k \frac{\bar{\psi}_k(r') \psi_k(r')}{|r' - r|} \psi_j(r) d^3 r' d^3 r \right] \quad (173a) \\
&= \frac{1}{2} \left[ 2\mathcal{R} \left( \underbrace{\langle \tilde{\varphi}_I | V_H[n] | \psi_I \rangle}_{\text{innere } \psi_k} \right) + 2\mathcal{R} \left( \underbrace{\langle \tilde{\varphi}_I | V_H[n] | \psi_I \rangle}_{\text{äußere } \psi_j} \right) \right] \\
&= 2\mathcal{R} (\langle \tilde{\varphi}_I | V_H[n] | \psi_I \rangle).
\end{aligned}$$

Dazu benötigen wir die Definition des Hartree-Potentials (44).

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial \mathcal{E}_{XC-Teil}}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0} \\
&= \frac{\partial}{\partial \Theta} \left[ \sum_j \langle \psi_j | V_{XC}[n] | \psi_j \rangle - \int v_{XC}[n(\Theta)] n(r) d^3 r + \mathcal{E}_H[n(\Theta)] \right] \\
&= \frac{\partial}{\partial \Theta} [\mathcal{E}_H[n(\Theta)]] \quad (173b) \\
&= \int \frac{\partial n}{\partial \Theta} \varepsilon_{XC}(n) + n \frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \Theta} d^3 r \\
&= \int \frac{\partial n}{\partial \Theta} V_{XC} d^3 r \\
&= 2\mathcal{R} (\langle \tilde{\varphi}_I | V_{XC}[n] | \psi_I \rangle).
\end{aligned}$$

Hier wiederum die Definition des Austausch-Korrelations-Potentials (45).

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial \mathcal{E}_{kin-ion}}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0} \\
&= \frac{\partial}{\partial \Theta} \left[ \sum_j \langle \psi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion} | \psi_j \rangle \right] \quad (173c) \\
&= 2\mathcal{R} (\langle \tilde{\varphi}_I | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion} | \psi_I \rangle),
\end{aligned}$$

hierbei soll  $V_{ion}$  das zusammengefasste Pseudo-/Kernpotential beschreiben, also alle restlichen Potentialterme - bis auf den kinetischen - die nicht von  $\Theta$  abhängen.

Nun führen wir die Ergebnisse (173a), (173b) und (173c) zur Gesamtableitung zusammen.

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0} \\
&= \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sum_j \varepsilon_j - \mathcal{E}_H[n(\Theta)] - \int v_{XC}[n(\Theta)]n(r)d^3r + \mathcal{E}_{XC}[n(\Theta)] \right) \\
&= 2\mathcal{R} \left( \langle \tilde{\varphi}_i^{(m)} | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion} + V_H[n] + V_{XC}[n] | \psi_i^{(m)} \rangle \right) + \\
&= 2\mathcal{R} \left( \langle \tilde{\varphi}_i^{(m)} | \mathcal{H}^{(0)} | \psi_i^{(m)} \rangle \right).
\end{aligned} \tag{174}$$

Die zweite Ableitung erhalten wir durch weitere Ableitung der ersten. Wieder betrachten wir die drei Teile getrennt.

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{H-Teil}}{\partial \Theta^2} \right|_{\Theta=0} \\
&= \int \frac{\partial^2 n}{\partial \Theta_l^2} V_H[n] + \frac{\partial n}{\partial \Theta} \left( \frac{\partial V_H}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \Theta_l} \right) d^3r \\
&= 2 \left( \langle \tilde{\varphi}_l | V_H[n] | \tilde{\varphi}_l \rangle - \langle \psi_l | V_H[n] | \psi_l \rangle \right) + \int \underbrace{\frac{\partial n}{\partial \Theta}}_{=\rho(r)} \underbrace{\frac{\partial V_H}{\partial n}}_{=V_H[\rho(r)]} d^3r,
\end{aligned} \tag{175a}$$

wobei sich  $\rho(r) = \frac{1}{V} 2\mathcal{R} \left( \langle \tilde{\varphi}_i^{(m)} | \mathcal{H}^{(0)} | \psi_i^{(m)} \rangle \right)$  wie eine Dichte bestimmen lässt.

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{XC-Teil}}{\partial \Theta^2} \right|_{\Theta=0} \\
&= \int \frac{\partial^2 n}{\partial \Theta_l^2} V_{XC}[n] + \frac{\partial n}{\partial \Theta} \left( \frac{\partial V_{XC}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \Theta_l} \right) d^3r \\
&= 2 \left( \langle \tilde{\varphi}_l | V_{XC}[n] | \tilde{\varphi}_l \rangle - \langle \psi_l | V_{XC}[n] | \psi_l \rangle \right) + \int \underbrace{\left( \frac{\partial n}{\partial \Theta} \right)^2}_{=\rho(r)} \frac{\partial V_{XC}}{\partial n} d^3r,
\end{aligned} \tag{175b}$$

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{kin-ion}}{\partial \Theta^2} \right|_{\Theta=0} \\
&= 2 \left( \langle \tilde{\varphi}_l | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion} | \tilde{\varphi}_l \rangle - \langle \psi_l | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion} | \psi_l \rangle \right).
\end{aligned} \tag{175c}$$

Analog führen wir nun wieder die drei Teile zusammen und erhalten die zweite Ableitung.

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \Theta^2} \right|_{\Theta=0} \\
&= 2 \left( \langle \tilde{\varphi}_l | \mathcal{H}^{(0)} | \tilde{\varphi}_l \rangle - \langle \psi_l | \mathcal{H}^{(0)} | \psi_l \rangle \right) + \int \rho(r) V_H[\rho(r)] d^3r + \int \rho^2(r) \frac{\partial V_{XC}}{\partial n}.
\end{aligned} \tag{176}$$

Zur Auswertung der zweiten Ableitung (176) benötigen wir also die erste Ableitung des Austausch- und des Korrelationspotentials. Wir formen hierbei die Dichte  $n$  stets zum Wigner-Seitz-Radius  $r_s$  um, der in der numerischen Berechnung später anstelle verwendet werden wird.

Zunächst das Austauschpotential (177a), sowie erste (177b) und zweite Ableitung (177c).

$$\begin{aligned} V_x(r) &= \frac{\partial \mathcal{E}_x[n]}{\partial n}(r) \\ &= \frac{\partial}{\partial n} (\epsilon_X(n) \cdot n(r)) = - \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} \\ &= \left( \frac{1}{2} \right)^{1/3} \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \cdot \frac{1}{r_s} \right), \end{aligned} \quad (177a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_x(r)}{\partial n} &= -\frac{1}{3} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{-2/3} \\ &= \left( \frac{1}{2} \right)^{1/3} \left( -\frac{2}{9\pi} (6\pi^2)^{2/3} \cdot r_s^2 \right), \end{aligned} \quad (177b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_x(r)}{\partial n^2} &= \frac{2}{9} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{-5/3} \\ &= \left( \frac{1}{2} \right)^{1/3} \left( \frac{64}{9} \left( \frac{\pi}{6} \right)^{4/3} \cdot r_s^5 \right). \end{aligned} \quad (177c)$$

Und analog die gleichen Rechnungen für das Korrelationspotential (178a), sowie erste (178b) und zweite Ableitung (178c).

$$\begin{aligned} V_c(r) &= \epsilon_c + \frac{\partial \epsilon_c}{\partial n} \cdot n(r) \\ &= \begin{cases} \frac{\gamma}{(1+\beta_1\sqrt{r_s}+\beta_2r_s)^2} \left( 1 + \frac{7}{6}\beta_1\sqrt{r_s} + \frac{4}{3}r_s \right) & , r_s \geq 1 \\ A \ln r_s + (B - \frac{1}{3}A) + \frac{2}{3}Cr_s \ln r_s + \frac{1}{3}(2D - C)r_s & , r_s < 1 \end{cases}, \end{aligned} \quad (178a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_c(r)}{\partial n} &= \\ &= \begin{cases} \frac{\pi\gamma}{27(1+\beta_1\sqrt{r_s}+\beta_2r_s)^3} \left[ 5\beta_1r_s^{7/2} + 21\beta_1\beta_2r_s^{9/2} + 16\beta_2^2r_s^5 + r_s^4(8\beta_2 + 7\beta_1^2) \right] & , r_s \geq 1 \\ -\frac{4\pi}{9}r_s^3 \left( A + \frac{r_s}{3}(2C \ln r_s + 2D + C) \right) & , r_s < 1 \end{cases}, \end{aligned} \quad (178b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_c(r)}{\partial n^2} &= \\ &= \begin{cases} -\frac{\pi^2 2\gamma}{243(1+\beta_1\sqrt{r_s}+\beta_2r_s)^4} \left[ 35\beta_1r_s^{13/2} + r_s^7(64\beta_2 + 76\beta_1^2) + r_s^{15/2}(35\beta_1^3 + \dots \right. \\ \left. \dots + 234\beta_1\beta_2) + r_s^8(176\beta_2^2 + 140\beta_1^2\beta_2) + 175\beta_1\beta_2^2r_s^{17/2} + 64\beta_2^3r_s^9 \right] & , r_s \geq 1 \\ \frac{16\pi^2}{243}r_s^6 [9A + 8Cr_s \ln r_s + 6Cr_s + 8Dr_s] & , r_s < 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (178c)$$

### A.3 Spindichtefunktional

Im Falle der LSDA - Potentiale sind (66) und (67) - müssen einige weitere Ableitungen der dortigen Hilfsfunktionen (68) und der Polarisation (65) bestimmt werden. Wir wollen kurz noch einmal daran erinnern, dass die Konstanten der Parametrisierung für die beiden Potentiale von der Polarisation  $\zeta$  abhängen. Wir hatten je zwei Sätze, einen für den vollständig polarisierten  $\zeta = 1$  und einen für den unpolarisierten  $\zeta = 0$  Fall, angeben und zwischen beiden wird mittels der Hilfsfunktionen interpoliert.

Zunächst betrachten wir das Austauschspindichtefunktional (66), aufgetrennt nach SpinUp-  $n_\uparrow$  und SpinDown-Dichte  $n_\downarrow$ .

$$\begin{aligned}
 E_X &= -\frac{3}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} \left[ \left(\frac{2n_\uparrow}{n}\right)^{\frac{4}{3}} + \left(\frac{2n_\downarrow}{n}\right)^{\frac{4}{3}} \right] \\
 &= -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \left[ n_\uparrow^{\frac{4}{3}} + n_\downarrow^{\frac{4}{3}} \right] \\
 &= 2^{\frac{1}{3}} (E_X^\uparrow + E_X^\downarrow).
 \end{aligned} \tag{179}$$

Die Funktionale spalten sich also komplett bis auf einen Vorfaktor auf. Wir können die Ausdrücke (177b), (177a) und (177c) übernehmen.

Anschließend betrachten wir das Korrelationsspindichtefunktional (67). Hier wollen wir genauso vorgehen und versuchen, die Ableitungen des spinabhängigen Funktionals auf Terme der spinunabhängigen Ableitungen zurückzuführen.

$$\begin{aligned}
 V_C &= \varepsilon_C + \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \cdot n \\
 &= \varepsilon_C(n, 0) + [\varepsilon_C(n, 1) - \varepsilon_C(n, 0)] f(\zeta) \\
 &\quad + \left\{ \frac{\partial \varepsilon_C}{\partial n}(n, 0) + \left[ \frac{\partial \varepsilon_C}{\partial n}(n, 1) - \frac{\partial \varepsilon}{\partial n}(n, 0) \right] f(\zeta) + [\varepsilon_C(n, 1) - \varepsilon_C(n, 0)] \frac{\partial f}{\partial n}(\zeta) \right\} \cdot n \\
 &= V_C(n, 0) + [V_C(n, 1) - V_C(n, 0)] f(\zeta) + [\varepsilon_C(n, 1) - \varepsilon_C(n, 0)] \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial n} \cdot n,
 \end{aligned} \tag{180a}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial V_C}{\partial n} &= \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 0) + \left[ \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 1) - \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 0) \right] f(\zeta) + [V_C(n, 1) - V_C(n, 0)] \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial n} \\
 &\quad + \left[ \frac{\partial \varepsilon_C}{\partial n}(n, 1) - \frac{\partial \varepsilon_C}{\partial n}(n, 0) \right] \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial n} \cdot n \\
 &\quad + [\varepsilon_C(n, 1) - \varepsilon_C(n, 0)] \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n} \right)^2 \cdot n + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial n^2} \cdot n + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial n} \right) \\
 &= \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 0) + \left[ \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 1) - \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 0) \right] f(\zeta) + 2 \cdot [V_C(n, 1) - V_C(n, 0)] \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial n} \\
 &\quad + n \cdot [\varepsilon_C(n, 1) - \varepsilon_C(n, 0)] \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n} \right)^2 + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial n^2} \right),
 \end{aligned} \tag{180b}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2 V_C}{\partial n^2} \\
&= \frac{\partial^2 V_C}{\partial n^2}(n, 0) + \left[ \frac{\partial^2 V_C}{\partial n^2}(n, 1) - \frac{\partial^2 V_C}{\partial n^2}(n, 0) \right] f(\zeta) + \left[ \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 1) - \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 0) \right] \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial n} \\
&+ 2 \cdot \left\{ \left[ \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 1) - \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 0) \right] \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial n} + [V_C(n, 1) - V_C(n, 0)] \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n} \right)^2 + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial n^2} \right) \right\} \\
&+ [\varepsilon_C(n, 1) - \varepsilon_C(n, 0)] \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n} \right)^2 + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial n^2} \right) \\
&+ n \cdot \left\{ \left[ \frac{\partial \varepsilon_C}{\partial n}(n, 1) - \frac{\partial \varepsilon_C}{\partial n}(n, 0) \right] \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n} \right)^2 + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial n^2} \right) \right. \\
&\left. + [\varepsilon_C(n, 1) - \varepsilon_C(n, 0)] \left( \frac{\partial^3 f}{\partial \zeta^3} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n} \right)^3 + \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} 2 \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial n} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial n^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \frac{\partial \zeta}{\partial n} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial n^2} + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial^3 \zeta}{\partial n^3} \right) \right\} \\
&= \frac{\partial^2 V_C}{\partial n^2}(n, 0) + \left[ \frac{\partial^2 V_C}{\partial n^2}(n, 1) - \frac{\partial^2 V_C}{\partial n^2}(n, 0) \right] f(\zeta) + 3 \cdot \left[ \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 1) - \frac{\partial V_C}{\partial n}(n, 0) \right] \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial n} \\
&+ 3 \cdot [V_C(n, 1) - V_C(n, 0)] \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n} \right)^2 + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial n^2} \right) \} \\
&+ n \cdot [\varepsilon_C(n, 1) - \varepsilon_C(n, 0)] \left( \frac{\partial^3 f}{\partial \zeta^3} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n} \right)^3 + 3 \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \frac{\partial \zeta}{\partial n} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial n^2} + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{\partial^3 \zeta}{\partial n^3} \right).
\end{aligned} \tag{180c}$$

Und schließlich die der benötigten Polarisation  $\zeta$  - unterschieden nach SpinUp-

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \zeta}{\partial n_{\uparrow}} &= \frac{1 \cdot (n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) - (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \cdot 1}{(n_{\uparrow} + n_{\downarrow})^2} = \frac{2n_{\downarrow}}{n^2} \\
\frac{\partial^2 \zeta}{\partial n_{\uparrow}^2} &= -\frac{4n_{\downarrow}}{n^3} \\
\frac{\partial^3 \zeta}{\partial n_{\uparrow}^3} &= \frac{12n_{\downarrow}}{n^4}
\end{aligned} \tag{181a}$$

und SpinDown-Dichte,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \zeta}{\partial n_{\downarrow}} &= \frac{-1 \cdot (n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) - (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \cdot 1}{(n_{\uparrow} + n_{\downarrow})^2} = -\frac{2n_{\uparrow}}{n^2} \\
\frac{\partial^2 \zeta}{\partial n_{\downarrow}^2} &= \frac{4n_{\uparrow}}{n^3} \\
\frac{\partial^3 \zeta}{\partial n_{\downarrow}^3} &= -\frac{12n_{\uparrow}}{n^4}
\end{aligned} \tag{181b}$$



und der Hilfsfunktion  $f(\zeta)$

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial \zeta} &= \frac{1}{2^{\frac{4}{3}} - 2} \frac{4}{3} \left[ (1 + \zeta)^{\frac{1}{3}} - (1 - \zeta)^{\frac{1}{3}} \right] \\ \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} &= \frac{1}{2^{\frac{4}{3}} - 2} \frac{4}{9} \left[ (1 + \zeta)^{-\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{-\frac{2}{3}} \right] \\ \frac{\partial^3 f}{\partial \zeta^3} &= \frac{1}{2^{\frac{4}{3}} - 2} \frac{-8}{27} \left[ (1 + \zeta)^{-\frac{5}{3}} - (1 - \zeta)^{-\frac{5}{3}} \right].\end{aligned}\tag{182}$$

#### A.4 Bandlücke

Der Unterschied der unbesetzten Minimierung zur besetzten ergibt sich dadurch, dass die Dichte im Funktional (113) nur über die besetzten Orbitale bestimmt wird. Die Berechnung muss also nicht mehr selbst-konsistent erfolgen.

Mittels der Vorüberlegungen aus Anhang A.1 folgen die beiden Ableitungen sofort.

$$\frac{\partial E}{\partial \Theta} = 2\text{Re}(\langle \tilde{\varphi}_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion} + \frac{1}{2}V_H[n^{tot}] + \varepsilon_{XC}[n^{tot}] | \psi_i \rangle), \quad (183a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial \Theta^2} = & 2(\langle \tilde{\varphi}_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion} + \frac{1}{2}V_H[n^{tot}] + \varepsilon_{XC}[n^{tot}] | \tilde{\varphi}_i \rangle \\ & - \langle \psi_i | \frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion} + \frac{1}{2}V_H[n^{tot}] + \varepsilon_{XC}[n^{tot}] | \psi_i \rangle). \end{aligned} \quad (183b)$$

## A.5 Stromdichtetensor

Analog wollen wir die nötigen Formeln für die Störtheorie herleiten. Das Funktional ist hier (125). Wieder nutzen wir die Vorüberlungen aus Anhang A.1.

Zunächst die erste Ableitung nach dem Liniensuchparamter  $\Theta$  und sei  $\psi_j^{(1)}$  die zu minimierende Wellenfunktion.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}^{(2)}}{\partial \Theta} \Big|_{\Theta=0} &= \\ &= \sum_k \left[ \sum_l \left( \left\langle \frac{\partial}{\partial \Theta} \psi_k^{(1)} \Big|_{\Theta=0} \Big| H^{(0)} \delta_{kl} - \lambda_{kl} | \psi_l^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_k^{(1)} \Big| H^{(0)} \delta_{kl} - \lambda_{kl} \Big| \frac{\partial}{\partial \Theta} \psi_l^{(1)} \Big|_{\Theta=0} \right\rangle \right) + \dots \\ &\quad \dots + \left\langle \psi_k^{(1)} \Big| \frac{\partial}{\partial \Theta} H^{(0)} \Big|_{\Theta=0} \delta_{kl} | \psi_l^{(1)} \right\rangle + \dots \\ &\quad \dots + \left\langle \frac{\partial}{\partial \Theta} \psi_k^{(1)} \Big|_{\Theta=0} \Big| H^{(1)} | \psi_k^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_k^{(0)} \Big| H^{(1)} \Big| \frac{\partial}{\partial \Theta} \psi_k^{(1)} \Big|_{\Theta=0} \right\rangle \right]. \end{aligned}$$

Es gilt  $\frac{d}{d\Theta} \sum_k \psi_k^{(1)} \Big|_{\Theta=0} = \tilde{\varphi}_j^{(1)}$ , wobei  $\tilde{\varphi}_j^{(1)}$  wieder die konjugierte Richtung zur Wellenfunktion  $\psi_j^{(1)}$  meint.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}^{(2)}}{\partial \Theta} \Big|_{\Theta=0} &= \\ &= \sum_k \left[ \sum_l \left( \left\langle \tilde{\varphi}_j^{(1)} \Big| H^{(0)} \delta_{kl} - \lambda_{kl} | \psi_l^{(1)} \right\rangle \delta_{kj} + \left\langle \psi_k^{(1)} \Big| H^{(0)} \delta_{kl} - \lambda_{kl} | \tilde{\varphi}_j^{(1)} \right\rangle \delta_{lj} \right) + \dots \\ &\quad \dots + \left\langle \tilde{\varphi}_j^{(1)} \Big| H^{(1)} | \psi_k^{(0)} \right\rangle \delta_{kj} + \left\langle \psi_k^{(0)} \Big| H^{(1)} | \tilde{\varphi}_j^{(1)} \right\rangle \delta_{kj} \right] \\ &= \sum_l \left( \left\langle \tilde{\varphi}_j^{(1)} \Big| H^{(0)} \delta_{jl} - \lambda_{jl} | \psi_l^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_l^{(1)} \Big| H^{(0)} \delta_{lj} - \lambda_{lj} | \tilde{\varphi}_j^{(1)} \right\rangle \right) + \dots \\ &\quad \dots + \left\langle \tilde{\varphi}_j^{(1)} \Big| H^{(1)} | \psi_j^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_j^{(0)} \Big| H^{(1)} | \tilde{\varphi}_j^{(1)} \right\rangle \\ &= 2 \operatorname{Re} \langle \tilde{\varphi}_j^{(1)} \Big| H^{(0)} | \psi_j^{(1)} \rangle + \sum_l (\lambda_{jl} + \lambda_{lj}) \langle \tilde{\varphi}_j^{(1)} \Big| \psi_l^{(1)} \rangle + \\ &\quad \langle \tilde{\varphi}_j^{(1)} \Big| H^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle + \langle \psi_j^{(0)} \Big| H^{(1)} | \tilde{\varphi}_j^{(1)} \rangle. \end{aligned} \tag{184}$$

Analog folgt die zweite Ableitung.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{E}^{(2)}}{\partial \Theta^2} \Big|_{\Theta=0} &= 2 \left( \langle \tilde{\varphi}_j^{(1)} \Big| H^{(0)} | \tilde{\varphi}_j^{(1)} \rangle - \langle \psi_j^{(1)} \Big| H^{(0)} | \psi_j^{(1)} \rangle \right) + \dots \\ &\quad \sum_{l \neq j} (\lambda_{jl} + \lambda_{lj}) \langle \psi_l^{(1)} \Big| \psi_j^{(1)} \rangle + \langle \psi_j^{(1)} \Big| H^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle + \langle \psi_j^{(0)} \Big| H^{(1)} | \psi_j^{(1)} \rangle. \end{aligned} \tag{185}$$

## A.6 Imaginäre Wellenfunktionen

Abschließend müssen wir uns noch einmal mit der Symmetrie der Wellenfunktion beschäftigen. Die Implementation der FFT aus [40] kann nur mit reeller Symmetrie umgehen. Zur Speicherung der rein imaginären, gestörten Wellenfunktionen negativer Symmetrie müssen wir also die imaginäre Einheit herausziehen und bei jeder Rechnung getrennt berücksichtigen. Wir wollen die Problematik mit dem Impulsoperator im folgenden ausführen. Sie bedeutet nämlich, dass die Symmetriebedingungen (87) und (88) mit einem  $G$ -Vektor durchmultipliziert werden und wodurch diese vertauschen.

$$\begin{aligned} \text{rein reell: } \tilde{c}_{l,k,-G} &= (-G) \cdot c_{l,k,-G} = -G \cdot \overline{c_{l,k,G}} = -\overline{\tilde{c}_{l,k,G}}, \\ \text{rein imaginär: } \tilde{c}_{l,k,-G} &= (-G) \cdot c_{l,k,-G} = (-G) \cdot -\overline{c_{l,k,G}} = \overline{\tilde{c}_{l,k,G}}. \end{aligned} \quad (186)$$






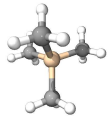
Um die Symmetriebedingungen auch im Falle des auf die Wellenfunktion angewandten Impulsoperators korrekt zu gestalten, muss nicht mit  $G$ , sondern mit  $-iG$  malgenommen werden.  $c_r$  und  $c_i$  bezeichnen hier Real- und Imaginärteil eines Koeffizienten.

$$\begin{aligned} \text{rein reell: } \tilde{c}_{l,k,-G} &= -i(-G) \cdot c_{l,k,-G} = iG \cdot \overline{(c_r + i \cdot c_i)_{l,k,G}} \\ &= \overline{(Gc_i - iGc_r)_{l,k,G}} = \overline{(\tilde{c}_r + i \cdot \tilde{c}_i)_{l,k,G}} = \overline{\tilde{c}_{l,k,G}} \\ \tilde{c}_{l,k,G} &= -i(G) \cdot c_{l,k,G} = -iG \cdot (c_r + i \cdot c_i)_{l,k,G} \\ &= (Gc_i - iGc_r)_{l,k,G} = (\tilde{c}_r + i \cdot \tilde{c}_i)_{l,k,G} = \tilde{c}_{l,k,G}, \\ \text{rein imaginär: } \tilde{c}_{l,k,-G} &= -i(-G) \cdot c_{l,k,-G} = -iG \cdot \overline{(c_r + i \cdot c_i)_{l,k,G}} \\ &= \overline{(-Gc_i + iGc_r)_{l,k,G}} = -\overline{(\tilde{c}_r + i \cdot \tilde{c}_i)_{l,k,G}} = -\overline{\tilde{c}_{l,k,G}} \\ \tilde{c}_{l,k,G} &= -i(G) \cdot c_{l,k,G} = -iG \cdot (c_r + i \cdot c_i)_{l,k,G} \\ &= (Gc_i - iGc_r)_{l,k,G} = (\tilde{c}_r + i \cdot \tilde{c}_i)_{l,k,G} = \tilde{c}_{l,k,G}. \end{aligned} \quad (187)$$

Diese imaginäre Einheit  $-i$  muss irgendwo ihren Ursprung haben. Dies wollen wir kurz und knapp in der nun folgenden Tabelle darstellen. Hierbei soll für die rein imaginären, gestörten Wellenfunktionen erster Ordnung gelten:  $\psi^{(1)} = i\tilde{\psi}^{(1)}$  und  $\tilde{\psi}^{(1)} \in \mathcal{R}$ .

Ausdruck	Bemerkung
$\langle \psi^{(0)}   \hat{p}_i   \psi^{(1)} \rangle = -\langle \psi^{(0)}   -i\hat{p}_i   \tilde{\psi}^{(1)} \rangle$	$-i\hat{p}_i$ belässt Symmetrie, s. (187)
$\langle \psi^{(1)}   \hat{p}_i   \psi^{(0)} \rangle = \langle \tilde{\psi}^{(1)}   -i\hat{p}_i   \psi^{(0)} \rangle$	$-i$ von links, analog auch für $(\hat{r} \times \hat{p})_i$
$\langle \psi^{(0)}   \psi^{(1)} \rangle = i\langle \psi^{(0)}   \tilde{\psi}^{(1)} \rangle = 0$	Gram-Schmidt
$\langle \psi^{(1)}   \psi^{(1)} \rangle = (-i)i\langle \tilde{\psi}^{(1)}   \tilde{\psi}^{(1)} \rangle = 1$	Gram-Schmidt
$\lambda_{il}   \psi_l^{(1)} \rangle = i\lambda_{il}   \tilde{\psi}_l^{(1)} \rangle$	Gradient
$\mathcal{H}^{(0)}   \psi_i^{(1)} \rangle = i\mathcal{H}^{(0)}   \tilde{\psi}_i^{(1)} \rangle$	bleibt
$\hat{p}_i   \psi_l^{(0)} \rangle = i(-i\hat{p}_i   \psi_l^{(0)} \rangle)$	wie gewünscht
$(\hat{r} \times \hat{p})_i   \psi_l^{(0)} \rangle = i(\hat{r} \times -i\hat{p})_i   \psi_l^{(0)} \rangle$	imaginär
$\langle \psi^{(0)}   \hat{p}_i   r' \rangle \langle r'   \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)}   -i\hat{p}_i   r' \rangle \langle r'   \tilde{\psi}^{(1)} \rangle$	$i$ geht zu $\hat{p}_i$ auf linke Seite: $-i$
$\langle \psi^{(0)}   r' \rangle \langle r'   \hat{p}_i   \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)}   r' \rangle \langle r'   i\hat{p}_i   \tilde{\psi}^{(1)} \rangle$	$i$ bleibt rechts: $i$

## B Experimentelle Geometrien

Name	Summenformel	$r_{CC}$	$r_{CH}$	$\alpha_{HCC}$	$\alpha_{HCH}$	Struktur
Methan	$CH_4$	—	2.0674	—	109.47°	
Ethin	$C_2H_2$	2.2903	2.0596	180°	—	
Ethen	$C_2H_4$	2.5307	2.0806	121.04°	118°	
Ethan	$C_2H_6$	2.8917	2.061	109.36°	120°	
Benzol	$C_6H_6$	2.6437	2.0806	120.00°	—	
TMS <sup>a</sup>	$Si(CH_3)_4$	—	2.0598	109.47°	—	

<sup>a</sup> $r_{SiC} = 3.5205$  a.u.,  $\alpha_{CSiC} = 109.47^\circ$ .

**Tabelle 11:** Bindungslängen  $r_{ij}$  und -winkel  $\alpha_{ijk}$  in atomaren Längeneinheiten für einige ausgesuchte Testmoleküle, entnommen aus [133]

Name	Gitterkonstante [Å]	Struktur
Galliumphosphor (GAP)	5.44 (5.45)	Zinkblende ( $F\bar{4}3m$ )
Galliumarsenid (GaAs)	5.635 (5.54)	Zinkblende ( $F\bar{4}3m$ )
Galliumantimon (GaSb)	6.12 (6.09)	Zinkblende ( $F\bar{4}3m$ )
Indiumantimon (InSb)	6.45 (6.49)	Zinkblende ( $F\bar{4}3m$ )

**Tabelle 12:** Bindungslänge und Struktur der Einheitszelle der untersuchten (in Klammern die Raumgruppe) Halbleiter aus [134], in Klammern die von uns im Rahmen der Pseudopotentialmethode benutzten Werte.

## Literatur

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. C-60 - Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [2] Z. Yoshida and E. Osawa. *Aromaticity*. Kagakudojin, Kyoto, 1971.
- [3] Harold Kroto. Symmetry, space, stars and C60. *Reviews of Modern Physics*, 69(3):703–722, 1997.
- [4] S. Iijima. Helical microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [5] V.N. Popov. Carbon Nanotubes: Properties and Application. *Materials Science and Engineering*, 43:61–102, 2004.
- [6] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Soler, A Rubio, and P. Ordejón. Ab initio structural, elastic and vibrational properties of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59(19):12678–12688, 1999.
- [7] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Electronic-Structure of Graphene Tubules Based on C-60. *Physical Review B*, 46(3):1804–1811, 1992.
- [8] R.H. Baughman, A.Z. Zakhidov, and W.A. de Heer. Carbon Nanotubes - The Road Towards Application. *Science*, 297(5582):787–792, 2002.
- [9] Q.H. Wang, T.D. Corrigan, J.Y. Dai, R.P.H. Chang, and A.R. Krauss. Field Emission from Nanotube Bundle Emitters at Low Fields. *Applied Physics Letters*, 70(24):3308–3310, 1997.
- [10] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker. Room-Temperature Transistor Based on a Single Carbon Nanotube. *Nature*, 393(6680):49–52, 1998.
- [11] W.A. Deheer, A. Chatelain, and D. Ugarte. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. *Science*, 270(5239):1179–1180, 1995.
- [12] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, and M.J. Heben. Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nature*, 386(6623):377–379, 1997.
- [13] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, and M.S. Dresselhaus. Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. *Science*, 286(5442):1127–1129, 1999.
- [14] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, and J. Rothe. Small Ti Clusters for Catalysis of Hydrogen Exchange in NaAlH<sub>4</sub>. *Nanotechnology*, 14(7):778–785, 2003.
- [15] J. Lee. Manufacture of a Nanotweezer Using a Length Controlled CNT Arm. *Sensors and Actuators A: Physical*, 120(1):193–198, 2005.

- [16] M. Bockrath, D.H. Cobden, J. Lu, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, T. Balents, and P.L. McEuen. Luttinger-liquid Behaviour in Carbon Nanotubes. *Nature*, 397(6720):598–601, 1999.
- [17] H. Terrones and M. Terrones. Curved nanostructured materials. *New Journal of Physics*, 5(126):1–37, 2003.
- [18] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg. InAs/GaAs Pyramidal Quantum Dots - Strain Distribution, Optical Phonons and Electronic-Structure. *Physical Review B*, 52(16):11969–11981, 1995.
- [19] G. Redmond, D. Fitzmaurice, and M. Grätzel. Visible Light Sensitization by CIS-BIS(Thiocyanato)BIS(2,2'-Bipyridyl-4,'-Dicarboxylato)Ruthenium(II) of a Transparent Nanocrystalline ZnO Film Prepared by Sol-Gel Techniques. *Chemistry of Materials*, 6(5):686–691, 1994.
- [20] A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, and F.K.H. van Landeghem. The effect of thermotherapy using magnetic nanoparticles on rat malignant glioma. *Journal of Neuro-Oncology*, 78:7–14, 2005.
- [21] S.H. Jhi, S.G. Louie, and M.L. Cohen. Electronic properties of oxidized carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 85(8):1710–1713, 2000.
- [22] J.-C. Charlier, T.W. Ebbesen, and Ph. Lambin. Structural and Electronic Properties of Pentagon-Heptagon Pair Defects in Carbon Nanotubes. *Physical Review B*, 53(16):11108–11113, 1996.
- [23] R.P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Caltech: Engineering & Science*, Feb., 1960.
- [24] H. Rohrer, G. Binnig, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57–61, 1982.
- [25] H. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [26] D.M. Eigler and E.K. Schweizer. Positioning Single Atoms With a Scanning Tunneling Microscope. *Nature*, 344(6266):524–526, 1990.
- [27] M.M.J Treacy, T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes. *Nature*, 381(6584):678–680, 1996.
- [28] E.W. Wong, P.E. Sheehan, and C.M. Lieber. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science*, 277(5334):1971–1975, 1997.
- [29] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan. Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*, 358(6383):220–222, 1992.
- [30] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. *Nature*, 363(6430):603–605, 1993.

- [31] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, 273:483–487, July 1996.
- [32] M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, and J.G. Santiesteban. Catalytic Growth of Carbon Microtubules with Fullerene Structure. *Applied Physics Letters*, 62(6):657–659, 1993.
- [33] C.J. Tan, F.H. Hsu, M. Campbell, J. Hoane, J. Benjamin, and J. Brody. Kasparov vs. deep blue - the rematch. <http://www.research.ibm.com/deepblue/>, 1996.
- [34] Nils Boeing. *Alles Nano?! Rowohlt Taschenbuch Verlag*, erste edition, 2004.
- [35] William D. Gropp and Ewing Lusk. *User's Guide for mpich, a Portable Implementation of MPI*. Mathematics and Computer Science Division, Argonne National Laboratory, 1996. ANL-96/6.
- [36] W. Andreoni and A. Curioni. New Advances in Chemistry and Material Science with CPMD and Parallel Computing. *Parallel Computing*, 26(7-8):819–842, 2000.
- [37] D. Marx and J. Hutter. In *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, volume 1 of *NIC Series*, pages 301–440. Forschungszentrum Jülich, Deutschland, 2000.
- [38] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [39] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, and M. Scheffler. Density-functional theory calculations for polyatomic systems: Electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. *Comput. Phys. Comm.*, 107:187, 1997.
- [40] Jan Hamaekers. Ebene-Wellen basiertes, adaptives und paralleles Verfahren für die Dichtefunktionaltheorie. Diplomarbeit, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Bonn, Bonn, Germany, 2002.



- [41] Franz Schwabl. *Quantenmechanik I - eine Einführung*. Axel Springer Verlag, sechste edition, 2002.
- [42] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, first edition, 1989.
- [43] John David Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Axel Springer Verlag, dritte, überarbeitete edition, 2002.
- [44] Udo Scherz. *Quantenmechanik - Eine Einführung mit Anwendungen auf Atome, Moleküle und Festkörper*. Teubner Studienbücher, sechste edition, 1999.
- [45] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Theory - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, first, revised, republished edition, 1996.
- [46] J.M. Mercero, J.M. Matxain, X. Lopez, D.M. York, A. Largo, L.A. Eriksson, and J.M. Ugalde. Theoretical Methods that help understanding the structure and reactivity of gas phase ions. *International Journal of Mass Spectrometry*, 240:37–99, 2005.
- [47] W. Kohn, A.D. Becke, and R.G. Parr. Density Functional Theory of Electronic Structure. *Journal of Physical Chemistry*, 100:12794–12980, 1996.
- [48] L.H. Thomas. The Calculation of Atomic Fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23:542–548, 1927.
- [49] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):864–871, 1964.
- [50] J.T. Chayes, L. Chayes, and M.B. Ruskai. Density functional approach to quantum lattice systems. *Commun. Math. Phys.*, 38:493–518, 1985.
- [51] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the  $v$ -representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76:6062–6065, 1979.
- [52] T.L. Gilbert. Hohenberg-Kohn-Theorem for nonlocal external potentials. *Phys. Rev. B*, 12:2111–2120, 1975.
- [53] J.E. Harriman. Orthonormal orbitals for the representation of an arbitrary density. *Phys. Rev. A*, 24:680–682, 1980.
- [54] W. Kohn and L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):1133–1138, 1964.
- [55] D.M. Ceperley and B.L. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45:566–569, 1980.
- [56] John P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048–5079, 1981.

- [57] Axel M. Becke. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *Journal of Chemical Physics*, 96(3):2155–2160, 1991.
- [58] Matthias Ernzerhof and Gustavo E. Scuseria. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *Journal of Chemical Physics*, 110(11):5029–5036, 1999.
- [59] H. Stoll, C.M.E. Pavlidou, and H. Preuss. On the Calculation of Correlation Energies in the Spin-Density Functional Formalism. *Theor. Chim. Acta*, 49:143–149, 1978.
- [60] Axel M. Becke. Density functional calculations of molecular bond energies. *Journal of Chemical Physics*, 84(8):4524–4529, 1986.
- [61] John P. Perdew and Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23):13244–13249, 1992.
- [62] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [63] Ralf Wildenhues. Implementierung einer Dichtefunktionaltheorie mit Gauß-Funktionen. Diplomarbeit, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Bonn, Bonn, Germany, 2002.
- [64] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, dritte, übersetzte edition, 1968.
- [65] S.V. Vonsovsky and M.I. Katsnelson. *Quantum Solid State Physics*. Axel Springer Verlag, first, translated edition, 1989.
- [66] M. Scheffler M. Fuchs. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Comput. Phys. Commun.*, 119:67–98, 1999.
- [67] D.R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494–1497, 1979.
- [68] D. Sebastiani. *Development of a new ab-initio approach for NMR chemical shifts in periodic systems*. Doktorarbeit, Fakultät der Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany, 2001.
- [69] Leonard Kleinman and D.M. Bylander. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [70] L.J. Sham and M. Schlüter. Density-functional theory of the band gap. *Physical Review B Vol. 32, No. 6*, 32(6):3883–3889, 1985.
- [71] L.J. Sham. Theory of the Shallow Impurity States in Semiconductors. *Physical Review*, 150(2):720–727, 1966.

- [72] John P. Perdew and Mel Levy. Physical Contents of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. *Physical Review Letters*, Vol. 51, No. 20, 51(20), 1983.
- [73] Jochen Garke. Berechnung von Eigenwerten der stationären Schrödingergleichung mit der Kombinationstechnik. Diplomarbeit, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Bonn, Bonn, Germany, 1998.
- [74] A. Holas and N.H. March. Density matrices and density functionals in strong magnetic fields. *Physical Review A*, 56(6), 1997.
- [75] A. Putrino, D. Sebastiani, and M. Parrinello. Generalized variational density functional perturbation theory. *Journal of Chemical Physics*, 113(17), 2000.
- [76] F. Mauri and S.G. Louie. Magnetic Susceptibility of Insulators from First Principles. *Physical Review Letters*, 76(22), 1996.
- [77] Raffaele Resta. Quantum-Mechanical Position Operator in Extended Systems. *Physical Review Letters*, 80(9), 1997.
- [78] G. Berghold, C. Mundy, A. Romero, J. Hutter, and M. Parrinello. General and efficient algorithms for obtaining maximally localized Wannier functions. *M. Phys. Rev.*, 61:10040, 1999.
- [79] Francois Gygi, Jean-Luc Fattebert, and Eric Schwegler. Computation of Maximally Localized Wannier Functions using a simultaneous diagonalization algorithm. *Computer Physics Communications*, 155:1–6, 2003.
- [80] E.M. Purcell, H.C. Torrey, and R.V. Pound. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review*, 69(1-2):37–38, 1946.
- [81] F. Bloch, W.W. Hansen, and M. Packard. The Nuclear Induction Experiment. *Physical Review*, 70(7-8):474–485, 1946.
- [82] Harald Günther. *NMR-Spektroskopie*. Georg Thieme Verlag, dritte, neubearbeitete und erweiterte edition, 1992.
- [83] M. Schindler and W. Kutzelnigg. Theory of magnetic susceptibilities and N.M.R. chemical shifts in terms of localized quantities - IV. Some small molecules with multiple bonds ( $N_2$ , HCN, CO,  $C_2H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $O_3$ , FNO). *Molecular Physics*, 48(4):781–798, 1983.
- [84] R. Ditchfield. Self-Consistent Perturbation-Theory of Diamagnetism .1. Gauge-Invariant LCAO Method for NMR Chemical-Shifts. *Molecular Physics*, 27(4):789–807, 1974.
- [85] W. Kutzelnigg. Theory of Magnetic-Susceptibilities and NMR Chemical-shifts in Terms of Localized Quantities. *Israel Journal of Chemistry*, 19(1-4):193–200, 1980.
- [86] M. Schindler and W. Kutzelnigg. Theory of magnetic susceptibilities and N.M.R. chemical shifts in terms of localized quantities - II. Application to some simple molecules. *Journal of Chemical Physics*, 76(4):1919–1933, 1982.

- [87] T.A. Keith and R.F.W. Bader. Calculation of Magnetic Response Properties Using Atoms in Molecules. *Chemical Physics Letters*, 194(1-2):1–8, 1992.
- [88] T.A. Keith and R.F.W. Bader. Calculation of Magnetic Response Properties Using a Continuous Set of Gauge Transformations. *Chemical Physics Letters*, 210(1-3):223–231, 1993.
- [89] D. Sebastiani and M. Parrinello. A New ab-initio Approach for NMR Chemical Shifts in Periodic Systems. *J. Phys. Chem. A*, 105:1951–1958, 2001.
- [90] R.M. Stevens, W.N. Lipscomb, and R.M. Pitzer. Perturbed Hartree-Fock Calculations. 1. Magnetic Susceptibility and Shielding in LiH Molecule. *Journal of Chemical Physics*, 38(2):550–, 1963.
- [91] A.K. Jameson and C.J. Jameson. Gas-Phase  $^{13}\text{C}$  Chemical Shifts in the zero-pressure limit: Refinements to the absolute shielding Scale for  $^{13}\text{C}$ . *Chemical Physics Letters*, 134(5):461–466, 1987.
- [92] W.T. Raynes, R. McVay, and S.J. Wright. An Improved C-13 Nuclear Shielding Scale. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions II*, 85(6):759–763, 1989.
- [93] A.K. Jameson and C.J. Jameson. Absolute Shielding Scale for Si-29. *Chemical Physics Letters*, 149(3):300–305, 1987.
- [94] P.J. Mohr, B.N. Taylor, J. Baker, M. Douma, and S. Kotochigova. The 2002 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants. <http://physics.nist.gov/cuu/constants>, October 2006.
- [95] M. Griebel. *Praktische Mathematik. Vorlesungsmitschrift*, 2006.
- [96] Josef Stoer. *Numerische Mathematik 1*. Springer-Verlag, ninth edition, 2004.
- [97] F. Gygi. Adaptive riemannian metric for Plane-Wave Electronic-Structure Calculations. *Europhys. Lett.*, 19(7):617f, 1992.
- [98] F. Gygi. Electronic-structure calculations in adaptive coordinates. *Physical Review B*, 48:11692ff, 1993.
- [99] W.H. Press, S.A. Teukosly, W.T. Verrtling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing, ch. 12.1*. Cambridge University Press, first edition, 1992.
- [100] *FFTW: An Adaptive Software Architecture for the FFT*, volume 3 of *ICASSP*, 1998.
- [101] M. Galassi et al. *GNU Scientific Library Reference Manual*, revised second edition, 1992.
- [102] R. Fletcher and C.M. Reeves. Function minimization by conjugate gradients. *Computer Journal*, 7(2):148–154, 1964.

- [103] E. Polak and G. Ribière. Note sur la Convergence de la Méthodes de Directions Conjugées. *Revue Francaise d'Informatique et de Recherche Opérationelle*, 3(16):35–43, 1969.
- [104] C.G. Broyden. An Example of numerical nonconvergence of a variable-metric method. *J. Inst. Math. App.*, 6:222, 1970.
- [105] R. Fletcher. A new approach to variable metric algorithms. *Computer Journal*, 13(3):317ff, 1970.
- [106] D. Goldfarb. A Family of variable-metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation*, 24(109):23ff, 1970.
- [107] D.F. Shanno. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 24(111):647ff, 1970.
- [108] M.P. Teter, M.C. Payne, and D.C. Allan. Solutions of Schroedinger's equation for large systems. *Physical Review B*, 40(18):12255–12263, 1989.
- [109] Gene H. Golub and Charles F. Van Loan. *Matrix Computations*. The John Hopkins University Press, second edition, 1989.
- [110] W. Gropp, E. Lusk, N. Doss, and A. Skjellum. A high-performance, portable implementation of the MPI message passing interface standard. *Parallel Computing*, 22(6):789–828, September 1996.
- [111] R.A. Whiteside. A Parallel Jacobi Diagonalization Algorithm For a Loop Multiple Processor System. *IEEE Transactions on Computers*, 33(5):409–413, 1984.
- [112] P. Tervola and W. Yeung. Parallel Jacobi Algorithm for Matrix Diagonalization on Transputer Networks. *Parallel Computing*, 17(2-3):155–163, 1991.
- [113] J.D'Ans, J. Bartels, P. Ten Bruggencate, A. Eucken, G. Joos, and W.A. Rooth. *Landolt-Börnstein - Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*. II. 9/10. Axel Springer Verlag, sechste edition, 1962.
- [114] M. Schindler and W. Kutzelnigg. Theory of Magnetic Susceptibilities and NMR Chemical Shifts in Terms of Localized Quantities - 3. Application to Hydrocarbons and Other Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983(105):1360–1370, 1983.
- [115] R. Höller and H. Lischka. Coupled-Hartree-Fock calculations of susceptibilities and magnetic shielding constants - I. The first row hydrides  $LiH$ ,  $BeH_2$ ,  $BH_3$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  and  $HF$ , and the hydrocarbons  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  and  $C_2H_6$ . *Molecular Physics*, 41(5):1017–1040, 1980.
- [116] A.E. Hansen and T.D. Bouman. Localized orbital/local origin method for calculation and analysis of NMR shieldings. Applications to  $^{13}C$  shielding tensors. *J. Chem. Phys.*, 82(11):5035–5047, 1985.

- [117] F. Mauri, B.G. Pfroemer, and S.G. Louie. Ab Initio Theory of NMR Chemical Shifts in Solids and Liquids. *Physical Review Letters*, 77(26), 1996.
- [118] S. Mohanty. Proton Magnetic Shielding Anisotropy in Acetylene. *Molecular Physics*, 25(5):1173–1183, 1973.
- [119] L. Petraticis and C.H. Sederholm. Temperature-dependent Chemical Shifts in NMR Spectra of Gases. *Journal of Chemical Physics*, 35(4):1174–, 1961.
- [120] W.T. Raynes. *Nuclear Magnetic Resonance*, volume 7. The Chemical Society, London, 1978.
- [121] T.A. Keith and R.F.W. Bader. Topological analysis of magnetically induced molecular current distributions. *Journal of Chemical Physics*, 99(5):3669–3682, 1993.
- [122] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space Gaussian Pseudopotentials. *Physical Review B*, 54(3):1703–1710, 1996.
- [123] S. Jones. Organic spectra - spectral archive A. <http://chem.cofc.edu/orgSpec/A/acetanilide/carbon.pdf>, 1991.
- [124] H.J. Wasserman, R.R. Ryan, and S.P. Layne. Structure of acetanilide (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO) at 113 K. *Acta Cryst.*, C41:783–785, 1985.
- [125] L. Wendler and V. M. Fomin. Persistent currents in a thin hollow cylinder: the role of virtual channels. *Zeitschrift für Physik B, Springer Verlag*, 96:373–381, 1995.
- [126] A. Bachtold, C. Strunk, J.P. Salvetat, J.M. Bonard, L. Forro, T. Nussbaumer, and C. Schonenberger. Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes. *Nature*, 397(6721):673–675, 1999.
- [127] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73(2):515–562, 2001.
- [128] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, and A.J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [129] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, and J.C. Hummelen. Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 11(1):15–26, 2001.
- [130] K. Tsukagoshi, B.W. Alphenaar, and H. Ago. Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube. *Nature*, 401(6753):572–574, 1999.
- [131] K. Tsukagoshi, B.W. Alphenaar, and H. Ago. Spin Electronics Using Carbon Nanotubes. *Physica E-Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 6(1-4):848–851, 2000.

- 
- [132] Paula Sánchez-Friera and R.W. Godby. Efficient Total Energy Calculations from Self-Energy Models. *Physical Review Letters*, 2000.
- [133] E.L. Willighagen, G.Josten, and M.Fleuren. Woordenboek organische chemi. <http://www.woc.science.ru.nl/>, 2006.
- [134] D.R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 73<sup>rd</sup> edition, 1992.

**List of Algorithms**

1	Flussdiagramm: Paralleles Gram-Schmidt . . . . .	81
2	Fletcher-Reeves . . . . .	88
3	Armijo . . . . .	89
4	Grundzustandsfindung . . . . .	91
5	Wannieralgorithmus . . . . .	97
6	Ringelspiel . . . . .	99
7	Parallele Jacobi Diagonalisierung . . . . .	100
8	Spaltenaustausch bei parallelem Jacobi . . . . .	101



## Abbildungsverzeichnis

1	Schematik und TEM/SEM-Aufnahmen von Nanoröhren . . . . .	7
2	Ortsoperatorproblematik . . . . .	64
3	Stern-Gerlach-Versuch und para-/diamagnetisch [82] . . . . .	65
4	Niveaufenspaltung im äußeren Magnetfeld [82] . . . . .	66
5	$^1H$ -NMR-Messung von Benzylacetat . . . . .	68
6	FFT zwischen realem und reziprokem Gitter . . . . .	78
7	Koeffizienten- und Orbitalverteilung . . . . .	79
8	Multi-Level-Gitterstruktur . . . . .	82
9	Darstellung der Indexgeneration . . . . .	98
10	Wasserstoffmolekül . . . . .	103
11	Stromdichte des Wasserstoff im äußeren Magnetfeld . . . . .	104
12	$H_2$ -Stromfluss . . . . .	105
13	Koordinatenkonvergenz . . . . .	107
14	Kohlenwasserstoffe: Konvergenz der Gesamtenergie $E^{(0)}$ . . . . .	108
15	Kohlenwasserstoffe: Energiefunktionale $\mathcal{E}^{(2)}$ gegen Diskretisierungsparameter . . . . .	109
	15.1 $C_2H_2$ . . . . .	109
	15.2 $C_2H_6$ . . . . .	109
	15.3 $CH_4$ . . . . .	109
	15.4 $TMS$ . . . . .	109
16	Kohlenwasserstoffe: Endresultate gegen Diskretisierungsparameter . . . . .	110
	16.1 Magnetische Suszeptibilität $\chi^{iso}$ . . . . .	110
	16.2 gemittelter Wasserstoffabschirmtensor $\sigma_H^{iso}$ . . . . .	110
	16.3 gemittelter Kohlenstoffabschirmtensor $\sigma_C^{iso}$ . . . . .	110
17	Kohlenwasserstoffe: Konvergenz des Randfehlers . . . . .	112
	17.1 $C_2H_2$ , Endwerte . . . . .	112
	17.2 $TMS$ , Endwerte . . . . .	112
18	Kohlenwasserstoffe: Streuung der Endresultate gegen Startwerte . . . . .	114
	18.1 $C_2H_2$ , Startwertschwankung . . . . .	114
	18.2 $TMS$ , Startwertschwankung . . . . .	114
19	Berechnete Stromdichte: $C_2H_2$ . . . . .	118
	19.1 $C_2H_2$ , Isofläche . . . . .	118
	19.2 $C_2H_2$ , Stromvektorfeld . . . . .	118
20	Berechnete Stromdichte: $C_2H_6$ . . . . .	119
	20.1 $C_2H_6$ , Isofläche . . . . .	119
	20.2 $C_2H_6$ , Stromvektorfeld . . . . .	119
21	Berechnete Stromdichte: $TMS$ . . . . .	119
	21.1 $TMS$ , Isofläche . . . . .	119
	21.2 $TMS$ , Stromvektorfeld . . . . .	119
22	Vergleich Stromdichte $CH_4$ . . . . .	120
	22.1 Isoflächen der berechneten Stromdichte . . . . .	120
	22.2 Berechnetes Stromvektorfeld . . . . .	120
	22.3 Stromdichte mit Niveaulinien aus [121] . . . . .	120
23	Vergleich Stromdichte $C_2H_4$ . . . . .	121
	23.1 Isoflächen der berechneten Stromdichte . . . . .	121

23.2	Berechnetes Stromvektorfeld . . . . .	121
23.3	Stromdichte mit Niveaulinien aus [121] . . . . .	121
24	Vergleich Stromdichte $C_6H_6$ . . . . .	122
24.1	Isoflächen der berechneten Stromdichte mit unterlegtem Stromvektorfeld . . . . .	122
24.2	Stromdichte mit Niveaulinien, CSDGT aus [88] . . . . .	122
24.3	Stromdichte mit Niveaulinien, symmetriezentriert aus [88] . . . . .	122
24.4	Stromdichte mit Niveaulinien, IGAIM aus [88] . . . . .	122
25	Laufzeitanalyse, TMS, 1,2,4,8 Prozesse, Psi . . . . .	125
26	Laufzeitanalyse, TMS, 1,2,4,8 Prozesse, Psi . . . . .	126
27	Laufzeitanalyse, TMS, 1,2,4,8 Prozesse, gesamt . . . . .	126
27.1	Speed-Up, Konturplot . . . . .	126
27.2	Speed-Up, 3D-Plot . . . . .	126
28	Halbleiter: Berechnete und experimentelle Bandlücken . . . . .	127
29	Acetanilid . . . . .	128
29.1	Chemische Struktur . . . . .	128
29.2	$^{13}C$ -Resonanzspektrum . . . . .	128
30	Acetanilid: Isotropische Kohlenstoffabschirmung $\sigma_C^{iso}$ . . . . .	129
31	Geometrie und Grundzustandsdichte des NT (5,0) . . . . .	130
31.1	geometrische Struktur . . . . .	130
31.2	Ladungsverteilung, längs . . . . .	130
31.3	Ladungsverteilung, quer . . . . .	130
32	Gewählte Schnittebenen für NT (5,0) . . . . .	131
32.1	Feld quer . . . . .	131
32.2	Schnittebene 1, Feld längs . . . . .	131
32.3	Schnittebene 2, Feld längs . . . . .	131
33	Berechnete Stromvektorfelder und zugehörige Isoflächen für 12 Ht, oben mit Feldrichtung in Richtung der Symmetriachse, unten quer zur Symmetrierichtung. . . . .	132
33.1	NT (5,0), Isoflächen der Stromdichte (0.005 bis 0.075 in 0.005-Schritten), 12 Ht, Feld längs (Ebene 1) . . . . .	132
33.2	NT (5,0), Stromvektorfeld, 12 Ht, Feld längs . . . . .	132
33.3	NT (5,0), Isoflächen der Stromdichte (0.01 bis 0.1 in 0.01-Schritten, 0.1 bis 0.18 in 0.02-Schritten), 12 Ht, Feld quer . . . . .	132
33.4	NT (5,0), Stromvektorfeld, 12 Ht, Feld quer . . . . .	132
34	Berechnete Stromvektorfelder und zugehörige Isoflächen für 24 Ht, oben mit Feldrichtung in Richtung der Symmetriachse, unten quer zur Symmetrierichtung. . . . .	133
34.1	NT (5,0), Isoflächen der Stromdichte (0.01 bis 0.1 in 0.01-Schritten, 0.1 bis 0.28 in 0.02-Schritten), 24 Ht, Feld längs (Ebene 2) . . . . .	133
34.2	NT (5,0), Stromvektorfeld, 24 Ht, Feld längs . . . . .	133
34.3	NT (5,0), Isoflächen der Stromdichte (0.01 bis 0.1 in 0.01-Schritten, 0.1 bis 0.3 in 0.02-Schritten), 24 Ht, Feld quer . . . . .	133
34.4	NT (5,0), Stromvektorfeld, 24 Ht, Feld quer . . . . .	133

## Tabellenverzeichnis

1	Definition der verschiedenen benötigten Anzahlen durch die Diskretisierung . . . . .	78
2	Anzahl FFT für Stromdichte . . . . .	93
3	Verschiebungstensorparameter . . . . .	94
4	Gewählte Abschneideenergien . . . . .	107
5	Kohlenwasserstoffe: Extrapolierte, ungeeichte Endwerte für $\frac{1}{E_{cut}} \rightarrow 0$	111
6	Kohlenwasserstoffe: Gesamtfehlerabschätzung . . . . .	115
7	Kohlenwasserstoffe: Magnetische Suszeptibilität . . . . .	116
8	Kohlenwasserstoffe: Chemischer Abschirmtensor $^1H$ . . . . .	116
9	Kohlenwasserstoffe: Chemischer Abschirmtensor $^{13}C$ . . . . .	117
10	Geometrische Charakteristika der Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	130
11	Kohlenwasserstoffe: Bindungswinkel und -längen . . . . .	149
12	Halbleiter: Gitterkonstante und Struktur . . . . .	149