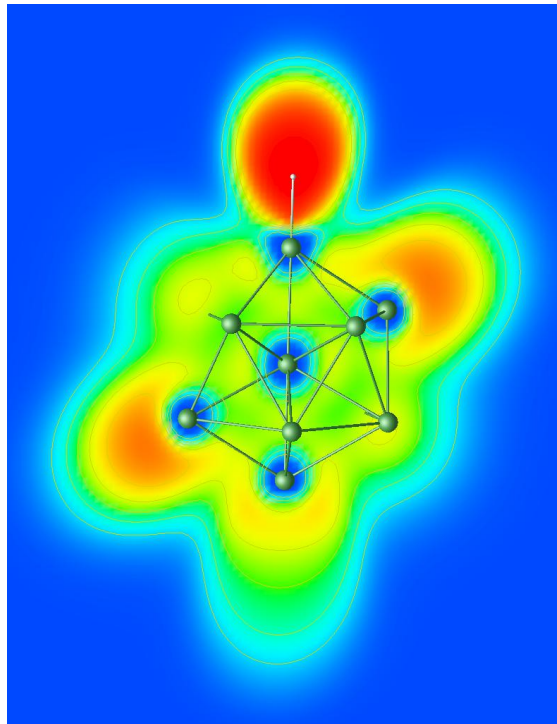


# Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen zu magnetischen Effekten in Clustern



**Diplomarbeit**

von

**Manuel Matt**

Universität Konstanz

Fachbereich Physik

Lehrstuhl von Prof. Dr. Peter Nielaba

**Mai 2011**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>11</b>
	Vielteilchenproblem . . . . .	11
2.1	Vielteilchenproblem . . . . .	11
2.2	Born-Oppenheimer Näherung . . . . .	12
2.3	Hellmann-Feynmann Theorem . . . . .	13
2.4	Hartree-Fock Methode . . . . .	14
2.5	Thomas-Fermi-Dirac Näherung . . . . .	16
	<b>Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>18</b>
2.6	Hohenberg-Kohn-Theorem . . . . .	18
2.7	Kohn-Sham Gleichungen . . . . .	20
2.8	Austausch-Korrelations-Funktionale . . . . .	23
	2.8.1 Die Lokale Dichte Näherung . . . . .	23
	2.8.2 Generalisierte Gradienten . . . . .	24
2.9	Pseudopotentiale . . . . .	26
2.10	Erweiterungen der Dichtefunktionaltheorie . . . . .	30
	2.10.1 Spin-Dichtefunktionaltheorie . . . . .	30
	2.10.2 Magnetfeld-Dichtefunktionaltheorie . . . . .	31
	2.10.3 Strom-Dichtefunktionaltheorie . . . . .	32
	2.10.4 Optimierte effektive Potentiale . . . . .	33
2.11	Energieeigenwerte . . . . .	35
2.12	Elektronen Lokalisierungs-Funktion . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Der Kode: Octopus</b>	<b>39</b>
3.1	Wichtige Optionen . . . . .	39
3.2	Verwendete Einheiten . . . . .	43
3.3	Verwendete Rechencluster . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>45</b>
4.1	Gridabstand und Radius . . . . .	45
4.2	Das Wasserstoffatom . . . . .	49
4.3	Das Wasserstoff Molekül . . . . .	52

4.4	AlH	59
4.5	Al <sub>13</sub> H	62
4.5.1	Geometrie	63
4.5.2	Elektronendichte	69
4.5.3	Elektronenlokalisierungsfunktion	79
4.5.4	Stromdichte	84
4.5.5	Energien	86
4.6	Al <sub>13</sub> H <sub>2</sub>	92
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>99</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	HK-Theorem – KS-Gleichung . . . . .	22
2.2	Pseudopotential aus [HSC79] . . . . .	26
2.3	Energieniveaus . . . . .	35
4.1	Gridabstand und Radius: <i>radius</i> . . . . .	46
4.2	Gridabstand und Radius: <i>spacing</i> . . . . .	47
4.3	Gridabstand und Radius: Rechenzeit . . . . .	48
4.4	H: Grundzustandsenergie . . . . .	49
4.5	H: Elektronendichte . . . . .	51
4.6	H <sub>2</sub> : Grundzustandsenergie (oszillierend) . . . . .	52
4.7	H <sub>2</sub> : Grundzustandsenergie . . . . .	53
4.8	H <sub>2</sub> : Elektronendichte, ELF, Stromdichte . . . . .	57
4.9	H <sub>2</sub> : Elektronen- und Stromdichteverteilung in 1D . . . . .	58
4.10	AlH: Elektronendichte . . . . .	60
4.11	AlH: Stromdichte . . . . .	61
4.12	AlH: Elektronen- und Stromdichte in 1D . . . . .	61
4.13	Al <sub>1</sub> 3H: Geometrie . . . . .	64
4.14	Al <sub>1</sub> 3H: radiale Paarverteilungsfunktion . . . . .	64
4.15	Al <sub>1</sub> 3H: Geometrie ( $\mathbf{B} = B_z = 100kT$ ) . . . . .	66
4.16	Al <sub>1</sub> 3H: radiale Paarverteilungsfunktion ( $\mathbf{B} = B_z$ ) . . . . .	67
4.17	Al <sub>1</sub> 3H: sim-Funktion . . . . .	68
4.18	Al <sub>1</sub> 3H: Isoflächen der Elektronendichte ( $\mathbf{B} = B_z$ ) . . . . .	70
4.19	Al <sub>1</sub> 3H: Isoflächen der Elektronendichte ( $\mathbf{B} = B_y$ ) . . . . .	71
4.20	Al <sub>1</sub> 3H: Slabs der Elektronendichte (Face, $\mathbf{B} = B_z$ ) . . . . .	72
4.21	Al <sub>1</sub> 3H: Slabs der Elektronendichte (Top, $\mathbf{B} = B_z$ ) . . . . .	73
4.22	Al <sub>1</sub> 3H <sup>-</sup> : Elektronendichte in 1D (Top, $\mathbf{B} = B_z$ ) . . . . .	74
4.23	Al <sub>1</sub> 3H <sup>-</sup> : Elektronendichte in 1D (Top, $\mathbf{B} = B_{\perp z}$ ) . . . . .	75
4.24	Al <sub>1</sub> 3H <sup>-</sup> : Elektronendichte in 1D (Face, $\mathbf{B} = B_z$ ) . . . . .	76
4.25	Al <sub>1</sub> 3H <sup>-</sup> : Elektronendichte in 1D (Face, $\mathbf{B} = B_{\perp z}$ ) . . . . .	77
4.26	Al <sub>1</sub> 3H <sup>-</sup> : Magnetisierung . . . . .	78
4.27	Al <sub>13</sub> H: Slabs der ELF . . . . .	79
4.28	Al <sub>13</sub> H: Slabs der ELF ( $\mathbf{B} = B_z = 100kT$ ) . . . . .	81
4.29	Al <sub>13</sub> H <sup>-</sup> : Slabs der ELF ( $\mathbf{B} = B_z = 1MT$ ) . . . . .	82

4.30	$\text{Al}_{13}\text{H}^-$ : ELF in 1D (Face, $\mathbf{B} = B_z$ ) . . . . .	83
4.31	$\text{Al}_{13}\text{H}$ : Isoflächen der Stromdichten ( $\mathbf{B} = B_z = 1MT$ ) . . . . .	84
4.32	$\text{Al}_{13}\text{H}$ : Stromdichten in 1D ( $\mathbf{B} = B_z = 1MT$ ) . . . . .	85
4.33	$\text{Al}_{13}\text{H}$ : Grundzustandsenergien . . . . .	90
4.34	$\text{Al}_{13}\text{H}_2$ : Geometrien (1) . . . . .	95
4.35	$\text{Al}_{13}\text{H}_2$ : Geometrien (2) . . . . .	96

# Tabellenverzeichnis

4.1	H <sub>2</sub> : Abstand als Funktion von $\mathbf{B}$ . . . . .	55
4.2	H <sub>2</sub> <sup>+</sup> : Abstand als Funktion von $\mathbf{B}$ . . . . .	55
4.3	Al <sub>13</sub> H: Grundzustandsenergien . . . . .	86
4.4	Al <sub>13</sub> H: Grundzustandsenergien ( $\mathbf{B} = B_x$ ) . . . . .	87
4.5	Al <sub>13</sub> H: Grundzustandsenergien ( $\mathbf{B} = B_y$ ) . . . . .	87
4.6	Al <sub>13</sub> H: Grundzustandsenergien ( $\mathbf{B} = B_x y z$ ) . . . . .	87
4.7	Al <sub>13</sub> H: Grundzustandsenergien ( $\mathbf{B} = B_z$ , Teil 1) . . . . .	88
4.8	Al <sub>13</sub> H: Grundzustandsenergien ( $\mathbf{B} = B_z$ , Teil 2) . . . . .	88
4.9	Al <sub>13</sub> H: Grundzustandsenergien mit Geometrieoptimierung ( $\mathbf{B} = B_z$ ) . . . . .	89
4.10	Al <sub>13</sub> H: HOMO-LUMO Energielücke ( $\mathbf{B} = B_z$ ) . . . . .	91
4.11	Al <sub>13</sub> H: HOMO-LUMO Energielücke mit Geometrieopt. ( $\mathbf{B} = B_z$ ) . . . . .	91
4.12	Al <sub>13</sub> H <sub>2</sub> : Grundzustandsenergien . . . . .	93
4.13	Al <sub>13</sub> H <sub>2</sub> : HOMO-LUMO Energielücke . . . . .	96





# 1 Einleitung

Cluster im Allgemeinen beschreiben Zusammenschlüsse von einzelnen Systemen zu etwas Größerem. Diese Systeme können atomar sein oder aber ganze Galaxien beinhalten. Der hier verwendete Begriff des Clusters, der zur besseren Abgrenzung auch atomarer Cluster genannt wird, beschreibt eine Klasse von Materialien, welche einen Übergangsbereich zwischen Atomen oder Molekülen und Festkörpern darstellt [Ell94]. Diese Cluster haben eine Größe von wenigen ( $\geq 2$ ) bis hin zu Tausenden von Atomen. Cluster stellen aber nicht nur wegen ihrer Größe einen Übergangsbereich dar, auch physikalisch bilden sie einen Übergang zwischen der Quantenmechanik, welche atomare Systeme beschreibt und der Festkörperphysik, welche die Eigenschaften von makroskopischen Körpern betrachtet. In dieser Arbeit werden nur Cluster mit einer Größe von deutlich unter einhundert Atomen behandelt. Die bekanntesten Cluster dieser Art sind die Fullerene, welche sphärisch aus Kohlenstoff aufgebaut sind. Eines der ältesten dieser Art ist das Buckminster-Fulleren („Fußball-Fulleren“), welches bereits 1985 experimentell nachgewiesen wurde [HWK85]. Cluster dieser Größe werden von quantenmechanischen Effekten dominiert.

Ihre besonderen magnetischen Eigenschaften äußern sich beispielsweise in einem vom äußeren Magnetfeld abhängigen Widerstand [SSG06].

Das Schalenmodell der Clusterphysik sagt voraus, dass ein Cluster mit 40 Valenzelektronen besonders stabil sein sollte [Mos91]. Dies ist beispielsweise bei  $\text{Al}_{13}\text{H}$  der Fall. Da jedes Aluminium-Atom drei Valenzelektronen liefert und das Wasserstoff-Atom eines, kommen wir genau auf 40 Elektronen. Experimentell wird jedoch der einfach negative geladene Fall betrachtet, so dass wir auf 41 Valenzelektronen kommen. Experimentell wurde festgestellt [AG09], dass es mehrere Clusterkonfigurationen (Top: der Wasserstoff ist nur an einen Aluminium-Kern gebunden und Face: der Wasserstoff ist an drei Aluminium-Kerne gebunden) gibt, die aber energetisch nicht gleich günstig sind. Als Grund dafür nimmt man eine unterschiedlich starke Lokalisierung der Elektronen bei dem Wasserstoff der jeweiligen Konfiguration an.

Innerhalb des Sonderforschungsbereichs 767 stellte sich nun die Frage, ob es möglich sein könnte, zwischen zwei Isomeren des  $\text{Al}_{13}\text{H}$  Clusters mit Hilfe eines äußeren Magnetfeldes zu schalten.

Diese Arbeit soll einen wichtigen Beitrag zum Verständnis von Effekten von äuße-

ren Magnetfeldern auf Cluster liefern. Darüber hinaus sollen Vorhersagen für die Schaltbarkeit des  $\text{Al}_{13}\text{H}$  getroffen werden.

Um dieses Ziel zu erreichen, wird die Spin-Dichtefunktionaltheorie verwendet. Des Weiteren soll mit Hilfe von Komponenten der Strom-Dichtefunktionaltheorie, welche Gegenstand aktueller Forschung ist [AVT10], die Ausbildung von Strömen im Innern der Cluster, abhängig vom äußeren Magnetfeld, betrachtet werden.

Zuerst soll jedoch der Einfluss eines äußeren Magnetfeldes auf einfachere Systeme wie dem Wasserstoff betrachtet werden.

Abschließend wird sich diese Arbeit zu Vergleichszwecken mit dem  $\text{Al}_{13}\text{H}_2$  Cluster beschäftigen.

## 2 Theorie

Die folgenden theoretischen Grundlagen folgen im Wesentlichen den Darstellungen der Diplomarbeit [Sch07], den Doktorarbeiten [Hel06], [Nok10], [Gol08], [Oli08], dem Artikel [EOC09] und dem Buch [Mar04].

Zusätzlich verwendete Quellen sind an den entsprechenden Stellen vermerkt.

### 2.1 Vielteilchenproblem

Ein System mit  $N$  Elektronen und  $M$  Atom-Kernen wird in nicht-relativistischer Näherung durch die  $N + M$  Teilchen Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) , \quad (2.1)$$

wobei  $\mathbf{r}_i$  und  $\mathbf{R}_I$  die Positionen der Elektronen und der Kerne sind und  $t$  die Zeit ist.  $\Psi$  ist die (quantenmechanische) Vielteilchen-Wellenfunktion.

Der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  des Vielteilchen-Systems kann geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) &= \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_{I=1}^M \frac{\hat{\mathbf{P}}_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I=1}^{N,M} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \\ &+ \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\substack{I,J=1 \\ I < J}}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ &= T_e + T_K + V_{Ke} + V_{ee} + V_{KK} . \quad (2.2) \end{aligned}$$

Dabei sind  $\hat{\mathbf{p}}_i$  und  $\hat{\mathbf{P}}_I$  die Impulse des  $i$ -ten Elektrons und des  $I$ -ten Kerns,  $m_e$  ist die Masse des Elektrons,  $M_I$  ist die Masse und  $Z_I$  ist die Atomzahl (Anzahl der positiven Ladungen im Kern in Einheiten von  $e$ ) des  $I$ -ten Kerns.

Die ersten beiden Terme in 2.2 beschreiben die kinetische Energie des Elektrons beziehungsweise die kinetische Energie der Kerne. Die restlichen drei Terme beschreiben die Wechselwirkung zwischen Kerne und Elektronen, zwischen Elektronen untereinander und zwischen Kernen untereinander. Die Einschränkung  $i < j$

beziehungsweise  $I < J$  der letzten beiden Summen verhindert Doppelzählungen. Für den Fall eines zeitunabhängigen Hamilton-Operators, können wir den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (2.3)$$

machen und erhalten die nicht-relativistische zeitunabhängige Vielteilchen Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) . \quad (2.4)$$

Was für ein Wasserstoffatom ( $N = 1, M = 1$ ) noch relativ einfach zu lösen ist, ist im allgemeinen für größere Systeme ( $N + M \gg 1$ ) nicht mehr rechenbar.

Aus diesem Grund wurden im Laufe des letzten Jahrhunderts alternative Formulierungen der Vielteilchen Schrödinger-Gleichung, sowie Näherungsverfahren dazu entwickelt.

Die Wichtigsten davon sollen in den nächsten Abschnitten kurz skizziert werden.

## 2.2 Born-Oppenheimer Näherung

Die erste Näherung, die standardmäßig gemacht wird, ist die Separation der Bewegung der Kerne und der Elektronen.

Dies kann man durch den großen Massenunterschied ( $\approx Z \cdot 2000$ ) zwischen Elektronen und Kern begründen. Die Elektronen folgen den Kernen „quasi instantan“ und relaxieren in ihren Grundzustand.

Entsprechend kann man sich innerhalb dieser Näherung auf die Lösung eines der beiden Untersysteme (Elektronen bei gegebenen Atompositionen, Atombewegung bei gegebener Elektronenverteilung) beschränken:

$$H = T_K + V_{KK} + H_e \quad (2.5)$$

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ext} . \quad (2.6)$$

$V_{ext}$  beschreibt nun das Potential der Kerne, welches auf die Elektronen wirkt.

Entsprechend separiert in dieser Näherung die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  in einen ionischen Anteil  $\Psi_K$  und einen elektronischen Anteil  $\Psi_0$ :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) = \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \cdot \Psi_K(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2.7)$$

Für eine vorgegebene Ionenkonfiguration ergibt sich die Grundzustandsenergie der Elektronen zu

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle , \quad (2.8)$$

welche dann als Konstante in den Hamilton-Operator des Gesamtsystems einfließt

$$H = T_K + V_{KK} + E_0 . \quad (2.9)$$

Will man nicht die Bewegung der Atome studieren, sondern den Grundzustand des Gesamtsystems finden, so muss der Grundzustand der Untersysteme in einem Iterationsverfahren immer wieder neu ermittelt werden. Dies muss solange gemacht werden, bis Selbstkonsistenz eintritt, das heißt, bis sich der Grundzustand der Untersysteme nach Optimierung des jeweils anderen, nicht mehr ändert.

Die Born-Oppenheimer Näherung kann allerdings auch zu Problemen führen. Dies ist der Fall, wenn es entartete, oder fast entartete elektronischen Zustände gibt. Diese nicht-adiabatische Kopplung spielt zum Beispiel bei chemischen Reaktionen eine große Rolle.

## 2.3 Hellmann-Feynmann Theorem

Das Hellmann-Feynmann Theorem oder auch Kraft Theorem (Force theorem) genannt, beschreibt die Kraft, die das System auf ein Teilchen, zum Beispiel einen Atomkern, mit Position  $R_K$  ausübt:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_K &= -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_K} \\ &= -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_K} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_K} \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_K} \right\rangle - \frac{\partial E_{KK}}{\partial \mathbf{R}_K} . \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dabei ist  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  die  $N$  Elektronen-Wellenfunktion und  $E_{KK}$  die Kern-Kern Wechselwirkungsenergie. Das zweite Gleichheitszeichen kommt aus

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.11)$$

mit  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . Die beiden mittleren Terme in der zweiten Zeile von (2.10) heben sich im allgemeinen heraus, so dass gilt:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_K &= -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_K} \right| \Psi \right\rangle - \frac{\partial E_{KK}}{\partial \mathbf{R}_K} \\ &= -\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_K} - \frac{\partial E_{KK}}{\partial \mathbf{R}_K} , \end{aligned} \quad (2.12)$$

wobei die Elektronen-Dichte  $n(\mathbf{r})$  gegeben ist durch

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \frac{\langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \\ &= N \frac{\sum_{\sigma} \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}{\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

mit dem Dichte-Operator  $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  und dem Spin  $\sigma$ .

Der erste Term in der zweiten Zeile von Gleichung (2.12) ist der Gradient der Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen.

Gleichung (2.12) gilt allerdings nicht, wenn die verwendete Basis unvollständig ist und vom Ort abhängt. Der zusätzliche Beitrag wird Pulay-Kraft genannt.

Hier liegt ein Vorteil in ebenen Wellen, denn diese hängen nicht vom Ort ab.

In bestimmten Fällen, zum Beispiel wenn man den Basis-Satz ändert (Veränderung der Box-Größe), kann aber auch bei ebenen Wellen eine von Null verschiedene Pulay-Kraft auftreten [Kra08].

## 2.4 Hartree-Fock Methode

Eine Möglichkeit zur näherungsweisen Lösung des Vielteilchenproblems ist die Hartree-Fock Methode.

Dabei nähert man die elektronische Wellenfunktion  $\Psi$  durch ein antisymmetrisches Produkt von orthonormierten Spinorbitalen  $\Phi_i$  mit

$$\Phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) = \Phi_i^{\sigma}(\mathbf{r}_i) \cdot \chi(\sigma_i), \quad (2.14)$$

wobei  $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$  das Ortsorbital und  $\chi(\sigma_i)$  die Spinfunktion des  $i$ -ten Elektrons am Ort  $\mathbf{r}_i$  mit dem Spin  $\sigma_i$  ist.

Dieses Produkt, die sogenannte Slater-Determinante, hat die Form

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \Phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \Phi_1(\mathbf{r}_3, \sigma_3) & \dots \\ \Phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \Phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \Phi_2(\mathbf{r}_3, \sigma_3) & \dots \\ \Phi_3(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \Phi_3(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \Phi_3(\mathbf{r}_3, \sigma_3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}. \quad (2.15)$$

Der Grundzustand des Systems ist nun definiert durch das  $\Psi$ , welches die Gesamtenergie minimiert:

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
 &= \sum_{i,\sigma} \int d\mathbf{r} \Phi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i^\sigma(\mathbf{r}) + E_{KK} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Phi_i^{\sigma_i*}(\mathbf{r}) \Phi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_i^{\sigma_i}(\mathbf{r}) \Phi_j^{\sigma_j}(\mathbf{r}') \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Phi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \Phi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_j^\sigma(\mathbf{r}) \Phi_i^\sigma(\mathbf{r}') . \quad (2.16)
 \end{aligned}$$

Der erste Term beschreibt den ein-Teilchen Erwartungswert und  $E_{KK}$  ist die klassische Kern-Kern Wechselwirkung. Die zweite Zeile beschreibt die direkte und die dritte Zeile die Austauschwechselwirkung unter den Elektronen. Die Beiträge der Selbstwechselwirkung ( $i = j$ ) in den Zeilen zwei und drei heben sich exakt weg. Der Term der direkten Wechselwirkung ist in dieser Form nichts anderes als die Hartree Energie:

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.17)$$

Die direkte Lösung dieses Problems ist nur bei sehr kleinen Systemen möglich. Deshalb stellt man die Molekülorbitale  $\Phi_i$  üblicherweise als Linearkombination von Atomorbitalen  $\varphi_\alpha$  da:

$$\Phi_i = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha,i} \varphi_{\alpha} . \quad (2.18)$$

Dies wird auch „Linear Combination of Atomic Orbitals“ (Linearkombination von Atomorbitalen, LCAO) genannt.

LCAO stellt für sich wieder eine Näherung da, denn im Allgemeinen ist die Transformation nur im Limes  $M \rightarrow \infty$  exakt.

Ein weiteres Problem der Hartree-Fock Methode besteht darin, dass durch das Fehlen von virtuellen Zuständen, keine Korrelationseffekte berücksichtigt werden.

## 2.5 Thomas-Fermi-Dirac Näherung

Die zugrunde liegende Idee der Dichtefunktionaltheorie ist bereits über 80 Jahre alt und stammt von L.H. Thomas und E. Fermi [Mar04].

Sie näherten die kinetische Energie der Elektronen durch eine Funktion, die explizit von der Dichte abhing, welches durch nicht wechselwirkende Elektronen in einem homogenen Gas genähert wurde.

P.A.M. Dirac fügte 1930 eine lokale Näherung für die Austausch-Wechselwirkung hinzu.

Das Energiefunktional für Elektronen im externen Potential  $V_{ext}(\mathbf{r})$  in der Thomas-Fermi-Dirac Näherung ergibt sich somit zu

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + C_2 \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.19)$$

Der erste Term beschreibt mit  $C_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \approx 2,871$  a.u. die lokale Näherung der kinetischen Energie und der zweite mit  $C_2 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \approx -0.739$  a.u. die lokale Austausch-Wechselwirkung. Der letzte Term ist die elektrostatische Hartree Energie.

Zusammen mit der Nebenbedingung, dass die Dichte  $n$  genau die Anzahl der Elektronen im System  $N$  beschreiben soll, also

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N, \quad (2.20)$$

erhält man über die Lagrange-Funktion

$$L_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left\{ \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right\}, \quad (2.21)$$

wobei der Lagrange Faktor  $\mu$  die Fermi Energie beschreibt, die Stationaritätsbedingung für das Funktional:

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (2.22)$$

Dabei ist  $V(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r})$ , wobei  $V_x(\mathbf{r})$  das Austausch-Potential aus Gleichung (2.19) ist.

Die bekannteste Erweiterung zur Berücksichtigung von Inhomogenitäten in der Dichte stammt von C.F. von Weizsäcker [Mar04]. Er addierte zum Austausch-Potential  $\frac{1}{4} \frac{(\nabla n^\sigma(\mathbf{r}))^2}{n^\sigma(\mathbf{r})}$ , wobei der Vorfaktor ( $\frac{1}{4}$ ) auf Grund neuerer Untersuchungen



durch  $\frac{1}{36}$  ersetzt wurde.

Der offensichtliche Vorteil dieser Näherung ist, dass nur noch eine Gleichung für die Dichte Anstelle der  $3N$  gekoppelten Differentialgleichungen des  $N$  Elektronen-Systems bei der vollen Vielteilchen Schrödinger-Gleichung gelöst werden muss.

Allerdings sind die Näherungen zu ungenau. Die Theorie kann weder die Schalenstruktur der Atome noch die Bindungen in Molekülen berücksichtigen oder gar reproduzieren.

## Dichtefunktionaltheorie

### 2.6 Hohenberg-Kohn-Theorem

Die eigentliche Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde mehr als drei Jahrzehnte nach Thomas und Fermi von Hohenberg und Kohn mit zwei Theoremen auf eine solide Basis gestellt [HK64]. Die Theoreme besagen,

1. dass es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$  eines nicht-relativistischen Quantensystems und dessen externen Potential  $V_{ext}(\mathbf{r})$  gibt,
2. dass man ein universelles Funktional der Energie  $E[n]$  in Abhängigkeit der Dichte  $n(\mathbf{r})$ , welches für jegliches externes Potential  $V_{ext}(\mathbf{r})$  gilt, aufstellen kann. Für ein gegebenes  $V_{ext}(\mathbf{r})$  ist dann das globale Minimum dieses Funktionals auch die Grundzustandsenergie  $E_0[n_0]$  und die dazugehörige Dichte die Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$ .

Da der Hamilton-Operator des Systems außer einer konstanten Verschiebung der Energie, welche keine physikalische Relevanz hat, nach dem ersten Hohenberg-Kohn Theorem vollständig durch die Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$  beschrieben ist, sind es dadurch auch alle anderen Größen des Systems.

Aus dem zweiten Theorem geht hervor, dass das Funktional der Energie  $E[n]$  bereits ausreicht, um den Grundzustand des Systems exakt zu bestimmen.

Der Beweis des ersten Theorems geht wie folgt:

Wenn wir von zwei unterschiedlichen externen Potentialen  $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$  und  $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$  ausgehen, die sich in mehr als nur einer Konstanten unterscheiden und somit zu zwei verschiedenen Hamilton-Operatoren  $\hat{H}^{(1)}$  und  $\hat{H}^{(2)}$  mit zwei unterschiedlichen Grundzustandswellenfunktionen  $\Psi^{(1)}$  und  $\Psi^{(2)}$  führen, aber zur selben Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$  führen, so erhalten wir für den nicht entarteten Fall:

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\
 &< \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \\
 &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\
 &= E^{(2)} + \int d\mathbf{r} [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}). \tag{2.23}
 \end{aligned}$$

Die Ungleichung in Zeile zwei kommt daher, dass  $\Psi^{(2)}$  nach Voraussetzung nicht den Grundzustand von  $\hat{H}^{(1)}$  beschreibt.

Da aber beide externen Potentiale den gleichen Grundzustand beschreiben, kann man den oberen Index tauschen ( $1 \leftrightarrow 2$ ) und die Rechnung 2.23 nochmals ausführen.

Die Kombination der beiden dadurch erhaltenen Ungleichungen führt zu folgender Relation:

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} . \quad (2.24)$$

Da diese Ungleichung nicht erfüllt werden kann, ist das erste Theorem von Hohenberg und Kohn durch Widerspruch im nicht entarteten Fall bewiesen.

Der Beweis des zweiten Theorems geht ähnlich:

Von dem ersten Theorem wissen wir, dass die Energie als Funktional der Dichte dargestellt werden kann:

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + V_{ee}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \\ &= F_{HK}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dabei ist  $F_{HK}[n]$  eine vom externen Potential unabhängige Größe. Dies bedeutet aber auch, dass sie universal, das heißt für alle N-Elektronen-Systeme gleich sein muss.

Ist  $n^{(1)}$  die Grundzustandsdichte, dann folgt nach dem Prinzip von Rayleigh und Ritz für die Dichte  $n^{(2)} \neq n^{(1)}$ :

$$E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E_{HK}[n^{(2)}] . \quad (2.26)$$

Der Grundzustand wird folglich durch die Energie beschrieben, welche unter Variation der Dichte minimal ist

$$E_0 = \min_{\{n\}} E_{HK}[n] . \quad (2.27)$$

Eine Erweiterung des Beweises auf entartete Grundzustände wurde durch die constraint-search Formulierung der DFT durch Levy und Lieb (LL) möglich [Mar04]. Dabei minimiert man die Energie über die Klasse der Wellenfunktionen, die alle die selbe Dichte ergeben:

$$\begin{aligned} E_{LL}[n] &= \min_{\Psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \left[ \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \right] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{KK} \\ &\equiv F_{LL}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{KK} , \end{aligned} \quad (2.28)$$

wobei  $F_{LL}[n]$  das Levy-Lieb Funktional ist.

Ein weiterer Vorteil der Darstellung von Levy und Lieb ist, dass anstelle der Dichte, die durch ein externes Potential dargestellt werden kann („V-representability“), eine beliebige Dichte tritt, die durch eine Wellenfunktion  $\Psi_N$  für ein  $N$  Elektronen System berechnet werden kann („N-representability“).

Während die Bedingungen für eine V-darstellbare Dichte nicht allgemein bekannt sind, weiß man, dass eine Wellenfunktion  $\Psi_N$  für ein  $N$  Elektronen System existiert.

## 2.7 Kohn-Sham Gleichungen

Die Hohenberg-Kohn Theoreme bilden die Basis der Dichtefunktionaltheorie, geben aber selbst keinen Hinweis, wie man das System lösen kann, ohne auf die Vielteilchentheorie der  $N$  wechselwirkenden Elektronen zurückgreifen zu müssen. Ein kleiner Fortschritt war die constraint-search Methode von Levy und Lieb. Aber der eigentliche Durchbruch kam mit den Kohn-Sham Gleichungen.

W. Kohn und L.J. Sham haben in ihrem Paper von 1965 [KS65] das Vielteilchenproblem durch  $N$  effektive Einteilchenprobleme ersetzt:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) . \quad (2.29)$$

Dabei ist  $V_s(\mathbf{r})$  das effektive Einteilchen-Potential. Die einzige Wechselwirkung, die die Elektronen noch erfahren, kommt durch das Pauli-Prinzip.

Durch das Wegfallen der Kopplung der Differentialgleichungen reduziert sich das Problem deutlich. Die Dichte ergibt sich nun zu

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 , \quad (2.30)$$

wobei  $N$  gleich der Anzahl der besetzten Orbitale ist.

Mit dem Hohenberg-Kohn Theorem erhalten wir nun die Energie des nicht-wechselwirkenden Systems:

$$\begin{aligned} E_s[n] &= T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \Phi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\Phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (2.31)$$

Mit dem Variationsprinzip und der Nebenbedingung

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N, \quad (2.32)$$

erhalten wir die Grundzustandsenergie zu

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta}{\delta n} \left[ E_s[n] - \left( \mu_s \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right) \right] \\ &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + V_s(\mathbf{r}) - \mu_s. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Die Gleichung für das Wechselwirkende System kann man umformen:

$$\begin{aligned} E[n] &= T[n] + V_{ee}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \\ &= T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.34)$$

mit der Hartree Energie

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (2.35)$$

die den klassischen Beitrag zur elektronischen Selbstwechselwirkung liefert, und der Austausch-Korrelations-Energie

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + V_{ee}[n] - E_H[n], \quad (2.36)$$

die die Auswirkungen von Austausch- und Korrelation aufgrund der fermionischen Eigenschaften der Elektronen beinhaltet. Dabei beschreibt die Korrelation den Effekt, dass Quantenfluktuationen durch die Wechselwirkung unter den Teilchen nicht mehr unabhängig sind, was zu einer Erniedrigung der Energie führt.

Während man für die Korrelation noch klassische Analogien finden kann, ist der Austausch ein reiner quantenmechanischer Effekt. Er berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit der Teilchen.

Führen wir nun auch hier das Variationsprinzip aus, so erhalten wir

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta}{\delta n} \left[ E[n] - \left( \mu \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right) \right] \\ &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n](\mathbf{r}) + V_{xc}[n](\mathbf{r}) - \mu, \end{aligned} \quad (2.37)$$

mit dem Hartree-Potential

$$V_H[n](\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.38)$$

und dem Austausch-Korrelations-Potential

$$V_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.39)$$

Vergleicht man nun Gleichung (2.33) mit Gleichung (2.37), so erhalten wir für das Einteilchen-Potential  $V_s[n](\mathbf{r})$  aus Gleichung (2.29):

$$V_{KS}[n](\mathbf{r}) \equiv V_s[n](\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n](\mathbf{r}) + V_{xc}[n](\mathbf{r}). \quad (2.40)$$

Daraus ergibt sich die Kohn-Sham Gleichung zu

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n](\mathbf{r}) + V_{xc}[n](\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.41)$$

Die Kohn-Sham Gleichung (2.41), sowie die Potentiale in Gleichung (2.40) und die Dichte aus Gleichung (2.32) müssen selbstkonsistent gelöst werden. Dies liegt daran, dass man die Grundzustandsdichte normalerweise nicht kennt und deshalb mit einer Versuchsverteilung startet und dann wieder aus den berechneten Wellenfunktionen neu bestimmt. Die so bestimmte Dichte verändert aber ihrerseits die Potentiale, die von ihr abhängen, und diese, die Wellenfunktionen.

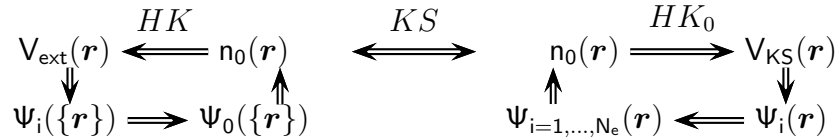


Abbildung 2.1: Unterschied zwischen der Vielteilchen-Darstellung (links) und der Einteilchen-Darstellung (rechts) des Hohenberg-Kohn Theorems, welche durch die Kohn-Sham Gleichungen miteinander verbunden werden. Entspricht [Mar04, Figure 7.1].

Dieser Iterationsprozess wird so lange durchgeführt, bis sich eine ausgesuchte Größe, meistens die Dichte, nach einem Iterationsschritt nicht mehr als einen definierten Betrag von dem vorhergehenden unterscheidet.

Da man auf diese Weise eine beliebige Genauigkeit erreichen könnte, ist die Theorie exakt.

Das Problem besteht nur darin, dass man die Austausch-Korrelations-Energie nicht kennt und deshalb nähern muss.

Die Güte dieser Näherung entscheidet mit über die Genauigkeit der resultierenden Größen.

## 2.8 Austausch-Korrelations-Funktionale

Wie bereits erwähnt, kennt man das exakte Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}[n]$  nicht. Im Laufe der Zeit wurden aber gute Näherungen entwickelt. Die gebräuchlichsten davon sind die Näherung der lokalen (Spin-) Dichte (Local Density Approximation, LDA) und die der generalisierten Gradienten (Generalized Gradient Approximation, GGA).

Weitere Entwicklungen sind zusammengefasst in den meta-GGA, hyper-GGA und GRP (Generalized Random Phase Approximation). Während LDA und GGA zu den lokalen Näherungen gehören, gehören meta-GGA zu den semi-lokalen und hyper-GGA sowie GRPA zu den nicht-lokalen Näherungen.

Im Folgenden sollen nun die gebräuchlichsten kurz dargestellt werden.

### 2.8.1 Die Lokale Dichte Näherung

Bei der lokalen Dichte-Näherung geht man davon aus, dass man die langreichweitigen (nicht lokalen) Effekte vernachlässigen kann und die Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc}$  durch die Summation über viele kleine homogene Untersysteme erhalten kann:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d\mathbf{r} \varepsilon_{xc}^{HEG}(n) \cdot n \quad (2.42)$$

$$= E_x^{LDA}[n] + E_c^{LDA}[n]. \quad (2.43)$$

Die Austausch-Korrelations-Energie pro Teilchen  $\varepsilon_{xc}$  des Untersystems entspricht dabei derjenigen Energie, die das homogene Elektronengas (HEG) bei der selben Dichte hätte. Während für die Austauschenergie  $E_x$  des homogenen Elektronengases ein exakter Ausdruck bekannt ist

$$\begin{aligned} E_x^{LDA}[n] &= E_x^{HEG}[n] \\ &= -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int d\mathbf{r} n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.44)$$

gibt es für die Korrelationsenergie  $E_c$  nur Funktionen, welche an Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen für verschiedene Dichten angefitet worden sind.

Das Austausch-Korrelations-Potential ergibt sich dann zu

$$v_{xc}^{LDA}[n](\mathbf{r}) = \left[ \varepsilon_{xc}^{HEG}(n) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{HEG}(n)}{\partial n} \right] \quad (2.45)$$

Erweitert man die LDA um Spins zu berücksichtigen, so gelangt man zur lokalen Spin-Dichte Näherung. Um dies zu erzielen ersetzt man die Spin-unabhängige Dichte durch zwei Spin-abhängige Dichten

$$n(\mathbf{r}) \longrightarrow n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) . \quad (2.46)$$

Für den Austausch-Term erhalten wir aus

$$E_x [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = E_x [n_{\uparrow}, 0] + E_x [0, n_{\downarrow}] \quad (2.47)$$

und für  $n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = \frac{1}{2}n$

$$\begin{aligned} E_x [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] &= E_x [n] \\ E_x [n_{\uparrow}, 0] &= E_x [0, n_{\downarrow}] \end{aligned} \quad (2.48)$$

die Spin-Skalierungsrelation

$$E_x [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \frac{1}{2} (E_x [2n_{\uparrow}] + E_x [2n_{\downarrow}]) . \quad (2.49)$$

Im Gegensatz zu  $E_x$  ist  $E_c$  nicht additiv in den Spinkomponenten, denn auch Spins unterschiedlicher Ausrichtung sind korreliert.

Während Ionisierungsenergien durch LDA bis zu 10 % überschätzt werden, liegt der Fehler von Bindungsabständen bei etwa 1 %.

## 2.8.2 Generalisierte Gradienten

Um die Ergebnisse von  $E_{xc}^{LDA}$  zu verbessern, hatte man versucht systematisch Gradienten der Dichte mit zu berücksichtigen (Gradient Expansion Approximation, GEA). Zum Beispiel in der Thomas-Fermi Näherung war dies der Weizsäcker-Term (Abschnitt 2.5).

Diese Terme haben die Ergebnisse oft verschlechtert, denn für große Gradienten bricht die Entwicklung zusammen.

Aus diesem Grund hat man allgemeinere Funktionale der Gradienten (Generalized Gradient Approximation, GGA) der Form:

$$E_x [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} f (n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) \quad (2.50)$$

aufgestellt und deren Parameter durch Nebenbedingungen bestimmt.

Ein oft verwendetes Beispiel für ein GGA ist das von Perdew, Burke und Ernzerhof



(PBE) [PBE96]. Es hat die Form

$$E_x^{PBE}[n, \nabla n] = \int d\mathbf{r} \varepsilon_x^{LDA}(n) F_x(s) n, \quad \text{mit} \quad (2.51)$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{bs^2}{\kappa}},$$

$$E_c^{PBE}[n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n] = \int d\mathbf{r} [\varepsilon_c^{LDA}(n_\uparrow, n_\downarrow) + H(n_\uparrow, n_\downarrow, t)] n, \quad \text{mit} \quad (2.52)$$

$$H(n_\uparrow, n_\downarrow, t) = \gamma \Phi^2 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\},$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma \left( \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_c^{LDA}}{\gamma \Phi^3} \right\} - 1 \right)},$$

$$\Phi(\zeta) = \frac{1}{2} \left[ (1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right].$$

Hier sind  $s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}$  und  $t = \frac{|\nabla n|}{2k_s n}$  reduzierte Dichtegradienten mit dem Betrag des Fermi-Vektors  $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$  und der Thomas-Fermi-Abschirmzahl  $k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}$ . Außerdem haben wir den Spinskalierungsfaktor  $\Phi$ , der von der Spinpolarisation  $\zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n}$  abhängt.

Die restlichen Parameter  $(\kappa, b, \beta, \gamma)$  werden über Bedingungen an die Austausch- und die Korrelations-Funktion nicht-empirisch bestimmt. Beispielsweise werden die Grenzfälle von  $E_c[n_\uparrow, n_\downarrow]$  für langsam und schnell variierende Dichten ( $t \rightarrow 0$ ,  $t \rightarrow \infty$ ) betrachtet.

## 2.9 Pseudopotentiale

Da die Elektronen in den geschlossenen Elektronenschalen („core electrons“) wegen ihrer starken Bindung zum Kern im Allgemeinen eine vernachlässigbar kleine Rolle bei der chemischen Bindung von Atomen spielen, diese aber einen sehr hohen Rechenaufwand benötigen, liegt der Gedanke nahe, sie durch ein effektives Potential zu ersetzen.

Das effektive Potential muss dabei so konstruiert sein, dass damit chemische Bindungen richtig beschrieben werden können. Im Laufe der letzten Jahrzehnte haben sich mehrere Gruppen dieser Pseudopotentiale gebildet. Die wichtigste darunter ist die Gruppe der Norm-erhaltenden Pseudopotentiale.

Diese wurden 1979 von D.R. Hamann, M.Schlüter und C.Chiang eingeführt [HSC79]. Dabei haben sie 4 Bedingungen aufgestellt, die Norm-erhaltende Pseudopotentiale erfüllen müssen:

1. Reale und pseudo Valenz- Eigenwerte müssen für eine gewählte Atomkonfiguration mit einem Referenz-System übereinstimmen,
2. reale und pseudo atomare Wellenfunktionen müssen außerhalb eines gewählten Kernradius  $r_c$  übereinstimmen,
3. die integrierte Dichte der pseudo Ladungsdichte von 0 bis  $r$  muss für  $r > r_c$  mit der realen übereinstimmen (Norm-Erhaltung) und

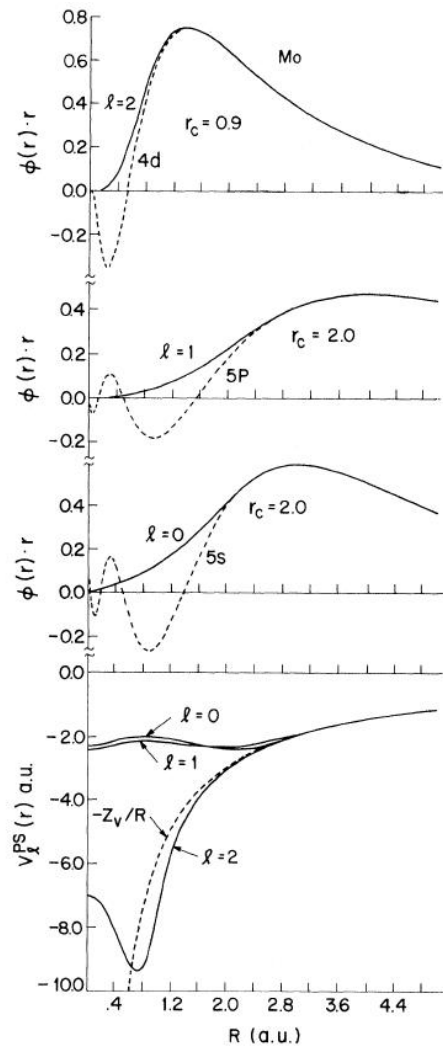


Abbildung 2.2: *Oben* : Vergleich zwischen genäherten Wellenfunktionen (durchgezogene Linien) und Ab Initio (reale) Wellenfunktionen (gestrichelte Linien) als Funktion des Abstandes vom Kern; *unten* : die dazugehörigen Pseudopotentiale; aus [HSC79]

4. die logarithmischen Ableitungen und deren erste Ableitung nach der Energie für reale und pseudo Wellenfunktion müssen überein stimmen.

Als „real“ bezeichnet man die Ergebnisse unter der Berücksichtigung aller Elektronen („all-electron calculation“) und die logarithmischen Ableitungen  $D_l(\varepsilon, r)$  sind definiert als  $D_l(\varepsilon, r) = r \frac{d}{dr} \ln(\phi)$ .

Die obigen Bedingungen sorgen innerhalb selbstkonsistenter Rechnungen für eine gute Übertragbarkeit der Pseudopotentiale auf eine Vielfalt chemischer Umgebungen.

Ein Beispiel für Norm-erhaltende Pseudopotentiale und der dazugehörigen Wellenfunktionen ist in Abbildung 2.2 gegeben.

Das in dieser Arbeit verwendete Pseudopotential von C.Hartwigsen, S.Goedecker und J.Hutter (HGH,[HGH98]) ist ebenfalls ein normerhaltendes Pseudopotential. Zusätzlich gehört es zu den relativistischen, separablen doppel-Raum Pseudopotentialen vom Gauß-Typ (relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotential).

Separabel bedeutet dabei, dass man das Pseudopotential in einen lokalen Teil  $V_{loc}(r)$  und einen nicht lokalen Teil  $V_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  aufteilt:

$$V_{loc}(r) = -\frac{Z_{ion}}{r} \operatorname{erf} \left[ \frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}} \right] + \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^2 \right] \cdot \left[ C_1 + C_2 \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^2 + C_3 \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^4 + C_4 \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^6 \right], \quad (2.53)$$

$$V_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(\hat{\mathbf{r}}'). \quad (2.54)$$

Dabei ist  $Z_{ion}$  die Ladung des betrachteten Ions (Gesamtladung minus Ladung der Valenzelektronen),  $Y_{l,m}$  sind Kugelflächenfunktionen mit der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  und  $p_i^l(r)$  sind Projektoren. Da letztere Gauß-förmig angesetzt werden, ist auch deren Fourier-Transformierte Gauß-förmig und analytisch berechenbar.

Der Radius  $r_{loc}$ , sowie die Konstanten  $C_1, \dots, C_4$  und  $h_{i,j}^l$  sind Parameter, die an eine voll-relativistische Rechnung unter Berücksichtigung aller Elektronen, angepasst wurden.

Um im Pseudopotential auch die Spin-Bahn Wechselwirkung mit zu berücksichtigen, geht man von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  zur Gesamtdrehimpulsquan-

tenzahl  $j = l \pm \frac{1}{2}$  über und definiert einen Durchschnitt

$$V_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2l+1} \left[ lV_{l-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + (l+1)V_{l+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \quad (2.55)$$

zwischen den Spin-Down und Spin-Up Pseudopotentialen, und definiert die Differenz der Potentiale

$$\Delta V_l^{SO}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{2l+1} \left[ lV_{l+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - (l+1)V_{l-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right], \quad (2.56)$$

welche die Spin-Bahn Kopplung beschreibt.

Das gesamte Pseudopotential ergibt sich dann zu

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{loc}(r)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_l V_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Delta V_l^{SO}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (2.57)$$

Da es bei einigen Elementen einen nicht verschwindenden Überlapp zwischen den Kern - und Valenz Wellenfunktionen gibt, kann es sinnvoll sein, mehrere Pseudopotential mit unterschiedlicher Zahl an Valenzelektronen zu definieren. Solche Pseudopotentiale mit einer höheren Anzahl an Valenzelektronen werden als Teilern (semicore, sc) Pseudopotentiale bezeichnet.

Der Fehler, der durch die Verwendung dieser Pseudopotentiale in die DFT-Rechnung mit einfließt, ist laut den Autoren des Papers [HGH98] für kleine Atome eine Größenordnung unterhalb des Fehlers, der durch die Verwendung von LDA kommt, und steigt bis in die gleiche Größenordnung für schwere Elemente.

Eine HGH-Pseudopotential Datei enthält alle Parameter, die zur Berechnung des Potentials notwendig sind. Es ist dabei wie folgt aufgebaut:

<i>Element</i>	$Z_{ion}$	$r_{loc}$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	.
		$r_0$	$h_{1,1}^0$	$h_{2,2}^0$	$h_{3,3}^0$		
		$r_1$	$h_{1,1}^1$	$h_{2,2}^1$	$h_{3,3}^1$		
		$\vdots$					

Beispiele (alle Werte sind in atomaren Einheiten und im Rahmen der LDA berechnet):

<i>H</i>	1	0.200000	-4.180237	0.725075		
<i>Al</i>	3	0.450000	-8.491351			
		0.460104	5.088340	2.679700		
		0.536744	2.193438	0.000000		
			0.006154	0.003947		

In dem Dateiformat von ABINIT, welches auch Octopus benutzt, ist noch eine

zusätzliche erste Zeile eingefügt, die dem Benutzer zusätzliche Informationen über das Atom und der zur Verfügung stehenden Valenzelektronen liefert.

Geht man weg von dieser Definition der Normerhaltung, so kann man Pseudopotentiale konstruieren, welche viel glatter sind und einen größeren Kernradius  $r_c$  erlauben.

Der zusätzliche Fehler durch die Vernachlässigung der Normerhaltung wird durch das Hinzufügen einer künstlichen Funktion  $\Delta Q(r)$ , welches die Erhaltung der Ladung innerhalb von  $r_c$  sicher stellt, und einem Überlapp Operator  $\hat{S}$ , welches nur innerhalb von  $r_c$  von  $\mathbb{1}$  verschieden ist, ausgeglichen.

## 2.10 Erweiterungen der Dichtefunktionaltheorie

### 2.10.1 Spin-Dichtefunktionaltheorie

Eine erste Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie zur Einbeziehung magnetischer Felder durch eine Spin-abhängige Dichte  $\varrho^{\alpha\beta}$  und einem Zeeman Term wird unter dem Begriff der Spin-Dichtefunktionaltheorie (Spin Density Functional Theory, SDFT) zusammengefasst.

Der Hamilton-Operator des Systems ergibt sich dann zu

$$\left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H[n](\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \underline{\underline{\sigma}}_0 + V_{xc}[\varrho](\mathbf{r}) - \mu_B \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) . \quad (2.58)$$

Dabei ist

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_i^\uparrow(\mathbf{r}) \\ \Psi_i^\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

die Einteilchen Wellenfunktionen als zwei-komponentige Spinore,  $\underline{\underline{\sigma}}_0$  ist die Einheitsmatrix,  $\boldsymbol{\sigma}$  ist der Vektor der Pauli-Spinmatrizen,  $\mu_B$  ist das Bohrsche Magneton,  $\mathbf{B}_{ext}$  ist ein beliebiges äußeres Magnetfeld und das Austausch-Korrelations Potential

$$V_{xc}^{\alpha\beta}[\varrho](\mathbf{r}) = \frac{\Delta E_{xc}[\varrho]}{\Delta \varrho^{\alpha\beta}(\mathbf{r})} \quad (2.60)$$

ist eine  $2 \times 2$  Matrix mit den Spin-Dichte Elementen

$$\varrho^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^{\beta*}(\mathbf{r}) \Psi_i^\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.61)$$

und

$$\mu_B \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.62)$$

ist der Zeeman Term.

Die Spin-Dichte Matrix  $\varrho(\mathbf{r})$  kann aber auch in Abhängigkeit der bereits verwendeten elektronischen Dichte  $n(\mathbf{r})$  dargestellt werden:

$$\underline{\underline{\varrho}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} n(\mathbf{r}) \underline{\underline{\sigma}}_0 + \frac{1}{2} \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma} , \quad (2.63)$$

wobei  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  der Magnetisierungsdichte-Vektor ist. Umgekehrt kann man  $n(\mathbf{r})$  als Spur von  $\varrho(\mathbf{r})$  schreiben

$$n(\mathbf{r}) = \varrho^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) + \varrho^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) . \quad (2.64)$$

Der Grundzustand errechnet sich dann wieder, wie bei den ursprünglichen Kohn-Sham Gleichungen, wobei hier jedoch außer der Dichte  $n(\mathbf{r})$  noch die Magnetisierungsdichte  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  bei der selbstkonsistenten Iteration berücksichtigt werden muss.

Beschränkt man sich auf kollineare Spinausrichtung, das heißt die Spins sind parallel oder anti-parallel zum äußeren Magnetfeld  $B_{ext}(\mathbf{r})$  ausgerichtet, so ist das Produkt  $B_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$  diagonal. Nimmt man weiter an, dass infolge auch die Spin-Dichte Matrix diagonal ist, so entkoppeln die Gleichungen und man kann schreiben:

$$\left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + V_H[n](\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma[n, m_z](\mathbf{r}) \right] \Psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i^\sigma(\mathbf{r}) , \quad (2.65)$$

wobei  $\sigma$  für einen der beiden Spinzustände  $\uparrow$  oder  $\downarrow$  steht, und  $n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r})$ ,  $m_z(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})$  und  $n^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2$  ist.

Das im Zusammenhang mit SDFT oft diskutierte Problem der Nicht-Eindeutigkeit der Potentiale, die daraus folgt, dass die beliebige additive Konstante der Zuordnung, die bei den ursprünglichen Spin-unabhängigen Hohenberg-Kohn Theoremen physikalisch irrelevant war, durch die Kombination der Spinabhängigen Potentiale physikalisch relevant werden, beschränkt sich auf die Berechnung angeregter Zustände [CV01].

## 2.10.2 Magnetfeld-Dichtefunktionaltheorie

Die Magnetfeld-DFT (BDFT) wurde als Vereinfachung der Stromdichte-DFT (siehe 2.10.3) eingeführt [GH94].

In der Veröffentlichung von Grayce und Harris 1994 wurde gezeigt, dass der Grundzustand eines  $N$ -Teilchen Systems in einem äußeren skalaren Feld  $V_{ext}(\mathbf{r})$  und Vektor-Potential  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  im Spin-unabhängigen Fall und bei fester Eichung, durch die Dichte  $n(\mathbf{r})$  und das Magnetfeld  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  beschrieben werden kann. Die Fixierung der Eichung sorgt für eine eindeutige Zuordnung zwischen  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  und  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ .

Die Einteilchen Kohn-Sham Gleichung mit minimaler Kopplung ergibt sich dann zu:

$$\left[ \frac{1}{2} \left( -i\nabla + \frac{1}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 + V[n](\mathbf{r}, \mathbf{B}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{B}) = \varepsilon_i(\mathbf{B}) \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{B}) , \quad (2.66)$$

mit

$$V[n](\mathbf{r}, \mathbf{B}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n](\mathbf{r}, \mathbf{B}) + V_{xc}[n](\mathbf{r}, \mathbf{B}) . \quad (2.67)$$

### 2.10.3 Strom-Dichtefunktionaltheorie

Die Strom-Dichtefunktionaltheorie (Current DFT, CDFT) unter Berücksichtigung äußerer magnetischer Felder, geht zurück auf eine Veröffentlichung von Vignale und Rasolt aus dem Jahre 1987 [VR87]. Sie erweiterten die Theorie kurz darauf, um die Spinabhängigkeit der Dichten (CSDF) berücksichtigen zu können [VR88]. Die Kohn-Sham Gleichung sieht nun mit minimaler Kopplung und Zeeman-Term wie folgt aus:

$$\left[ \frac{1}{2} \left( -i\nabla + \frac{1}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 + V[n](\mathbf{r}) + g\mu_B \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.68)$$

wobei sich hier die effektiven Potentiale zu

$$V[n](\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n](\mathbf{r}) + V_{xc}[n](\mathbf{r}) + \frac{1}{2c^2} (\mathbf{A}_0^2(\mathbf{r}) - \mathbf{A}^2(\mathbf{r})), \quad (2.69)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.70)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.71)$$

ergeben. Das externe, von außen angelegte magnetische Feld  $\mathbf{B}_0$  ist dabei über

$$\mathbf{B}_0(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) \quad (2.72)$$

mit dem dazugehörigen Vektorpotential  $A_0$  verknüpft. Der Index 0 soll dabei implizieren, dass die Größen fest vorgegeben sind und sich während der Rechnung nicht ändern.

Anders als im Original von Vignale und Rasolt ist die Gleichung (2.68) nicht nur für kollineare Spins, sondern mit den Kohn-Sham Orbitalen  $\Phi_i$  (Def. (2.59)) auch für nicht kollineare Spinsysteme gültig.

Die dazugehörigen Austausch-Korrelations Potentiale ergeben sich dann aus der Austausch-Korrelations Energie  $E_{xc}$  zu

$$\begin{aligned} V_{xc}[n](\mathbf{r}) &= \frac{\Delta E_{xc}}{\Delta n(\mathbf{r})}, \\ \mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r}) &= -\frac{\Delta E_{xc}}{\Delta \mathbf{m}(\mathbf{r})}, \\ \frac{1}{c} \mathbf{A}_{xc}(\mathbf{r}) &= \frac{\Delta E_{xc}}{\Delta \mathbf{j}_p(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (2.73)$$



und die Dichten zu

$$\begin{aligned}
 n(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^{occ} \Phi_i^\dagger(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}) , \\
 \mathbf{m}(\mathbf{r}) &= -g\mu_B \sum_{i=1}^{occ} \Phi_i^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \Phi_i(\mathbf{r}) , \\
 \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2i} \sum_{i=1}^{occ} \left( \Phi_i^\dagger(\mathbf{r}) \nabla \Phi_i(\mathbf{r}) - \left( \nabla \Phi_i^\dagger(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) \right) .
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

Dabei ist  $n(\mathbf{r})$  die Elektronendichte,  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  die Magnetisierungsdichte und  $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$  die paramagnetische Stromdichte. Die Summation läuft über alle besetzten Zustände. Die Gleichungen (2.68)(2.73)(2.74) werden dann wie in den original Kohn-Sham Gleichungen iterativ gelöst, bis Selbstkonsistenz in der gewünschten Genauigkeit auftritt:

$$\dots \rightarrow (\text{start-}) \text{ Dichten (2.74)} \rightarrow \text{XC (2.73)} \rightarrow \text{Orbitale(2.68)} \rightarrow \dots$$

### 2.10.4 Optimierte effektive Potentiale

Ein Problem der DFT mit LDA beim Anlegen äußerer magnetischer Felder ist, dass Landau-Niveaus im freien Elektronengas entstehen, die dann wiederum Diskontinuitäten in dem Austausch-Korrelations Potential erzeugen. Ein Weg diese zu umgehen, wäre eine Interpolation zwischen schwachem und starkem äußerem Magnetfeld. Dies würde jedoch zu einer Vernachlässigung der Physik, die hinter den Landau-Niveaus steckt, führen.

Ein Ausweg aus diesem Problem stellen die sogenannten Optimierten effektiven Potentiale (Optimized effective potential, OEP) dar [PKHG06]. Bei dieser Methode ersetzt man die Abhängigkeit der Austausch-Korrelations Potentiale (2.73) von den Dichten (2.74) durch eine Abhängigkeit von den Kohn-Sham Orbitalen  $\Phi_i$ . Die sogenannten OEP-Gleichungen können dann aus der impliziten Abhängigkeit der Austausch-Korrelations Energie  $E_{xc}$  von den Dichten  $n$ ,  $\mathbf{m}$  und  $\mathbf{j}$  und der Berücksichtigung der ersten Ordnung Störungstheorie des Hamilton-Operators bei kleinen Feldern  $\Delta V$ ,  $\Delta \mathbf{B}$  und  $\Delta A$ , hergeleitet werden. Die OEP-Gleichungen ergeben sich zu drei gekoppelten Integralgleichungen zur Bestimmung der drei

Austausch-Korrelations Funktionale:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \left( \Phi_i^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) + \Phi_i(\mathbf{r}) \Psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \right) &= 0, \\
-\mu_B \sum_{i=1}^N \left( \Phi_i^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \Psi_i(\mathbf{r}) + \Phi_i(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \Psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \right) &= 0, \\
\left[ \frac{1}{2i} \sum_{i=1}^N \left( \Phi_i^\dagger(\mathbf{r}) \nabla \Psi_i(\mathbf{r}) - \left( \nabla \Phi_i^\dagger(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) \right) \right] + h.c. &= 0. \tag{2.75}
\end{aligned}$$

Hierbei bedeutet *h.c.* hermitesch konjugiert und die  $\Psi_i$  sind die sogenannten orbitale Verschiebungen (orbital shifts).

Diese Gleichungen werden üblicher Weise nicht exakt gelöst, sondern nur innerhalb der Näherung von Krieger, Li und Iafrate (KLI) [KLI92].

Gelten die obigen Gleichungen (2.75) noch allgemein für beliebige Funktionale  $E_{xc}$ , so beschränkt man sich häufig unabhängig von der KLI-Näherung auf den exakten Austausch (exact exchange)  $E_x^{EXX}$ :

$$\begin{aligned}
E_{xc}^{EXX} &\equiv E_x^{EXX} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\Psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}') \Psi_j^\dagger(\mathbf{r}') \Psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{2.76}
\end{aligned}$$

Der Vergleich von CSDFT und SDFT in der OEP Näherung mit exaktem Austausch ergab jedoch keine deutlichen Unterschiede in den Gesamtenergien und Dichten [SPK<sup>+</sup>07]. Auch zu LSDA ist der Unterschied sehr gering [HKP<sup>+</sup>08].

Die OEP-Gleichungen zeigen aber Vorteile gegenüber der LSDA, wenn es um detaillierte Strukturen von magnetisch frustrierten Systemen geht [SS07].

## 2.11 Energieeigenwerte

Im Gegensatz zu den Eigenwerten des Vielteilchen- Systems, haben die Eigenwerte des effektiven Einteilchen Kohn-Sham Formalismus keine physikalische Bedeutung. Lediglich die Dichten des Grundzustandes haben dies.

Eine Ausnahme hiervon ist das höchste besetzte Molekül Orbital (HOMO). Es spiegelt die negative Ionisierungsenergie  $\varepsilon_N(N) = -I$  und die negative Elektronenaffinität  $\varepsilon_{N+1}(N+1) = -A$  des selben Systems mit  $N$  Elektronen wieder. Dabei ist  $\varepsilon_N(N)$  der Energieeigenwert des HOMO des Systems mit  $N$  Elektronen und  $\varepsilon_{N+1}(N+1)$  der Energieeigenwert des HOMO des Systems mit  $N+1$  Elektronen.

Das niedrigste nicht besetzte Molekül Orbital (LUMO) entspricht nicht dem HOMO von  $N+1$  Elektronen, denn das zusätzliche Elektron wechselwirkt mit allen anderen Teilchen im System und verschiebt so die Energieeigenwerte (siehe Abb. 2.3).

Die Energien  $\varepsilon_{N+1}(N)$  (LUMO) und  $\varepsilon_{N+1}(N+1)$  (HOMO) sind entsprechend um einen Beitrag des Austausch-Korrelations Potentials  $\Delta_{xc}$  voneinander getrennt. Das  $\Delta_{KS}$  in Abbildung 2.3 ist die Energielücke zwischen  $\varepsilon_N(N)$  (HOMO) und  $\varepsilon_{N+1}(N)$  (LUMO) der Kohn-Sham Orbitale, während mit  $\Delta$  die Energielücke des Vielteilchen-Systems bezeichnet wird.

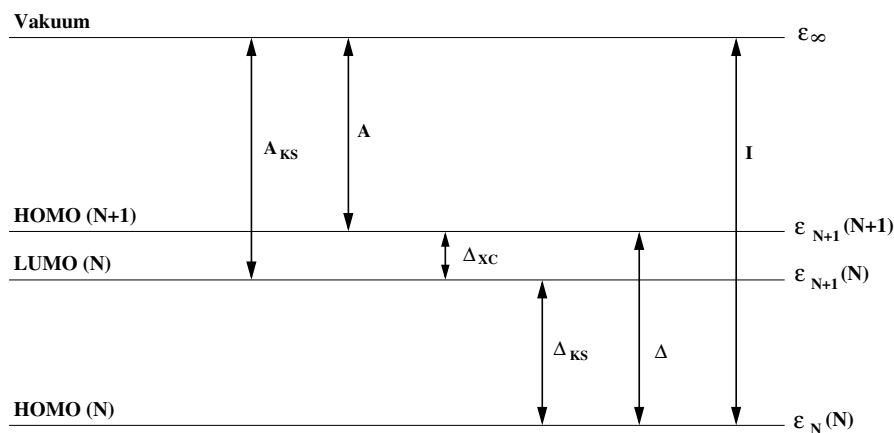


Abbildung 2.3: Zur Veranschaulichung der einzelnen Energieniveaus bei unterschiedlichen Teilchenzahlen und deren Zusammenhänge. Der Index bei den Eigenenergien beschreibt das Energieniveau und die Zahl in der Klammer steht für die Zahl der berücksichtigten Elektronen. Entspricht im Wesentlichen dem *Figure1* aus [EOC09]

Diese Relationen gelten allerdings nur für die exakte Theorie. Bessere Ergebnisse bei der Verwendung von Näherungen wie der LDA oder GGA erhält man, wenn

man die Differenzen der Gesamt-Grundzustandsenergieen betrachtet:

$$\begin{aligned} I &= E_0(N-1) - E_0(N) \\ A &= E_0(N) - E_0(N+1) . \end{aligned} \quad (2.77)$$

Die HOMO-LUMO Energielücke ist ein Indiz dafür, wie reaktiv ein Cluster ist [KKSK01]. Danach sinkt die Reaktivität eines Clusters mit zunehmender Energielücke.

## 2.12 Elektronen Lokalisierungs-Funktion

Um das Bild der freien und der bindenden Elektronenpaare, welches wir aus der Chemie kennen, auch in der DFT anwenden zu können, reicht es nicht die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  zu kennen [RCG08]. Die Elektronen Lokalisierungs-Funktion (ELF) geht zurück auf A.D. Becke und K.E. Edgecombe [BE90] und basiert auf der gleiche-Spin Paar-Wahrscheinlichkeit (same-spin pair probability)

$$P_2^{\sigma,\sigma}(1,2) = n_\sigma(1)n_\sigma(2) - |n_1^\sigma(1,2)|^2 , \quad (2.78)$$

wobei  $n_\sigma(i)$  die Elektronendichte am Ort  $i$  mit Spin  $\sigma$  und  $n_1^\sigma(1,2) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \Psi_i^*(1)\Psi_i(2)$  die Einteilchen Dichtematrix ist, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, gleichzeitig ein Elektron mit Spin  $\sigma$  an Ort 1 und 2 zu finden. Diese wird durch die Elektronendichte am Ort 1  $n_\sigma(1)$  dividiert, und radial gemittelt. Die Taylor-Entwicklung davon ergibt:

$$\begin{aligned} P_{kond}^{\sigma,\sigma}(\mathbf{r},s) &= \frac{1}{3} \left[ \tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla n_\sigma)^2}{n_\sigma} \right] s^2 + \dots \\ &= \frac{1}{3} D_\sigma \cdot s^2 + \dots , \end{aligned} \quad (2.79)$$

wobei  $\mathbf{r}$  der Ort und  $s$  der Radius der Schale ist.  $\tau_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\nabla \Psi_i|^2$  ist die (positiv-definite) kinetische Energiedichte.

$D_\sigma$  ist ebenfalls eine (nicht negative) Wahrscheinlichkeitsdichte und gibt an, wie wahrscheinlich es ist, ein weiteres Elektron in der Nähe des Referenz-Elektrons zu finden. Dies bedeutet aber auch, dass ein kleiner Wert von  $D_\sigma$  für eine hohe Lokalisierung des Referenz-Elektrons steht.

Für die eigentliche ELF wird diese Wahrscheinlichkeit noch mit dem Wert für das freie Elektronengas  $D_\sigma^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} n_\sigma^{\frac{5}{3}}$  normiert

$$\chi_\sigma = \frac{D_\sigma}{D_\sigma^0} , \quad (2.80)$$

und ergibt sich dann zu

$$ELF = \frac{1}{1 + \chi_\sigma^2}. \quad (2.81)$$

Die ELF ist somit durch die Konstruktion zwischen 0 (maximal delokalisiert) und 1 (maximal lokalisiert). Der Wert  $ELF = \frac{1}{2}$  entspricht dem des freien Elektronengases.



## 3 Der Kode: Octopus

Seit der Beschreibung einer möglichen Realisierung der DFT durch Kohn und Sham 1965 wurden zahlreiche DFT-Programme geschrieben.

In dieser Arbeit wird das Programm-Paket Octopus [octa] verwendet. Es ist ein DFT-Programm, welches seit etwa 10 Jahren speziell für Anregungen und zeitabhängige Phänomene innerhalb der zeitabhängigen DFT (TDDFT) entwickelt wird ([MCBR03],[AC06]). Das Paket benutzt optimierte Bibliotheken wie BLAS, LAPACK, FFTW(3) und GSL, sowie zur Parallelisierung MPI und OpenMP.

### 3.1 Wichtige Optionen

Im Folgenden sollen die Wichtigsten Optionen mit ihren Variablen-Deklarationen, so wie sie in der Eingabe-Datei *inp* gesetzt werden können, kurz beschrieben werden.

Die elektronische Wellenfunktion wird auf einem Grid mit definierbaren Gitterabständen (*spacing*) im Realraum diskretisiert. Standardmäßig wird dazu eine *minimum* Box verwendet. Diese ist so definiert, dass nur Gridpunkte bei der Berechnung berücksichtigt werden, die innerhalb eines bestimmten Radius um einen Kern liegen. Der Radius ist bei *BoxShape = minimum* per Default abhängig von der Atomsorte (*species*) und kann dort auch, oder aber global für alle Kerne mit der Variable *radius*, angegeben werden. Alternativ kann man unter anderem eine Kugel (*sphere*) oder einen Zylinder (*cylinder*) mit dem Radius *radius*, oder ein *parallelepiped* definieren, in der alle Atome liegen müssen.

Die Atompositionen können entweder direkt in die Eingabe-Datei über die Variable *Coordinates* eingegeben werden, oder dort mit der Variablen *XYZCoordinates* von einer anderen Datei eingelesen werden. Die Koordinaten können dabei Wahlweise in atomaren Einheiten (*atomic*) oder in Angstrom (*ev\_angstrom*), gesetzt durch die Variable *units*, angegeben werden.

Die Spezies kann über die Variable *Species* definiert werden, welche den Namen, die Masse, das Pseudopotential und dessen Argumente enthält.

Weitere wichtige Einstellmöglichkeiten sind für die Grundzustandsoptimierung:

- *Eigensolver*: Er bestimmt die Funktion, die die Energie des elektronischen Systems minimieren soll. Standard ist *cg*, ein Konjugierte-Gradienten Verfahren. Es hat sich bei meinen Rechnungen für kleine Systeme ( $H_2$ ) als das

bewerteste Verfahren herausgestellt.

Bei größeren und komplexeren Systemen hat sich der *cg\_new*, eine schnellere, aber weniger zuverlässige Variante von *cg* hervorgehoben.

Bei ganz großen Systemen (*Ag<sub>64</sub>*, *Ag<sub>138</sub>*) empfiehlt sich der *rmmdiis* (Restwert Minimierung durch direkte Invertierung im iterativen Unterraum) Algorithmus. Er war bei eigenen Versuchen bis zu einer Größenordnung schneller pro Iterationsschritt, benötigte aber deutlich mehr Iterationsschritte, was je nach System zu einer deutlichen Zeitersparnis oder Mehraufwand geführt hat. Dieses Verfahren benötigt zur Konvergenz zusätzlich 10 – 20% *ExtraStates*.

- *ExtraStates*: Dies sind zusätzliche elektronische Zustände, welche in die selbstkonsistente Berechnung des Grundzustandes mit eingehen sollen, aber im Grundzustand nicht besetzt sind. Der mit der niedrigsten Energie ist das LUMO im Kohn-Sham Bild (siehe Abschnitt 2.11).

Und für die Geometrieoptimierung:

- *GOMethod*: Methode, nach welcher die Atompositionen optimiert werden soll. Der Standard ist *steep*. Es bewegt die Atome in Richtung der steilsten Abhänge (steepest descent). Dabei kann es sich um eine Energie-, oder Kräfte-landschaft handeln. Ersteres ist Standard, wobei die resultierende Kraft auf die Atome als Abbruchkriterium für die Geometrie benutzt wird. Des Weiteren stehen mehrere Varianten des *cg* Algorithmus zur Verfügung. Als optimal hat sich bei meinen Rechnungen die Kombination *cg\_bfgs2* zum Finden des ungefähren Minimums und danach *steep* zum Konvergieren herausgestellt. Dies hat den Vorteil, dass *cg\_bfgs2* zu Beginn deutlich schneller das lokale Minimum findet, aber oft Probleme hatte zu Konvergieren.

Weitere Optionen sind:

- *SpinComponents*: Gibt an, wie Spins berücksichtigt werden sollen (*unpolarized*: keine Spins (Standard); *spin\_polarized*: der Spin hat 2 Einstellmöglichkeiten, parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld; *spinors*: die Dichte ist eine  $2 \times 2$  Matrix (siehe Gleichung (2.61))).
- *RelativisticCorrection*: Gibt an, ob relativistische Korrekturen berücksichtigt werden sollen. Standard ist nein (*non\_relativistic*). Die einzige aktuell verfügbare Korrektur ist die Spin-Bahn Wechselwirkung innerhalb des Pseudopotentials (*spin\_orbit*, siehe Abschnitt 2.9).
- *ExcessCharge*: Dies gibt die effektive Ladung des Systems an. Eine positive Zahl *X* entzieht dem System folglich *X* Elektronen, eine negative Zahl, fügt diese hinzu.



- *StaticMagneticField*: Dies ist ein Vektor, welcher das von Außen angelegte Magnetfeld beschreibt.

Und für die Ausgabe:

- *Output*: Sie steuert, was ausgegeben werden soll. Die Kombination *density + elf + potential + current + geometry* gibt beispielsweise die Dichte (eine, zwei oder 4 Komponenten, je nach der Wahl von *SpinComponents*), die Elektronen-Lokalisierungsfunktion ([BE90], [RCG08]), die Kohn-Sham Potentiale, den Stromdichte (ausgegeben wie die Dichte, wird erst im Nachhinein berechnet) und die Geometrie (Positionen der Atomkerne) des Systems.
- *OutputHow*: Gibt an, in welchem Format die Daten von *Output* ausgegeben werden sollen. *dx + xyz* bewirkt zum Beispiel, dass alle Dichte-Daten im *dx* Format ausgegeben werden und alle Geometrie Daten im *xyz* Format. Alternativen sind unter Anderem *xcrysden* und *netcdf*.

Die Art der Berechnung, ob Grundzustand, Geometrieoptimierung, oder eine andere Methode, kann mit der Variablen *CalculationMode* gesetzt werden. Sie ist neben *Coordinates* oder *XYZCoordinates* die einzige Variable, die in der Eingabe-Datei gesetzt werden muss. Für alle anderen Variablen gibt es Standard-Werte, die über die Option in der Eingabe-Datei überschrieben werden können.

Die Einfachste Eingabe-Datei sieht also wie folgt aus:

```
CalculationMode = gs
%Coordinates
'Na' | 0.0 | 0.0 | 0.0
%
```

welche den Grundzustand (*gs*) eines Natrium Atoms am Ursprung berechnet.

Zu beachten ist, dass Octopus im Gegensatz zu anderen DFT-Programmen wie CPMD sehr empfindlich auf die Verschiebung des betrachteten Clusters vom Ursprung reagiert. Ist der Cluster zu weit vom Ursprung entfernt, so kann dies zum Abbruch der Rechnung durch den Eigensolver führen.

Eine Einführung, in der unter anderem dieses Beispiel gezeigt wird, ist im Manual [octb] und im Tutorial [octc] gegeben.

Weitere Informationen über die einzelnen Variablen findet man auf der Seite von Octopus [octd].

Der installierte Kode (Version 3.2.0) umfasst etwa 97000 Programmzeilen Fortran 90 (ohne Leerzeilen und Kommentare). Das Aussortieren der jeweils schlechtesten

Funktionale, im Sinne von Performance oder Genauigkeit, sorgt dafür, dass der Kode nicht übermäßig anwächst.

Bei der Kompilierung des Paketes kann man zwischen einer Parallelisierung mit OpenMP, MPI oder beidem (hybrid) wählen.

Bei den Rechnungen auf dem lokalen Computer-Cluster und auf dem BW-Grid (siehe 3.3) wurde lediglich mit MPI parallelisiert.

Bei Tests konnte bei manchen Systemen durch hybrid-Parallelisierung eine Beschleunigung der Rechnung erzielt werden. Dies konnte sich jedoch durch Veränderung des Radius oder des Gridabstandes in das Gegenteil verändern.

Auch die Skalierbarkeit der reinen MPI-Parallelisierung eines Systems reagiert sehr empfindlich auf die eingestellten Werte von Radius und Gridabstand. Beispielsweise wurde bei einem Radius von  $10 \text{ \AA}$  und einem Gridabstand von  $0.125 \text{ \AA}$  bei der Grundzustandsberechnung von  $Al_{13}H$  durch die Verdoppelung der MPI-Prozesse von 6 auf 12 Prozesse ein Faktor 0.6 der Dauer erhalten, während bei einem Gridabstand von  $0.11 \text{ \AA}$  und gleichem Radius der Faktor bei fast 0.5 (idealer Wert) lag. Eine entsprechende hybrid-Parallelisierung brachte jedoch keinen Zeitvorteil. Bei einem Radius von  $8 \text{ \AA}$  und einem Gridabstand von  $0.125 \text{ \AA}$  konnte weder durch eine hybrid-Parallelisierung, noch durch eine reine MPI-Parallelisierung durch Verdoppelung der Prozesse eine Beschleunigung der Rechnung erhalten werden. Sie wurden sogar langsamer.

## 3.2 Verwendete Einheiten

Das Programm rechnet intern mit atomaren (Hartree) Einheiten (siehe [octb]). Dabei gilt

$$a_0 = \hbar = m_e = e^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} = 1, \quad (3.1)$$

wobei  $a_0$  der Bohr-Radius ist.

Daraus ergibt sich für die atomaren Einheiten der Länge, Masse und Energie:

$$au_{Länge} = a_0 = 5.292 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (3.2)$$

$$au_{Masse} = m_e = 1.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \quad (3.3)$$

$$au_{Energie} = E_{Hartree} = \frac{e^2}{a_0} = 4.360 \cdot 10^{-18} \text{ J} \quad (3.4)$$

Die atomare Einheit der Zeit ergibt sich dann aus  $\hbar = E_{Hartree} \cdot au_{time}$

$$au_{time} = \frac{\hbar}{E_{Hartree}} = 2.419 \cdot 10^{-17} \text{ s} \quad (3.5)$$

Es gibt aber auch die Möglichkeit, die Energieeinheit  $eV$  und die Längeneinheit  $\text{Å}$  für die Ein- und Ausgabe zu benutzen. Hierfür muss man die Variable *Units* auf *ev\_angstrom* setzen. Dadurch verändert sich auch die atomare Einheit der Zeit (3.5), nicht jedoch die der Masse (3.3).

Unabhängig von dieser Wahl, wird das Magnetfeld in Gauß Einheiten dargestellt:

$$\begin{aligned} au_B &= \frac{\hbar}{e \cdot a_0^2} \\ &= 1.7152553 \cdot 10^7 \text{ G} = 1.7152553 \cdot 10^3 \text{ T} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Die atomare Einheit des magnetischen Feldes ist dann definiert durch

$$\begin{aligned} au_E &= \frac{e}{a_0^2} = \frac{E_{Hartree}}{e \cdot a_0} \\ &= 5.142 \cdot 10^{11} \frac{\text{V}}{\text{m}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

### 3.3 Verwendete Rechencluster

Obwohl die DFT eine erhebliche Vereinfachung gegenüber der Vielteilchen-Berechnung darstellt, benötigt sie große Rechenleistungen (siehe Abschnitt 4.1). Die Leistung eines einzelnen Rechners reicht deshalb bei Weitem nicht für groß angelegte Studien aus. Aus diesem Grund wurden für die notwendigen Rechnungen dieser Arbeit drei Rechencluster hier an der Universität Konstanz und das BW-Grid mit benutzt.

Ein Rechencluster ist dabei ein Verbund von einzelnen Rechnern, zum Beispiel von Arbeitsplatz-Rechner, die sich möglichst innerhalb eines Subnetzes befinden, so dass die Kommunikation der einzelnen Rechner untereinander innerhalb eines Clusters sehr schnell ist. Dies ist vor Allem dann wichtig, wenn für eine Rechnung mehrere Rechner gekoppelt werden sollen. Ist das Netzwerk zu langsam, so kann dies zu einer deutlichen Verschlechterung der Rechenleistung eines solchen gekoppelten Systems führen. Haben die einzelnen Rechner jedoch nicht genügend Arbeitsspeicher, um die Rechnung durch zu führen, so kann eine Kopplung dennoch sinnvoll sein.

Die lokal verwendeten Rechencluster sind

- nessie [nes] ,
- hydra [hyd] und
- hpc [hpc] .

Neben diesen lokalen Rechencluster, wurde noch das BW-Grid, welches eine Ansammlung von Rechenclustern darstellt, die innerhalb der D-Grid Initiative zu einem Verbund zusammengeschlossen wurden [bwg], benutzt.

# 4 Auswertung

## 4.1 Gridabstand und Radius

Wie bereits im Abschnitt 3 geschildert wurde, kann man in der Eingabe-Datei die *BoxShape* angeben, also die Form des Körpers, in dem die zu berechnenden Gridpunkte und deren *radius* liegen. Des Weiteren kann man auch das *spacing* (Abstand zwischen Gridpunkten) einstellen. Diese beiden Variablen haben als Standard bei den Elementen Wasserstoff (*H*) und Silizium (*Si*) die Werte (*share/octopus/PP/defaults*):

$$\begin{aligned} \text{radius [H]} &= 3.0 \text{ b} && \approx 0.57 \text{ \AA} \\ \text{radius [Si]} &= 7.0 \text{ b} && \approx 1.32 \text{ \AA} \\ \text{spacing [H]} &= 0.23 \text{ b} && \approx 0.04 \text{ \AA} \\ \text{spacing [Si]} &= 0.275 \text{ b} && \approx 0.05 \text{ \AA} \end{aligned} ,$$

wobei die Einheit b für Bohr ( $1b = 1a_0 = 5.292 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ ) steht.

Es sind noch weitere Elemente vordefiniert, will man jedoch zum Beispiel *Al* benutzen, so muss man es als *Species* definieren.

Diese beiden Werte haben einen erheblichen Einfluss auf die Genauigkeit, aber auch auf die Geschwindigkeit der Rechnung. Optimal wären  $\text{radius} \rightarrow \infty$  und  $\text{spacing} \rightarrow 0$ , aber je größer der Radius und je kleiner der Gridabstand ist, desto länger brauchen die Rechnungen (siehe Abb. 4.3). Neben der Rechenzeit spielt auch der zur Verfügung stehende RAM eine Rolle. Bei einem Gridabstand von  $0.10 \text{ \AA}$  und einem Radius von  $10 \text{ \AA}$  benötigt ein MPI-Prozess, mit einer Parallelisierung auf 6 MPI-Prozessen, beim *Al<sub>13</sub>H* etwa zwei Gigabyte RAM.

Um ein Gefühl für die Gitterabstände und Radien zu bekommen, wurden Grundzustandoptimierungen des *Al<sub>13</sub>H*, der im Verlauf dieser Arbeit genauer untersucht wurde, bei verschiedenen Radien ( $4 \leq \text{radius} \leq 10$ ) und Gridabständen ( $0.08 \leq \text{spacing} \leq 0.25$ ) durchgeführt.

Wie man aus den Graphen von Abbildung 4.1 sehen kann, ist die Gesamtenergie bei einem Gridabstand von  $0.15 \text{ \AA}$  bereits sehr gut konvergiert. Entsprechendes gilt für einen Radius von  $6 \text{ \AA}$  (Abb. 4.2).

Die Konfigurationen mit diesen beiden Werten sind in den Abbildungen jeweils in der Mitte dargestellt, während darüber und darunter Konfigurationen mit, im Hinblick auf die Konvergenz, besseren und schlechteren Werten als Referenz gezeigt

## 4 Auswertung

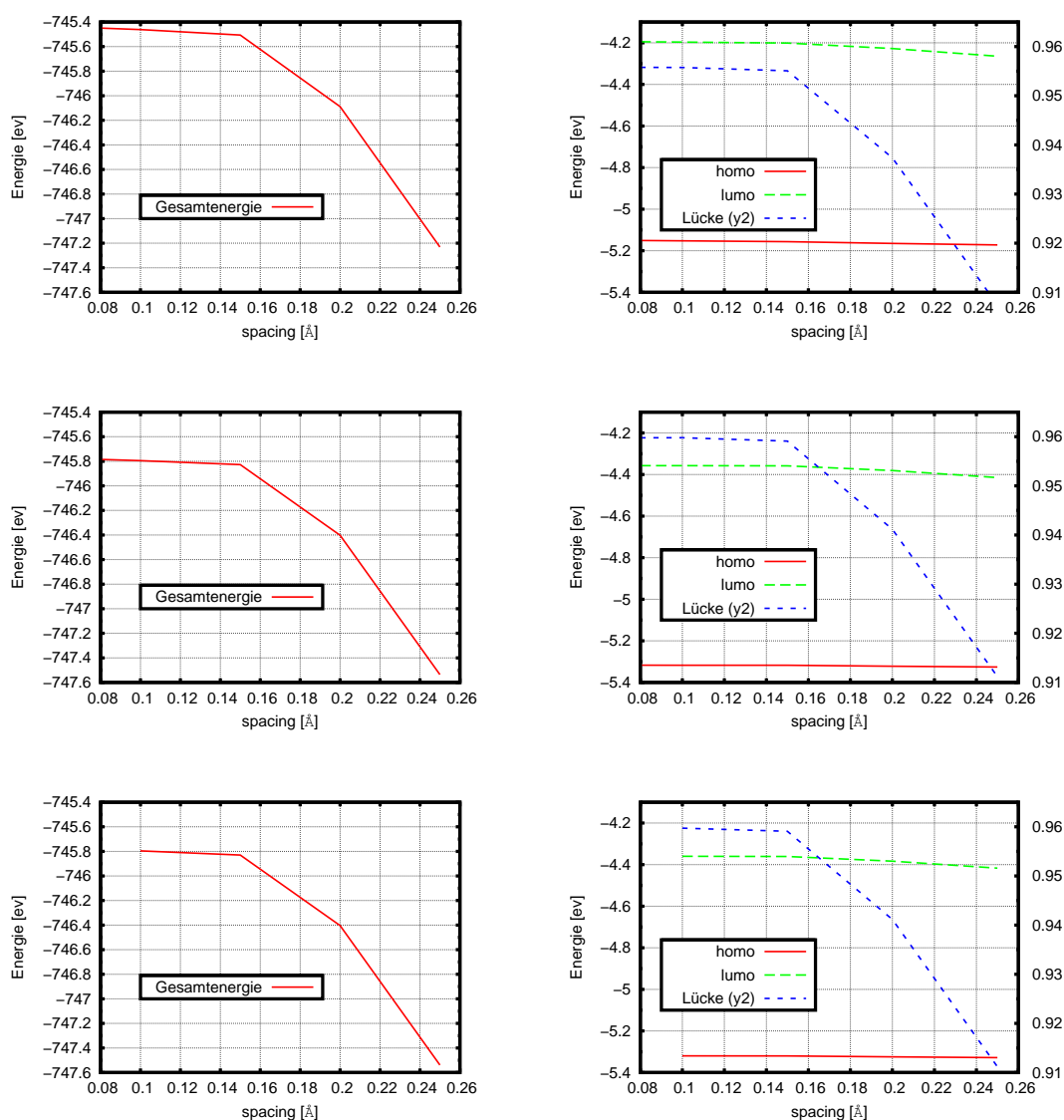


Abbildung 4.1: Grundzustandsoptimierung eines  $Al_{13}H$  Clusters bei einem *radius* von 4 Å (oben), 6 Å (Mitte) und 10 Å (unten). Links ist die Gesamtenergie des Clusters und rechts sind die Energien des HOMO, LUMO und deren Differenz über dem *spacing* aufgetragen. (*y2*) bedeutet, dass die rechte Achse gilt.

werden. Beim Vergleich der einzelnen Graphen fällt auf, dass der Verlauf der Kurven fast unabhängig vom jeweils konstanten Faktor ist, lediglich die Energie-Skala wird verschoben. Dies ist konsistent mit der Aussage aus Abschnitt 2.11, dass die

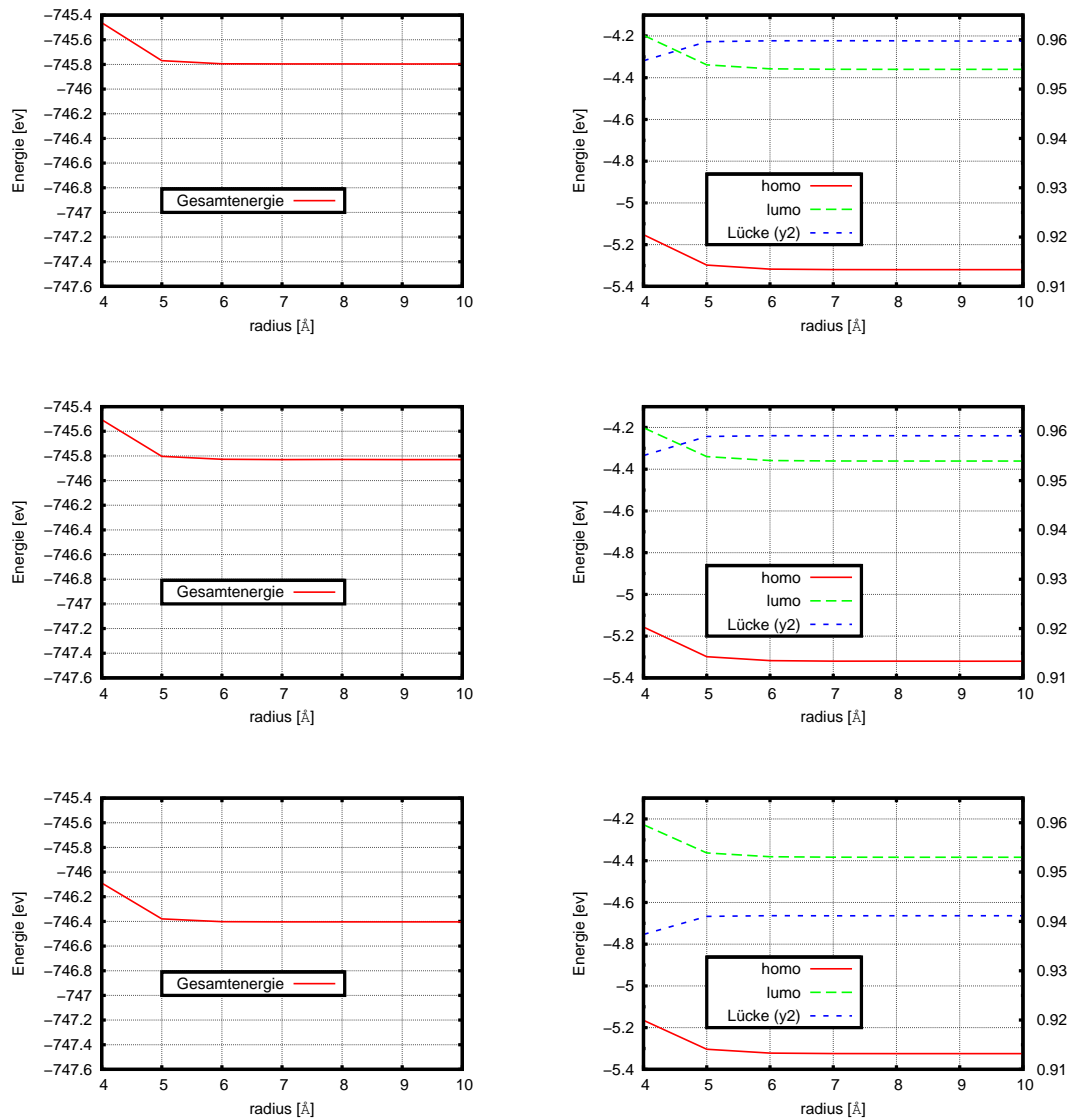


Abbildung 4.2: Grundzustandsoptimierung eines  $Al_{13}H$  Clusters bei einem *spacing* von 0.10 Å (oben), 0.15 Å (Mitte) und 0.20 Å (unten). Links ist die Gesamtenergie des Clusters und rechts sind die Energien des HOMO, LUMO und deren Differenz über dem *radius* aufgetragen. (*y2*) bedeutet, dass die rechte Achse gilt.

Differenzen der Energien genauer sind, als deren absolute Werte.

Die Abhängigkeit der benötigten Rechenzeit in CPU-Stunden (benötigte Rechenzeit · Anzahl an belegten Prozessoren) vom Gridabstand bei einem Radius von

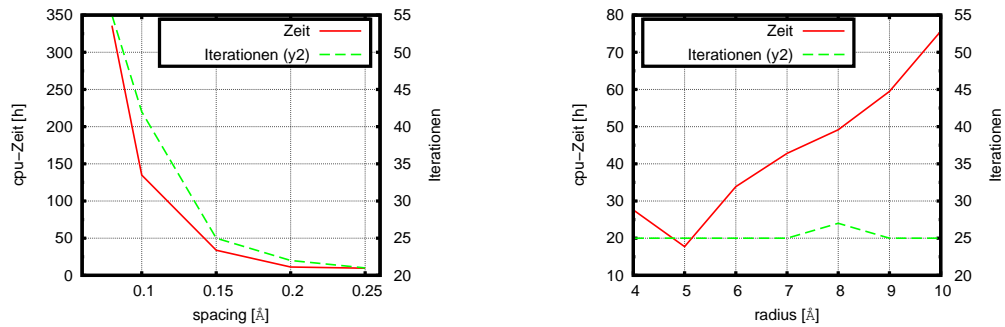


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der benötigten Rechenzeit in CPU-Stunden, bei einem konstanten  $radius$  von  $6 \text{ \AA}$  (links) und bei einem konstanten  $spacing$  von  $0.15 \text{ \AA}$  (rechts). ( $y2$ ) bedeutet, dass die rechte Achse gilt.

$6 \text{ \AA}$  und die Abhängigkeit vom Radius bei einem Gridabstand von  $0.15 \text{ \AA}$ , ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Interessant ist, dass der erhöhte Rechenzeit-bedarf bei kleinen Gridabständen nicht nur durch die höhere Anzahl an zu berücksichtigenden Punkten, sondern auch durch eine Erhöhung der Anzahl der benötigten Iterationsschritte zur Erreichung der Konvergenzgrenze, zustande kommt. Dagegen hatte der Radius im betrachteten Bereich keine Auswirkung auf die Zahl der benötigten Iterationsschritte.

Bei diesen Studien muss man beachten, dass die Ergebnisse zwar qualitativ, nicht aber quantitativ auf andere Systeme übertragen werden können. Dies gilt vor allem für die Abhängigkeit vom Radius, denn innerhalb des Clusters gibt es Überschneidungen der Kugeln, so dass dessen Effekt abgeschwächt wird.



## 4.2 Das Wasserstoffatom

Zuerst wurde die Implementierung des Magnetfeldes auf einfache Systeme überprüft.

Das einfachste System besteht aus einem Wasserstoffatom, welches einen Kern (Pseudopotential) und ein Elektron beinhaltet.

Abbildung 4.4 zeigt die berechneten Gesamtenergien des Systems im Grundzustand bei unterschiedlichen, räumlich konstanten, von außen angelegten magnetischen Feldern. Die magnetischen Felder sind in Einheiten von  $B_0$  (atomare Einheit (SI) der magnetischen Flussdichte) angegeben

$$\begin{aligned} B_0 &= \frac{m_e^2 e^3}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^3} \\ &= 2,35 \cdot 10^5 \text{ T} , \end{aligned} \quad (4.1)$$

und gehen von  $0.2 B_0$  bis  $10 B_0$ .

Zum Vergleich: Auf der Oberfläche eines Neutronensterns existieren Magnetfelder in der Größenordnung von  $10^8 \text{ T} \sim 10^3 B_0$  [KLJ96]. Neben dem reinen Effekt des

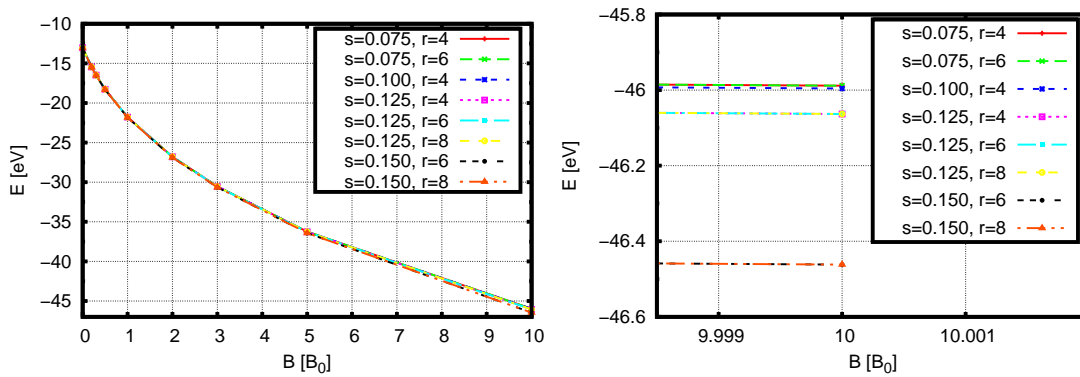


Abbildung 4.4: Grundzustandsenergie des Wasserstoff-Atoms bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern. Die Kurven sind für unterschiedliche Werte von *spacing*  $s$  [Å] und *radius*  $r$  [Å] dargestellt.

äußeren B-Feldes, wurde noch die Wirkung von Gridabstand ( $s$ ) und Radius ( $r$ ) wie im Abschnitt 4.1 betrachtet: Während sich die Energie des Grundzustandes um etwa 33 eV absenkt, spaltet sich die Energie zwischen der genauesten Kurve ( $s = 0.075$ ,  $r = 6$ ) und der ungenauesten ( $s = 0.150$ ,  $r = 6$ ) von 0.04 eV ohne äußeres Magnetfeld ( $0 B_0$ ) zu 0.47 eV bei  $10 B_0$  auf. Der Radius spielt in diesem Beispiel auch bei höheren Feldern in dem betrachteten Bereich zwischen  $4 \text{ \AA}$  und  $6 \text{ \AA}$  beziehungsweise  $8 \text{ \AA}$  keine Rolle.

Daraus kann man schließen, dass bei höheren Feldern höhere Genauigkeiten in Bezug auf das Grid benötigt werden.

Leider konnten die Werte nicht mit der Literatur abgeglichen werden, denn die gefundenen Quellen (z.B. [Aus84], [KLJ96]) stellen den Spin immer gegen das äußere Feld, weshalb bei größer werdenden Feldern die Gesamtenergie auch größer (positiver) wird, was dem Ergebnis dieser Rechnungen widerspricht. Eine Berechnung des Grundzustandes bei entgegengesetztem Spin ist mit diesem Programm-Paket leider nicht möglich. Es kann zwar eine anfängliche Spinkonfiguration vorgegeben werden, jedoch wird diese während der Grundzustandsoptimierung dem äußeren Feld angepasst.

Mit Hilfe von graphischen Programmen wie OpenDX [ope] kann man sich die Geometrie und zum Beispiel die (Elektronen-) Dichten anschauen. Für die Abbildungen von Dichten, Strömen und anderer Daten, die Grid-basiert vorliegen, wurde OpenDX mit dem Zusatzpaket CMSP verwendet, welches auf der octopus-Homepage bereitgestellt wird [cms].

In den folgenden Abbildungen wurde die sogenannte „slab“ Funktion benutzt. Diese legt eine intransparente Fläche senkrecht zu einer Achse in die sonst dreidimensionale Abbildung. Alle Objekte, die sich vor dieser Fläche befinden, werden weiterhin abgebildet.

In der Fläche ist farblich der Betrag, zum Beispiel der Dichte, ortsabhängig kodiert. Die entsprechenden Werte können aus der Farbskala jeweils oben rechts abgelesen werden. Die vorliegende Skala orientiert sich dabei am kleinsten und größten Wert, der im jeweiligen Datensatz enthalten ist. Zusätzlich werden noch mehrere Iso-Linien, also Linien konstanter Intensität, dargestellt. In Abbildung 4.5 ist die Dichte ohne Feld (oben) und mit einem B-Feld von  $100 B_0$  in z-Richtung (unten) dargestellt. Unterschieden wird hier zwischen den Spin-Dichtematrixelementen  $sp1$  und  $sp2$ , welche die Spin-Dichten, also die jeweilige Dichte der Elektronen mit Spins parallel und antiparallel zur z-Achse, darstellen. Diese sind die Hauptdiagonalelemente der Dichtematrix aus Gleichung (2.61). Die Summe davon gibt die Gesamtdichte und die Differenz die Magnetisierung in z-Richtung wieder. Summiert man über alle Gridpunkte dieser beiden Dichten und multipliziert mit dem Gridabstand in alle drei Raumrichtungen, so erhält man die Gesamtzahl der Elektronen. Lokal kann entsprechend auch ein sehr hoher Wert für die Dichte entstehen, wie in Abbildung 4.5 rechts unten zu sehen ist, obwohl sich jedoch nur ein einziges Elektron in dem System befindet.

Betrachtet man die beiden oberen Bilder aus Abbildung 4.5, so erkennt man eine Ausrichtung des Spins. Diese ist jedoch aus Symmetriegründen zufällig und wird vom verwendeten Algorithmus durch die Startdichte vorgegeben, was aber auch problematisch sein kann (siehe Abschnitt 4.3). In den unteren beiden Bildern sieht dies anders aus. Hier erkennt man die Ausrichtung der Elektronendichte (Vergleich der Dichteskalen) und die Brechung der Symmetrie durch das äußere Magnetfeld. Die  $sp2$  Dichte, welche durch das Magnetfeld stark bevorzugt wird, findet eine

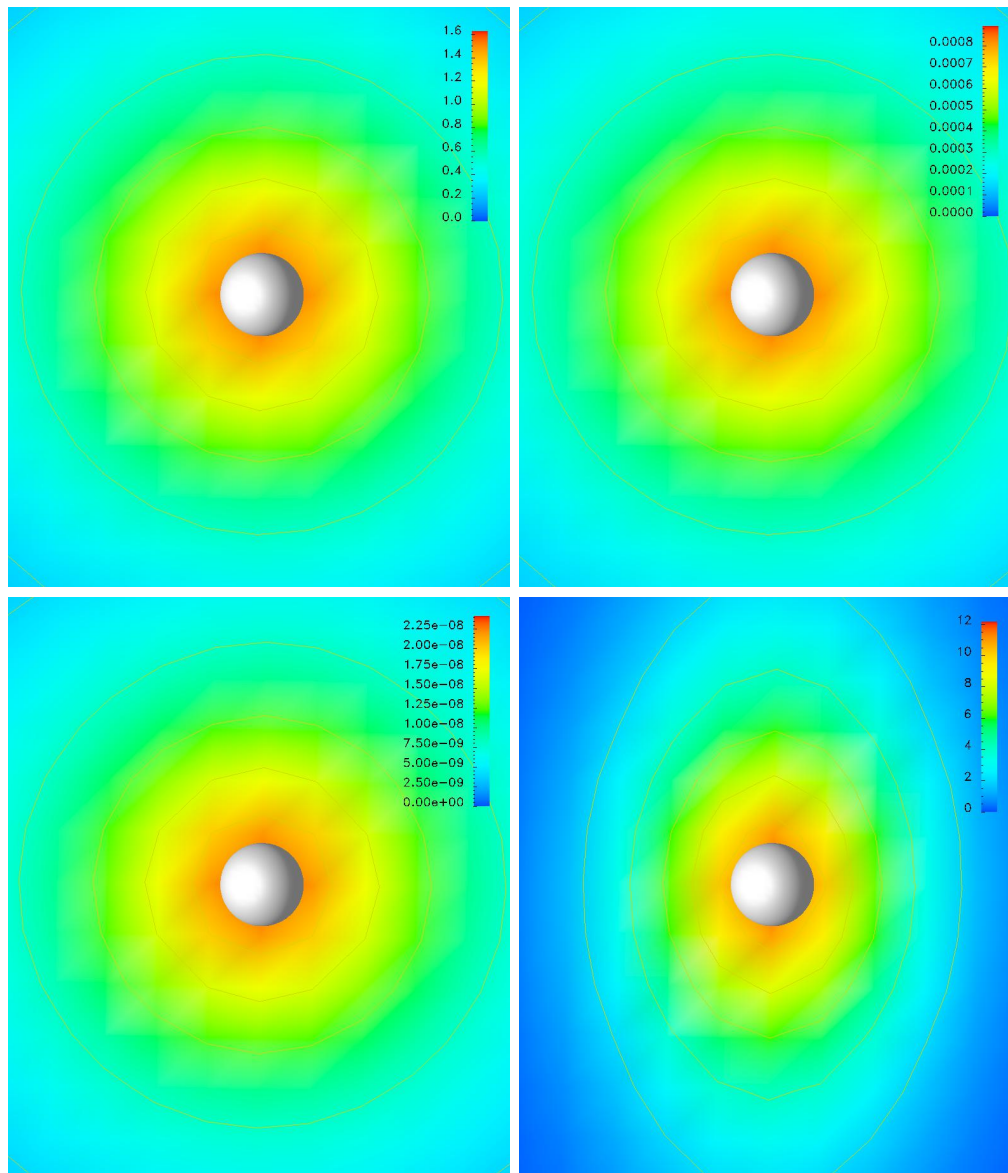


Abbildung 4.5: Slabs der Elektronendichte bei  $0 B_0$  (oben) und  $100 B_0$  (unten). Links ist das Spin-Dichtematrixelement  $sp1$  und rechts  $sp2$  dargestellt. Der Slab liegt in der  $yz$ -Ebene, wobei das Magnetfeld in  $z$ -Richtung angelegt wurde. Die Werte der Skala bei der Elektronendichte sind dabei so zu verstehen, dass nach der Summation über alle Gridpunkte, multipliziert mit dem Gridabstand in alle drei Raumrichtungen, die Summe der Elektronen mit der dargestellten Spin-Konfiguration erhalten werden muss.

Lokalisierung der Dichte in der  $xy$ -Ebene statt, während sie in der  $z$ -Richtung delokalisiert wird.

### 4.3 Das Wasserstoff Molekül

Da der absolute Wert der Grundzustandsenergie nicht mit den Werten aus der Literatur verglichen werden konnte, wurden die Werte für die Abstände zweier Wasserstoff-Atome bei unterschiedlich starken magnetischen Feldern im neutralen und einfach positiven Fall als Funktion des Abstandes der beiden Kerne, berechnet. Die Grundzustands-Abstände erhält man dann aus den so erhaltenen Werten als Minimum der Energie und können mit der Literatur ([Tur83], oder [DSDC97]) verglichen werden. Bei Strukturen mit mehr als zwei Atomen ist diese Herangehensweise wegen der entsprechend höheren Anzahl an Freiheitsgraden nicht mehr empfehlenswert. Dafür benutzt man dann die bereits erwähnten Geometrieoptimierungs-Algorithmen.

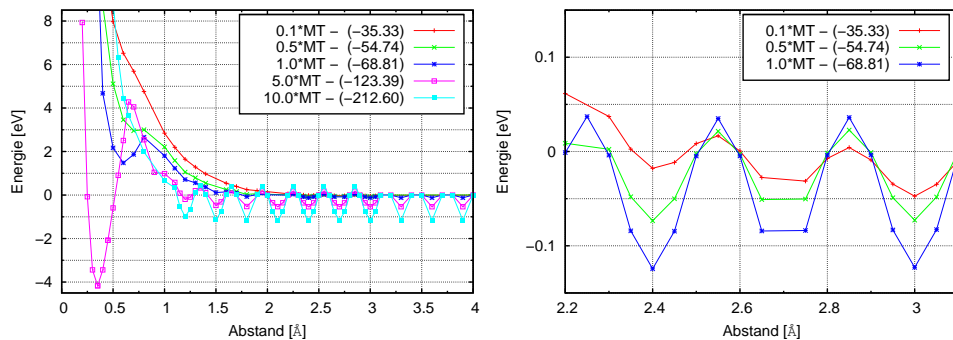


Abbildung 4.6: Grundzustandsenergie als Funktion des Abstandes zweier Wasserstoff-Atome bei unterschiedlich starken äußeren Magnetfeldern mit  $radius = 6 \text{ \AA}$  und  $spacing = 0.15 \text{ \AA}$

Die erste Testreihe wurde bei einem Gridabstand von  $0.15 \text{ \AA}$  und einem Radius von  $6 \text{ \AA}$  durchgeführt. Im Folgenden wird die SI-Einheit Tesla ( $T$ ) verwendet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Kurven wurden so verschoben, dass alle bei einem Abstand von  $4 \text{ \AA}$  den Wert 0 haben (die Größe der Verschiebung ist in der Legende angegeben).

Neben der Abstoßung der Kerne bei kleinen Abständen zeigen diese Kurven jedoch auch eine unphysikalische Oszillation als Funktion des Abstandes, deren Amplitude mit zunehmendem magnetischen Feld größer wird, jedoch über den betrachteten Bereich des Abstandes hinweg konstant bleibt (Abb. 4.6 links). Im Gegensatz zur Amplitude ist die Frequenz und Positionierung (als Funktion des Abstandes) der Oszillation im betrachteten Bereich unabhängig vom äußeren magnetischen Feld (Abb. 4.6 rechts). Dies deutet auf ein numerisches Problem hin, welches mit dem Gridabstand zu tun haben könnte.

Um den Gridabstand als mögliche Fehlerquelle auszuschließen, wurden die Rechnungen bei einem Gridabstand von  $0.10 \text{ \AA}$  wiederholt.

In den Ergebnissen dieser Rechnungen sind die Oszillationen nicht mehr vorhanden (Abb. 4.7). Eine weitere Verringerung des Gridabstandes auf  $0.075 \text{ \AA}$  veränderte die Ergebnisse nur noch unwesentlich.

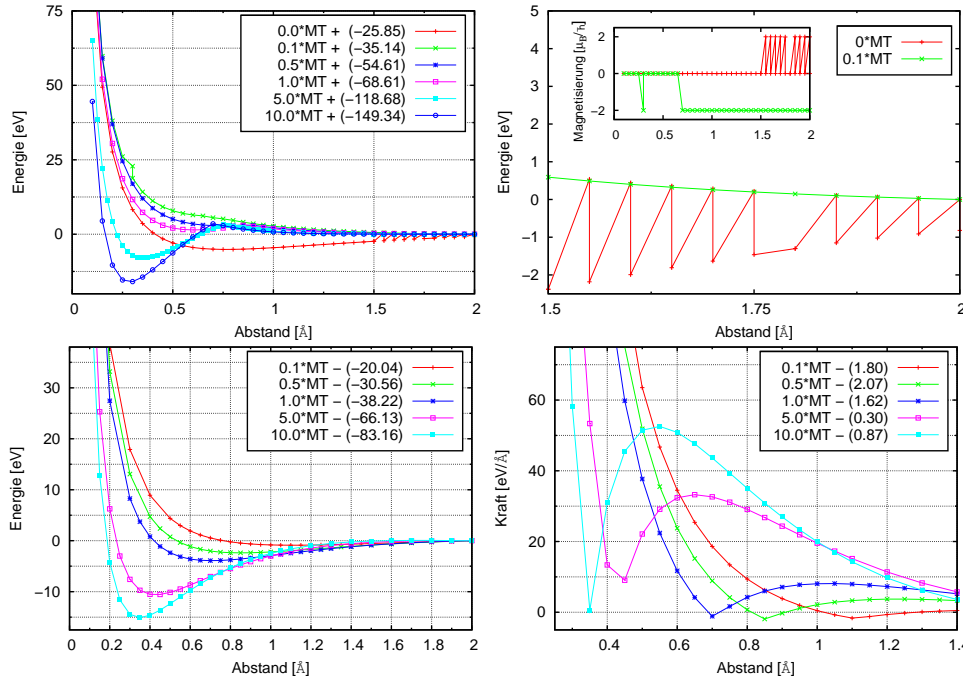


Abbildung 4.7: Grundzustandsenergie als Funktion des Abstandes zweier Wasserstoff-Atome bei unterschiedlich starken äußeren Magnetfeldern mit  $radius = 4 \text{ \AA}$  und  $spacing = 0.10 \text{ \AA}$ . Oben: das neutrale  $H_2$ -Molekül, unten: einfach positiv geladen, unten rechts: Kraft auf die zwei Wasserstoffatome im positiv geladenen Fall.

Die neuen Daten zeigen neben einer allgemeinen Absenkung der Grundzustandsenergie als Funktion des äußeren Magnetfeldes, eine Vertiefung der Grundzustandsenergie des globalen Minimums als Funktion des Abstandes im Vergleich zur Grundzustandsenergie als einzelne Teilchen bei großen Abständen (Abb. 4.7, links). Weiter erkennt man, dass sich nicht nur das Minimum selbst als Funktion des äußeren Magnetfeldes zu kleineren Abständen hin verschiebt, sondern auch der Bereich der konstanten Grundzustandsenergie, bei der sich die Atome nur noch in einem vernachlässigbaren Ausmaß gegenseitig beeinflussen, bei immer kleineren Abständen beginnt. Im Verlauf der Kurven des neutralen Moleküls (Abb. 4.7, oben) erkennt man noch drei Besonderheiten, welche nicht beim einfach positiven Molekül (Abb. 4.7, unten links) auftreten:

1. Die Kurven mit äußerem Magnetfeld zeigen eine Energiebarriere zwischen großen Abständen der Atome und dem Energieminimum als Funktion des

Abstandes, an.

Dies ist vermutlich auf die Pauli-Abstoßung zurückzuführen. Diese Vermutung wird dadurch erhärtet, dass

2. bei 0.1 MT kein Minimum der Energie als Funktion des Abstandes zu sehen ist, obwohl sich mit stärkerem Feld, als auch ohne Feld, jeweils ein Minimum zu zeigt. Die Erklärung dafür liefert ein Spin-Flip eines der beiden Elektronen an der Stelle, an der das Minimum zu erwarten wäre (Inset Abb. 4.7, oben rechts). Sind bei größeren Abständen noch beide Spins parallel zum äußeren Feld ausgerichtet, so ist bei dieser Stärke des äußeren Magnetfeldes bei kleineren Abständen eine antiparallele Ausrichtung der beiden Spins zueinander energetisch von Vorteil (Pauli-Abstoßung).

3. Bei der Betrachtung der Kurve ohne Feld und der mit 0.1 MT, fallen noch Punkte auf, welche senkrecht übereinander stehen. Dies sind Ergebnisse von Grundzustandsoptimierungen, bei denen der Eigensolver unterschiedliche Spin-Konfigurationen ermittelt hat.

Während der untere Wert jeweils den eigentlichen Grundzustand bei gegebenem Abstand der Kerne darstellt, steht der obere für ein lokales Minimum, aus welchem der Eigensolver nicht mehr heraus gekommen ist.

Weil der Algorithmus bei den entsprechenden Werten lediglich das lokale Minimum gefunden hat, musste eine Startkonfiguration für die Grundzustandsoptimierung vorgegeben werden:

```
GuessMagnetDensity = user_defined  
%AtomsMagnetDirection  
0 | 0 | - 0.5  
0 | 0 | 0.5  
%
```

In Abbildung 4.7 unten rechts ist die Kraft auf die Kerne als Funktion des Abstandes beim einfach positiven Molekül dargestellt. Man sieht, dass das Minimum der Kraft als Funktion des Abstandes sehr gut mit dem Minimum der Energie korreliert. Deshalb wird die Kraft beim Algorithmus für die Geometrieoptimierung als Abbruchkriterium verwendet.

Die folgenden beiden Tabellen enthalten die Werte für die Minima der Kurven bei verschiedenen starken, äußeren Magnetfeldern als Funktion des Abstandes. Dabei sind in Tabelle 4.1 die Werte für das neutrale Molekül (zwei Elektronen) und in Tabelle 4.2 die Werte für das einfach positiv geladene Molekül (ein Elektron). Als

Vergleich dienen die Werte aus [Tur83], welche von Bohr in Angström umgerechnet wurden.

äußeres Magnetfeld [ <i>MT</i> ]	Abstand [Å]	Abstand ([Tur83]) [Å]	Abweichung [Å]	Abweichung [%]
0.0	0.75	0.74	0.01	1.4
0.1	0.65	0.71	0.06	8.5
0.5	0.75	0.64 <sup>1</sup>	0.11	17.2
1.0	0.60	0.45	0.15	33.3
5.0	0.35	0.28	0.07	25.0
10.0	0.30	0.25	0.05	20.0

Tabelle 4.1: Abstände von zwei *H*-Atomen im Grundzustand als Funktion eines äußeren Magnetfeldes.

äußeres Magnetfeld [ <i>MT</i> ]	Abstand [Å]	Abstand ([Tur83]) [Å]	Abweichung [Å]	Abweichung [%]
0.0	1.15	1.06	0.09	8.5
0.1	1.10	1.01	0.09	8.9
0.5	0.85	0.79	0.06	7.6
1.0	0.70	0.67	0.03	4.5
5.0	0.45	0.39	0.06	15.4
10.0	0.35	0.32	0.03	9.4

Tabelle 4.2: Abstände von zwei *H*-Atomen im Grundzustand als Funktion eines äußeren Magnetfeldes, wobei das Molekül einfach positiv geladen ist.

Man erkennt eine qualitativ gute Übereinstimmung der Ergebnisse, wobei diese Rechnungen stets größere Abstände zeigen, als die Literatur aus der Störungstheorie erhalten hat. Während beim einfach positiv geladene Molekül die relativen Abstände zu den Literaturwerten näherungsweise konstant bleiben, ist der Fehler im ungeladenen Fall sehr klein und nimmt mit zunehmendem, äußeren Magnetfeld stark zu. Dies könnte ein Effekt der lokalen Dichte-Näherung sein: wenn man die Entwicklung der Dichte (obere Zeile in Abb. 4.8) als Funktion des äußeren Magnetfeldes (links 0 MT, Mitte 1 MT, rechts 10 MT) betrachtet, fällt die sehr starke Lokalisierung der Elektronendichte bei hohen, äußeren Magnetfeldern auf, welche zu starken Gradienten führt.

In Abbildung 4.8 sind Slabs in der *xz*-Ebene auf der *y*-Position der Kerne von

<sup>1</sup>Dieser Wert weicht deutlich von dem entsprechenden Wert von [DSDC97] (0.57 Å) ab.

der Dichte (oben), der ELF (Mitte) und der Stromdichte (unten) jeweils von  $sp2$  bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern (links 0 MT, Mitte 1 MT, rechts 10 MT) beim jeweiligen Grundzustandsabstand, dargestellt.

Die (paramagnetische) Stromdichte wird dabei über [EOC09]

$$j_p(r) = \frac{1}{2i} [\Phi^*(r) \nabla \Phi(r) - (\nabla \Phi^*(r)) \Phi(r)] \quad (4.2)$$

berechnet. Während octopus den Strom vektoriell ausgibt, wird in dieser Auswertung nur der Betrag ( $j = \sqrt{j_x^2 + j_y^2 + j_z^2}$ ) betrachtet.

Bei der Abbildung der ELF von  $sp2$  ohne Magnetfeld (Abb. 4.8 Mitte links) fällt auf, dass sie überall identisch eins ist. Der Grund dafür ist, dass es ohne äußeres Magnetfeld nur ein Elektron im Zustand  $sp2$  gibt, so dass sie nach der Definition identisch gleich eins sein muss.

Umgekehrt ist bei hohem äußeres Magnetfeld die Elektronendichte im Zustand  $sp1$  überall gleich null, weshalb dort auch die ELF überall null ist. Entsprechend sieht man bei höheren äußeren Magnetfeldern im Zustand  $sp2$ , durch die Zunahme der Elektronendichte, lokale Unterschiede in der ELF.

Während die Elektronendichte zwischen den Kernen ihre Maxima hat, welche bei zunehmendem, äußeren Magnetfeld in die Mitte zwischen die Kerne wandern, ist die ELF, wie auch die Stromdichte, zwischen den Kernen zylinderförmig parallel zur Verbindungsachse der Kerne, am größten. Doch auch diese wird mit zunehmendem Feld in radialer und longitudinaler Richtung eingeschränkt. Aber während die Elektronendichte, welche summiert über beide Spinzustände konstant bleiben muss, und die Stromdichte bei zunehmendem äußeren Magnetfeld in ihren Maxima deutlich zunehmen, ist die ELF durch ihre Konstruktion auf eins als Maximalwert begrenzt.

Diese Eigenschaften von Strom und Dichte kann man auch in den Graphiken von Abbildung 4.9 erkenne, bei denen die  $x$  und  $y$  (links) beziehungsweise die  $x$  und  $z$  Achse aufsummiert (im Sinne von ausintegriert) wurden.

Da sich die Positionen der Kerne auf der  $z$ -Achse als Funktion des äußeren Magnetfeldes ändern, wurden diese zusätzlich in der Farbe und mit dem Symbol der jeweiligen Kurve in vergrößerter Form, eingezeichnet. Die Kerne liegen immer bei  $y = 0$ . Im Gegensatz zu den Slab-Abbildungen zeigen diese Kurven, dass sich die Elektronen auch ohne Feld nicht vermehrt bei den einzelnen Kernen aufhalten, sondern ihr Maximum in der Mitte zwischen den Kernen befindet. In der Abbildung links unten, die den Strom in Abhängigkeit der  $y$ -Achse darstellt, sieht man wieder die bereits besprochene Doppel-Peak-Struktur, die auf der Höhe der Kerne ( $y = 0$ ) ein Minimum aufweist.



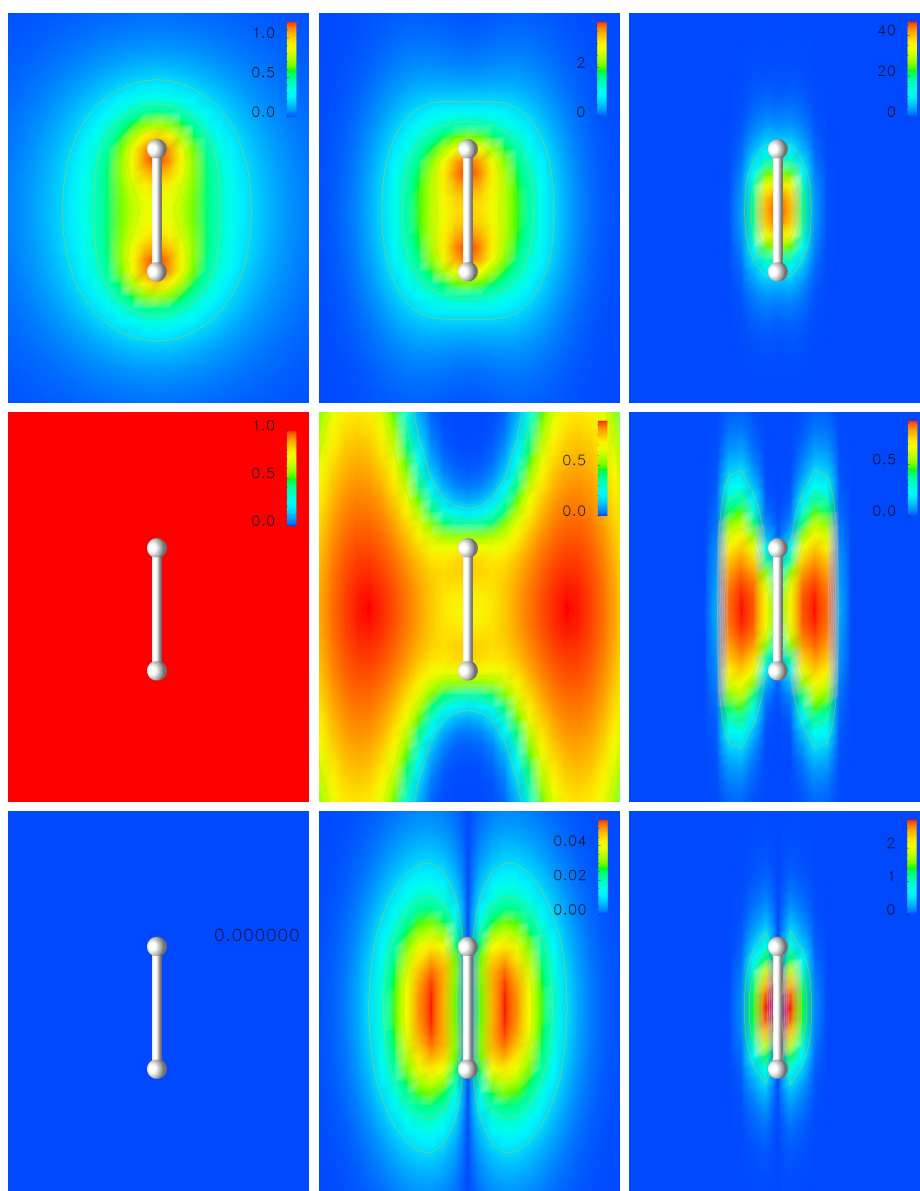


Abbildung 4.8: Elektronendichte (oben), ELF (Mitte) und Stromdichte (unten) von  $sp^2$ , bei 0 MT (links), 1 MT (Mitte) und 10 MT (rechts).

Die Einheit der Skalen der Elektronendichte entspricht der von Abb. 4.5. Die Werte der ELF ergeben sich aus der Dichte entsprechend Gleichung 2.81 je Spin-Richtung. Dabei bedeutet der Wert 0: maximal delokalisiert und der Wert 1: maximal lokalisiert. Ein Wert von 0.5 entspricht dem des freien Elektronengases. Die Stromdichte ergibt sich aus Gleichung 2.74 in atomaren Einheiten bezogen auf das Grid, entsprechend wie bei der Elektronendichte.

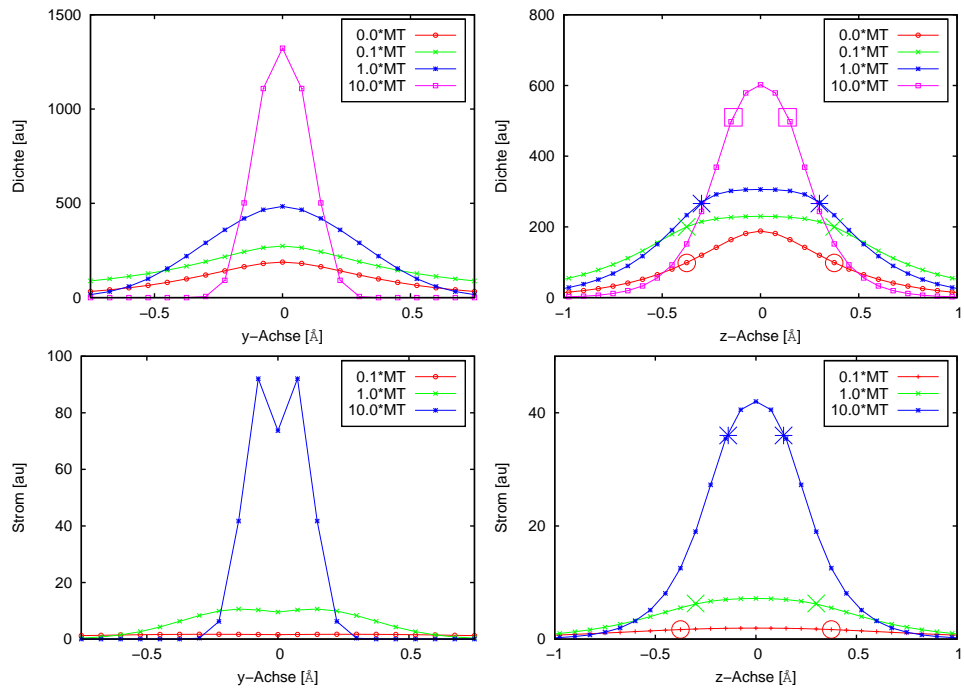


Abbildung 4.9: Elektronendichte- (oben) beziehungsweise Stromdichte-Verteilung (unten) als Funktion der Gridposition in y- (links) beziehungsweise z-Richtung (rechts) mit  $radius = 4 \text{ \AA}$  und  $spacing = 0.075 \text{ \AA}$ . Die beiden anderen Dimensionen wurden jeweils aufsummiert. Die Atome liegen bei 0 (y-Achse) und bei den extra markierten Stellen bei der jeweiligen Kurve (z-Achse).

## 4.4 AIH

Bevor wir uns größere und komplexere Systeme anschauen, soll hier nochmals kurz der Effekt eines äußeren Magnetfeldes auf die Elektronen eines  $AlH$  Clusters betrachtet werden, welcher ohne äußeres Magnetfeld Geometrieoptimiert wurde. Hier wurde der „Steepest Descent“ Algorithmus zur Geometrieoptimierung benutzt.

Das Ergebnis ist ein Abstand von  $1.66 \text{ \AA}$  bei einer Grundzustandsenergie von  $-69.6 \text{ eV}$ . Damit wäre der Cluster energetisch um  $3.4 \text{ eV}$  günstiger als die getrennten Atome ( $Al$ :  $-53.1 \text{ eV}$ ,  $H$ :  $-13.1 \text{ eV}$ ). Die Abweichung der Energie des  $H$  Atoms vom bekannten Wert ( $-13.6 \text{ eV}$ ) um  $0.5 \text{ eV}$  kommt durch Selbstwechselwirkungsterme, welche sich theoretisch identisch weg heben sollten [Mar04]. Dieser numerische Effekt könnte zum Beispiel durch Korrektur-Terme (Self Interaction Correction, SIC), oder, da nur ein Elektron vorhanden ist, durch Elektronen, welche nicht untereinander wechselwirken

(*TheoryLevel = independent\_particles*), verringert werden. Da sich SIC aber als zu rechenintensiv herausgestellt hat, wurde es nicht weiter verwendet.

In Abbildung 4.10 sind Slabs zu den Elektronendichten ( $sp1$  oben,  $sp3$  unten) bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern ( $0 \text{ T}$  links,  $1 \text{ kT}$  Mitte,  $1 \text{ MT}$  rechts) dargestellt.  $sp3$  ist dabei ein Nebendiagonalelement der Spin-Dichtematrix (Gleichung 2.61), welches ein Maß für die Magnetisierung in  $x$ -Richtung darstellt. Entsprechend ist die Dichte  $sp4$  ein Maß für die Magnetisierung in  $y$ -Richtung.

Man erkennt deutlich die relativ hohe Elektronendichte in der Nähe des Wasserstoffs (weiße Kugel, rechts), während das Aluminium scheinbar nur recht wenig Dichte in größerer Entfernung an sich binden kann. Betrachtet man jedoch die linke Graphik aus Abbildung 4.12, so erkennt man eine ohne Feld recht symmetrische Aufteilung der Elektronendichte.

Diese zwei Effekte kann man wie folgt erklären:

1. Es sind vier Elektronen in der Rechnung, drei vom Aluminium und eines vom Wasserstoff. Der Wasserstoff ist der elektronegativer von beiden und kann somit eines der Elektronen vom Aluminium zu sich ziehen. Damit bleiben dem Aluminium noch zwei Elektronen.
2. Dass sich beim Aluminium in Kernnähe kaum Elektronendichte befindet liegt an dem Pseudopotential, welches alle kernnahen Elektronen ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) der abgeschlossenen Schalen beinhaltet.

Während bei den Dichten zwischen  $0$  und  $1 \text{ kT}$  bei dieser Auflösung keine Veränderungen zu sehen sind, richten sich die Spins der vier Elektronen bei  $1 \text{ MT}$  in  $x$ -Richtung aus, weshalb die Kurven von  $sp1$  und  $sp3$  übereinander liegen. Die Dichte ergibt sich dann näherungsweise entsprechend ihrer nicht gebundenen Verteilung. Dies hat vermutlich ihren Ursprung in der Pauli-Abstoßung der nun alle

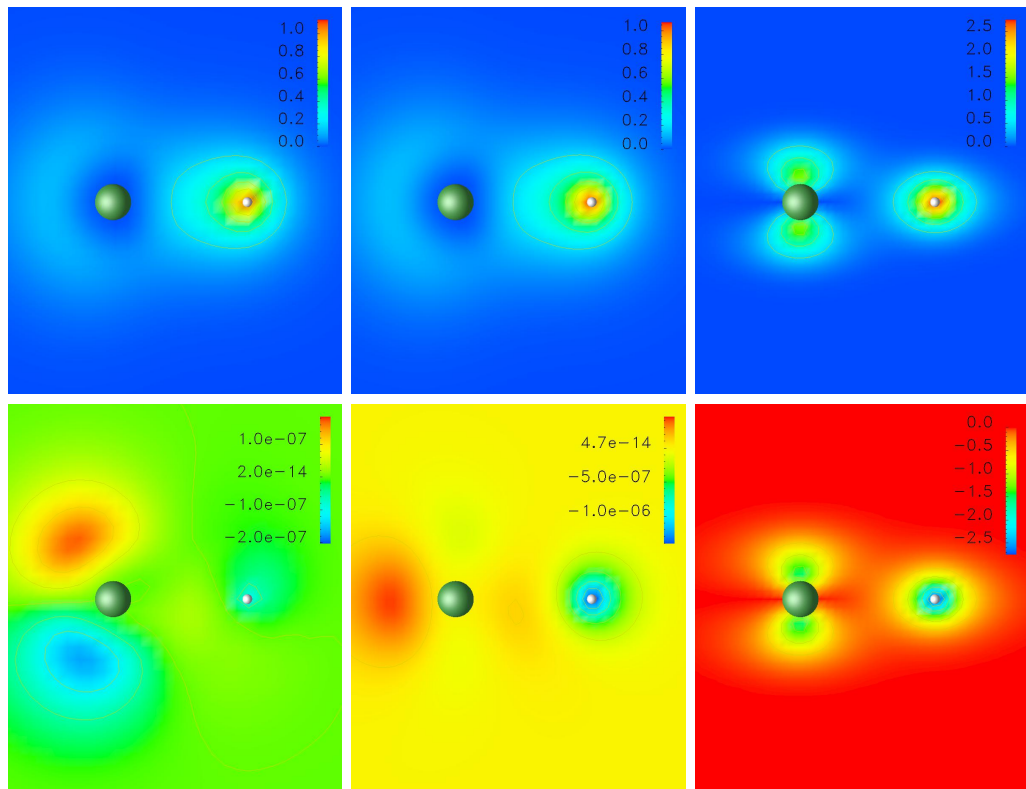


Abbildung 4.10: Elektronendichte  $sp1$  (oben) und  $sp3$  (unten) als Slabs in der  $xy$ -Ebene bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern (0 T links, 1 kT Mitte, 1 MT rechts). Die Einheit der Skalen entspricht denen aus Abbildung 4.8.

gleich ausgerichteten Spins.

In Abbildung 4.11 sind die Stromdichten von  $sp1$  bei 1 kT (links) und 1 MT (Mitte) und die von  $sp3$  bei 1 MT (rechts) zu sehen, während in 4.12 die entsprechenden Verteilungen von Stromdichten (rechts) und Elektronendichten (links) integriert über  $y$  und  $z$  als Funktion des  $x$ -Achsenabschnittes dargestellt sind.

An den Kurven von Abbildung 4.12 und den Slab's von Abbildung 4.11 sieht man eine starke Zunahme des Stromes, welcher sich beim Aluminium-Kern konzentriert. Ist bei 1 kT die Stromdichte von  $sp3$  noch größer als bei  $sp1$ , so ist der Anteil von  $sp3$  an der Gesamtstromdichte bei 1 MT vernachlässigbar. Dies ist jedoch nicht sehr intuitiv, da der Anteil von  $sp3$  an der Elektronendichte genau umgekehrt verläuft.

Der Cluster ist bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT mit einer Grundzustandsenergie von  $-187.0$  eV nur noch  $0.4$  eV günstiger als der Zustand der getrennten

Atome ( $Al$ :  $-152.3$  eV,  $H$ :  $-34.3$  eV) bei diesem Feld. Dies ist eine Reduktion der Stabilität gegenüber  $0$  T von  $88\%$ .

Dabei wurde aber eine Veränderung der Abstände vernachlässigt. Macht man jedoch eine Geometrieoptimierung, so bekommt man bei einem Abstand von  $1.29$  Å eine Grundzustandsenergie von  $-187.6$  eV. Eine Absenkung von  $-1.0$  eV gegenüber den freien Teilchen ist immer noch deutlich schlechter als ohne äußere Felder, aber mehr als doppelt so groß (Faktor  $2.5$ ) wie beim Grundzustandsabstand ohne Feld und noch deutlich über der kinetischen Energie bei Raumtemperatur ( $\sim 0.2$  eV).

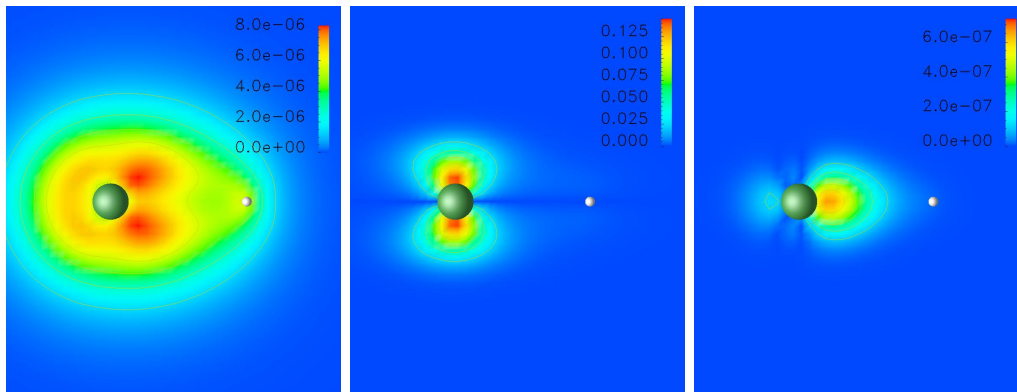


Abbildung 4.11: Stromdichte von  $sp1$  bei  $1$  kT (links) und bei  $1$  MT (Mitte) und die Stromdichte von  $sp3$  bei  $1$  MT (rechts). Die Einheit der Skalen entspricht denen aus Abbildung 4.8.

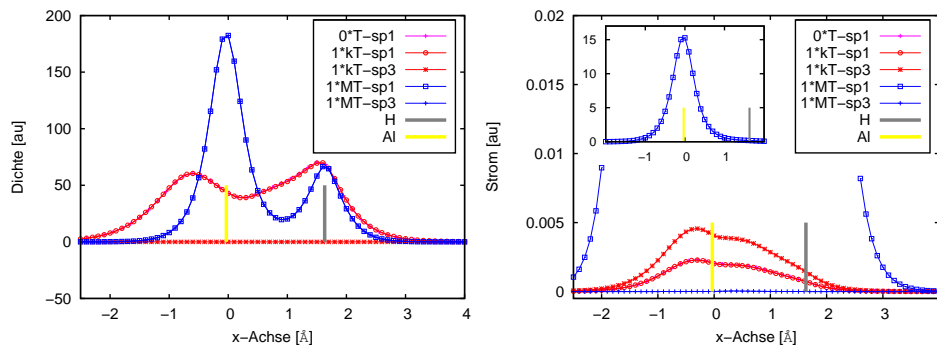


Abbildung 4.12: Über  $y$  und  $z$  integrierte Elektronendichte (links) und Stromdichte (rechts). Die vertikalen Balken repräsentieren die Atompositionen.

## 4.5 Al<sub>13</sub>H

Innerhalb des Sonderforschungsbereichs 767 stellte sich die Frage, ob es möglich sein könnte, zwischen zwei Isomeren des Al<sub>13</sub>H Clusters mit Hilfe eines äußeren Magnetfeldes zu schalten. Dieser Fragestellung soll nun im folgenden Kapitel nachgegangen werden.

Als Vorlage für die Geometrie dienten andere Arbeiten, welche sich mit dem Grundzustand des Clusters ohne Felder beschäftigt haben. Dazu gehören die theoretischen Studien [Gro95], [KKSK01] und [AM03] und eine experimentelle Studie [AG09].

Aus diesen Veröffentlichungen gehen zwei besonders stabile Konfigurationen für den Al<sub>13</sub>H, der üblicherweise in der Theorie betrachtet wird und dem Al<sub>13</sub>H<sup>-</sup>, welcher aus technischen Gründen deutlich einfacher experimentell zugänglich ist, hervor:

- Die „Top“ Position, bei der das Wasserstoff-Atom nur an ein Aluminium-Atom gebunden ist und radial vom Cluster weg zeigt, und
- die „Hollow“ beziehungsweise „Face“ Position, bei der das Wasserstoff-Atom an drei Aluminium-Atome pyramidal gebunden ist.

Bei den theoretischen Studien wird noch die sogenannte „Bridge“ Position diskutiert, bei welcher das Wasserstoff-Atom auf einer Kante des Clusters an zwei Aluminium-Atome gebunden ist. Diese Position liegt zwar energetisch deutlich besser als die Top Position, ist aber als bistabiler Zustand zwischen zwei energetisch noch günstigeren Face-Positionen trotzdem zu instabil um experimentell beobachtet zu werden. Die Top und Face Positionen werden jedoch auch experimentell beobachtet.

Der Al<sub>13</sub> Cluster ist dabei wie folgt (in *z*-Richtung) aufgebaut (Abb. 4.13): Ein einzelnes Atom in der Mitte ganz unten wird gefolgt von einer Ebene aus fünf Atomen, welche kreisförmig um das darunter liegende Atom angeordnet sind. Darauf folgt wieder ein einzelnes Atom in der Mitte und wieder eine Ebene. Diese ist entsprechend der ersten aufgebaut, nur dass die Atome versetzt sind, so dass sie mittig auf den Kanten der unteren Ebene liegen. Darauf folgt noch ein letztes Atom.

Diese Anordnung wird Ikosaeder genannt, weil sie zwanzig gleich große Flächen aufweist.

Der erste Versuch den Cluster aufzusetzen und mit octopus die Geometrie zu optimieren schlug jedoch fehl. Da im Manual darauf hingewiesen wird, dass die Geometrieoptimierung nicht sehr effizient ist, wurde ein zweiter Versuch mit dem

Programmpaket CPMD [cpm]<sup>2</sup> durchgeführt. Diese Optimierung war erfolgreich und wurde als Ausgangskonfiguration für eine Geometrieoptimierung von octopus verwendet. An dieser Stelle muss aufgepasst werden, dass die verwendete Geometrie möglichst zentriert um den Ursprung ist, während bei CPMD vorzugsweise der erste Quadrant ( $x, y$  und  $z$  Werte positiv) verwendet wird. Da die nun vorliegende Startkonfiguration sehr nahe am Grundzustand war, benötigte auch der Algorithmus von octopus nur noch wenige Iterationsschritte um zu konvergieren. Dieser Umweg wurde noch öfter benutzt, wenn eine Geometrie ohne äußere Felder nicht konvergieren wollte.

### 4.5.1 Geometrie

In den Abbildungen 4.13 und 4.15 sind die Geometrien von  $Al_{13}H$  und  $Al_{13}H^-$  mit dem Wasserstoff in der Face und der Top Position bei 0 T, 10 kT und 100 kT, sowie in Abbildung 4.16 die dazugehörigen radialen Paarverteilungen und in Abbildung 4.17 die similarity (Ähnlichkeits) -Funktion, dargestellt. In Abbildung 4.14 ist ein Vergleich der radialen Paarverteilung der negativen Cluster (links) und der neutralen Cluster (rechts) von  $Al_{13}$  ohne den Einfluss des Wasserstoffes (oben) und mit (Mitte Face und unten Top Position), dargestellt.

In Abbildung 4.13 beträgt der maximale Abstand, bei der noch eine Bindung eingezeichnet wird, 2.8 Å. Diese Wahl ermöglicht es Verzerrungen des Clusters, die eine Vergrößerung der Abstände zur Folge haben, gut zu erkennen. So erkennt man in der ersten Zeile, dass die einfach negativ geladenen Cluster eine höhere Symmetrie aufweisen als die neutralen Cluster. Der Vergleich mit dem Spektrum der radialen Paarverteilung von Abbildung 4.14 zeigt jedoch, dass der Unterschied nur sehr klein ist und teilweise bereits auf den Unterschieden der Cluster ohne Wasserstoff beruht. Beide haben jedoch gemeinsam, dass der zusätzliche Wasserstoff an der Face Position zu einer leichten Verschiebung des obersten (in  $z$ -Richtung) Aluminium Atoms und somit zu einer Aufteilung beziehungsweise Umverteilung der Linien im Spektrum führt. Gleichzeitig werden die zwei angrenzenden Aluminium-Atome aus der oberen Ebene in die negative  $z$ -Richtung, sowie die beiden gegenüberliegenden zwei aus der unteren Ebene in die positive  $z$ -Richtung verschoben. Der Effekt ist bei beiden Clustern mit einer Verschiebung der Atome zwischen 0.1 – 0.2 Å etwa gleich groß.

Steht das Wasserstoff-Atom auf der Top Position, so wird das oberste Aluminium Atom beim neutralen Cluster um 0.2 Å in die negative  $z$ -Richtung verschoben, wodurch die oberste Ebene von fünf Aluminium-Atomen auseinander gedrückt wird.

<sup>2</sup>CPMD kann jedoch keine äußeren Magnetfelder berücksichtigen

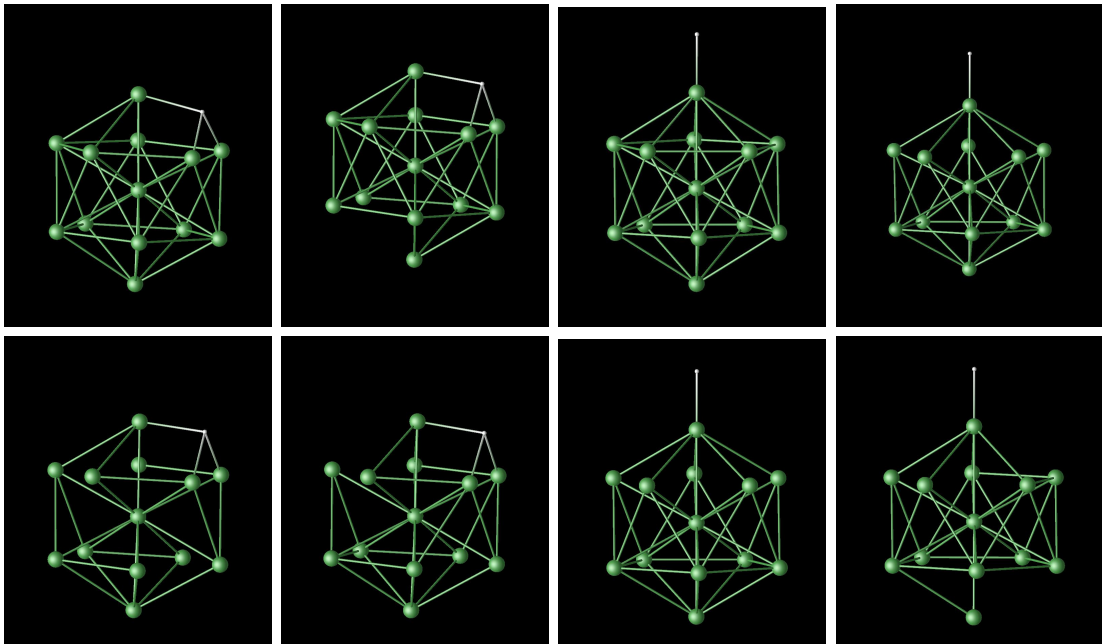


Abbildung 4.13: Geometrieoptimierung von  $Al_{13}H$  mit  $H$  auf Face Position (Spalten 1 und 2) beziehungsweise auf Top Position (Spalten 3 und 4). Die Cluster in den Spalten 1 und 3 sind jeweils einfach negativ geladen, während die Cluster der übrigen Spalten neutral sind. Die erste Zeile ist bei 0 T und die zweite bei 10 kT. Das B-Feld wurde parallel zur  $z$ -Richtung angelegt (vertikale).

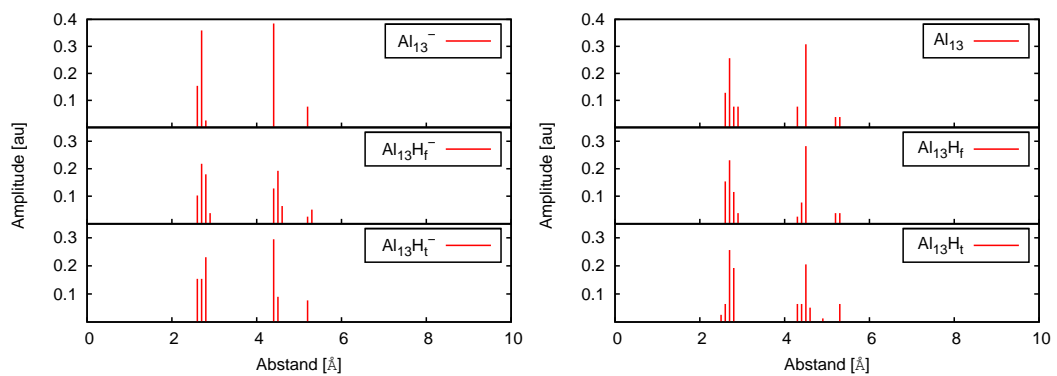


Abbildung 4.14: Vergleich der radialen Paarverteilungsfunktion der einfach negativ geladenen Cluster (links) und der neutralen Cluster (rechts) wobei sich der  $H$  in der Mitte in der Face und unten in der Top Position befindet. Die Impulse durch den Wasserstoff wurden nicht mit eingezeichnet.



Beim einfach negativ geladenen Cluster gibt es diese Verschiebung nicht. Allerdings werden auch hier die Abstände zu den nächsten Nachbarn in der oberen Ebene größer, aber mit  $0.1 \text{ \AA}$  ist der Effekt nur etwa halb so groß. Die untere Ebene verändert sich bei beiden näherungsweise nicht.

Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes von  $10 \text{ kT}$  in  $z$ -Richtung ergeben sich nun kleine Veränderungen der Atompositionen bei den Face-Clustern und beim negativen Top-Cluster und eine etwas größere beim neutralen Top-Cluster (Abb. 4.13 unten).

Während sich bei allen die Ebenen um etwa  $0.05 \text{ \AA}$  ( $0.03 \text{ \AA}$  (Top) bzw.  $0.04 \text{ \AA}$  (Face) beim neutralen Cluster und  $0.04 \text{ \AA}$  (Top) bzw.  $0.09 \text{ \AA}$  (Face) beim negativen Cluster) voneinander entfernen, verkürzt sich der Abstand des obersten zum untersten Aluminium-Atom in  $z$ -Richtung bei den negativen Clustern zwischen  $0.07 \text{ \AA}$  (Top) und  $0.04 \text{ \AA}$  (Face), vergrößert sich aber bei den neutralen Clustern zwischen  $0.01 \text{ \AA}$  (Face) und  $0.31 \text{ \AA}$  (Top). In den beiden Ebenen vergrößern die Atome aller Cluster ihre Abstände zu ihren Nachbarn in der Ebene um etwa  $0.1 \text{ \AA}$ . Diesen Effekt der Vergrößerung der Abstände kann man auch in Abbildung 4.16 gut erkennen. In Abbildung 4.16 ist die Expansion der Cluster bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes von  $100 \text{ kT}$  zu erkennen. Die resultierenden Strukturen sind in Abbildung 4.15 zu sehen, wobei die Nachbarn jetzt zur besseren Veranschaulichung bis zu einem Abstand von  $7 \text{ \AA}$  miteinander verbunden werden. In der Darstellung parallel zur  $z$ -Achse (oben und Mitte) ist zu erkennen, dass sich die zwei Ebenen bis auf etwa  $0.3 \text{ \AA}$  genähert haben. Die drei mittleren Atome ( $xy$ -Ebene) sind an ihren Positionen geblieben, wobei der Abstand in  $z$ -Richtung vom obersten zum untersten zwischen  $5.2 \text{ \AA}$  (neutral, Top) und  $5.5 \text{ \AA}$  (negativ, Face) beträgt. Die zehn Atome der zwei Ebenen bilden in der  $xy$ -Ebene einen Kreis mit einem Radius zwischen  $8.5 \text{ \AA}$  (Face) und  $9 \text{ \AA}$  (Top) unabhängig von der Ladung. Dies ist allerdings nicht so aussagekräftig, da die Geometrieoptimierung nicht erfolgreich war (sie wurde wegen schlechter Konvergenz abgebrochen, bevor die Kräfte die notwendigen Kriterien erreichen konnten). Interessant ist, dass bei der Geometrieoptimierung die Position des Wasserstoff-Atoms nur geringfügig verändert wurde. Allerdings kann man hier keine Ströme zur Erklärung heranziehen, denn diese werden auf dieser Ebene der Theorie nicht berücksichtigt.

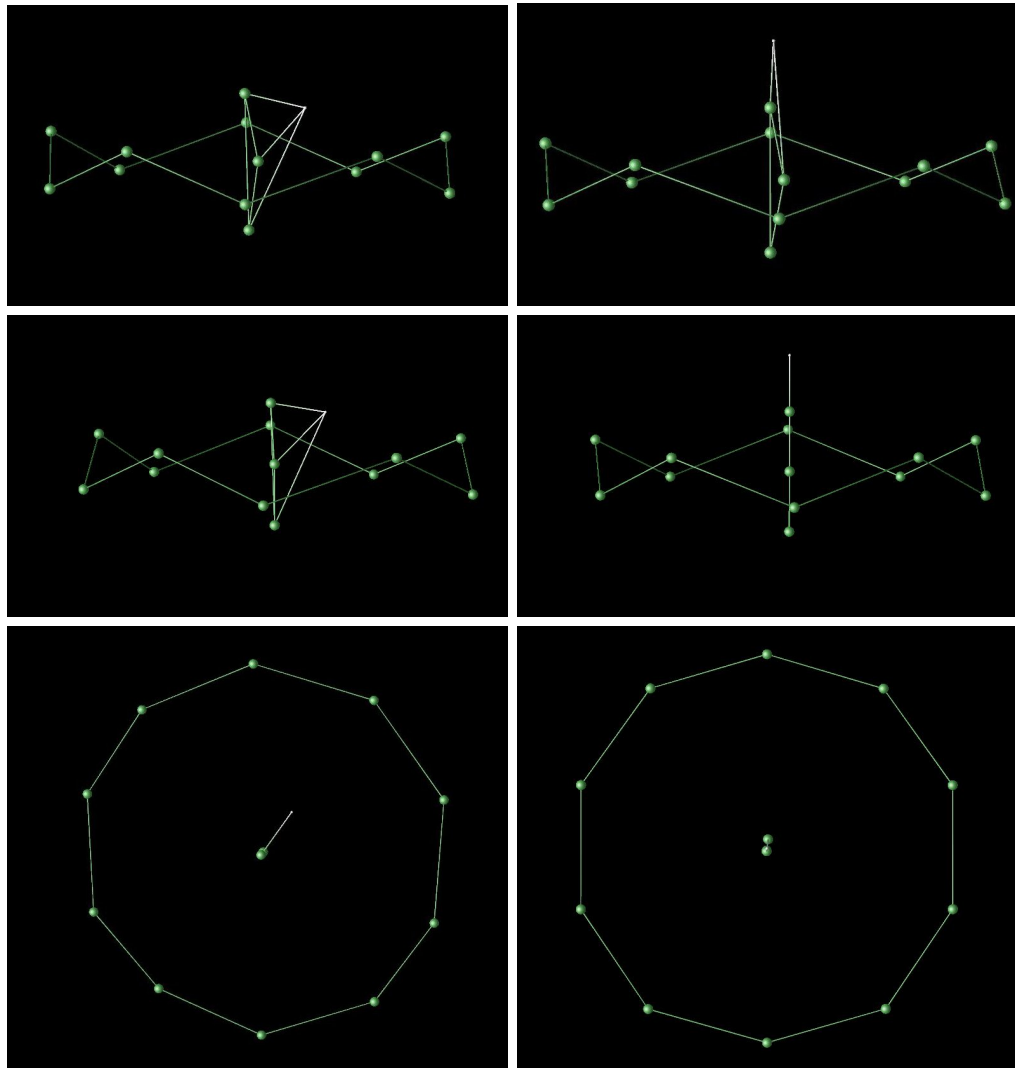


Abbildung 4.15: Geometrieoptimierung von  $Al_{13}H$  bei 100 kT ausgehend vom  $H$  in der Face Position (links) und von der Top Position (rechts). Die Cluster der oberen Zeile sind einfach negativ geladen, während die Cluster in der Mitte neutral sind. Bei diesen beiden Zeilen zeigt die  $z$ -Richtung nach oben. Die untere Zeile zeigt die  $xy$ -Ebene, während der linke Cluster neutral und der rechte Cluster einfach negativ geladen ist. Das B-Feld wurde parallel zur  $z$ -Richtung angelegt.

In Abbildung 4.17 ist als Zusammenfassung zu den bereits gesehenen Abbildungen noch die similarity- (sim) Funktion zusammen mit einer Art „Standardabweichung“

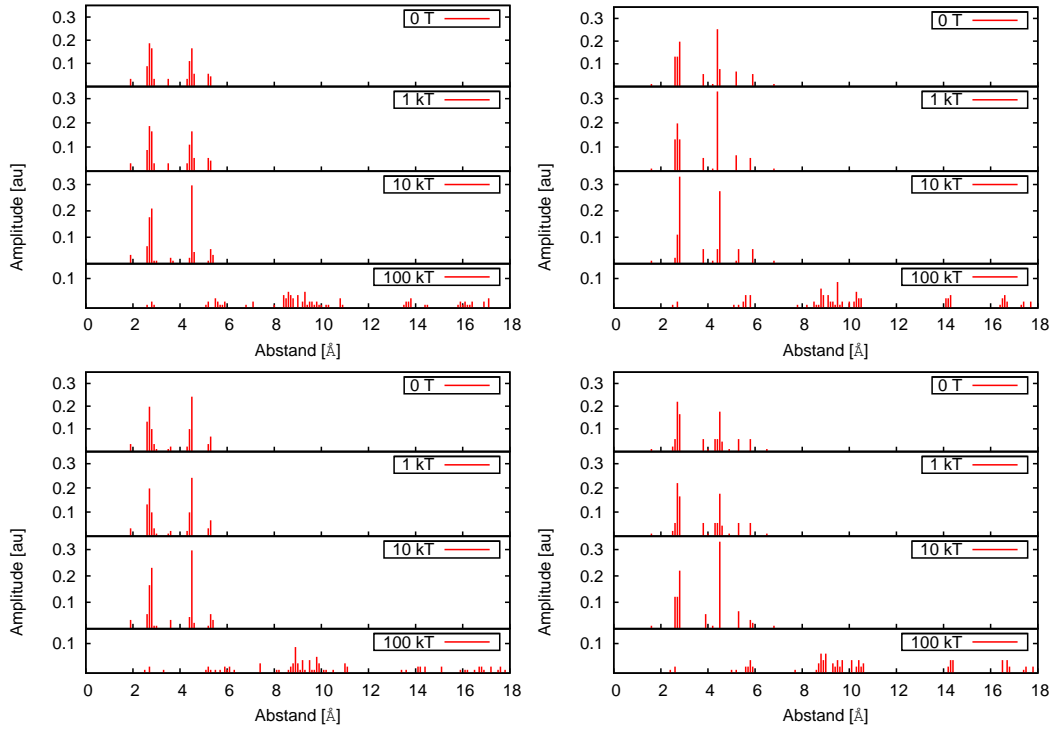


Abbildung 4.16: Radiale Paarverteilungsfunktion von  $Al_{13}H$  mit  $H$  auf Face Position (links) und auf Top Position (rechts) bei unterschiedlich starken äußeren Magnetfeldern in  $z$ -Richtung, wobei die Cluster der oberen Zeile einfach negativ geladen sind.

$q$ , dargestellt. Diese ergeben sich wie folgt [DA07]:

$$\mathbf{R}_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j \quad (4.3)$$

$$r_n = |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_0| \quad (4.4)$$

$$q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (r_n - r'_n)^2} \quad (4.5)$$

$$s = \frac{1}{1 + \frac{q}{u}} \quad (4.6)$$

mit  $u = 1 \text{ \AA}$  der „Auflösung“ der sim-Funktion  $s$ .  $r_n$  ist der radiale Abstand des Teilchens  $n$  vom Zentrum des Clusters  $\mathbf{R}_0$  und  $r'_n$  entsprechend vom Teilchen  $n$  des Referenz-Clusters.

Die sim-Funktion zeigt also, wie sehr sich zwei Cluster ähneln, wobei zwei identi-

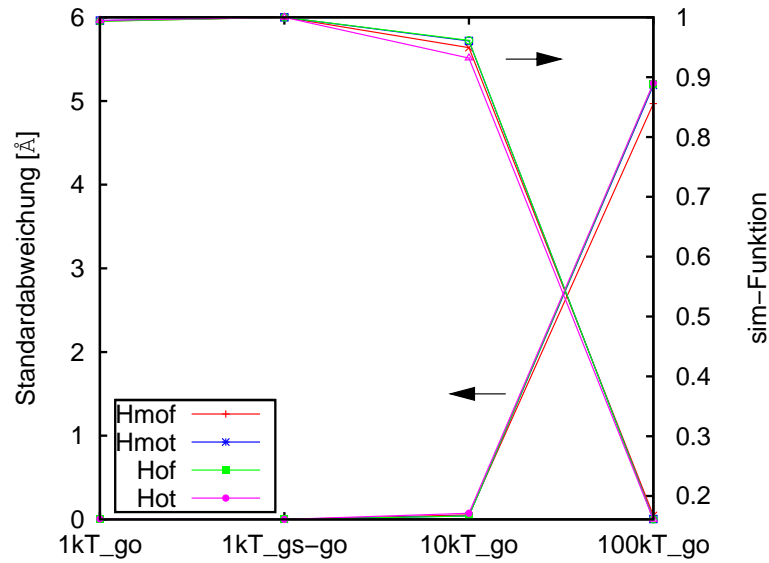


Abbildung 4.17: Die Similarity-Funktion und die Standardabweichung ( $q$ ) der Cluster aus Abbildung 4.16 (H-Minus-On-Face oben links, H-Minus-On-Top oben rechts, H-On-Face unten links und H-On-Top unten rechts) als Funktion verschieden starker äußere Magnetfelder. Dabei steht *go* für Geometrieoptimierung und *gs* für Grundzustandsoptimierung ohne äußeres Magnetfeld. Als Referenz für die Similarity-Funktion dient die Grundzustandsgeometrie ohne äußeres Magnetfeld.

sche Cluster den Wert 1 erhalten, der dann bei immer größer werdenden Unterschieden immer kleiner wird.

Gegenüber der obigen Definition der Standardabweichung zeigt die sim-Funktion eine deutlich höhere Empfindlichkeit gegenüber kleinen Änderungen in der betrachteten Größeneinheit. Dies ist auch in Abbildung 4.17 gut zu erkennen, wo bei der sim-Funktion noch ein Unterschied zwischen den Punkten  $1kT\_go$  und  $1kT\_gs-go$  zu erkennen ist. Der Unterschied zwischen diesen beiden Punkten ist, dass beim ersteren gleich eine Geometrieoptimierung mit äußerem Magnetfeld angestoßen wurde, wohingegen bei zweiterem die Grundzustandswellenfunktion ohne Feld als Startpunkt für die Geometrieoptimierung genommen wurde. Diese musste allerdings zuerst neu berechnet werden, denn man kann die Restart-Dateien aus der Geometrieoptimierung ohne Feld nicht für weitere Rechnungen benutzen.

Die absoluten Unterschiede in den Geometrien sind sehr gering. Würde dies nicht der Fall sein, so müsste man sich Gedanken darüber machen, welches Resultat das physikalisch sinnvollere wäre. Die Beschleunigung der Konvergenz fiel in den meisten Fällen sehr gering, so dass die zusätzliche Rechenzeit für die Grundzustandsoptimierung nicht ausgeglichen werden konnte. In einzelnen Fällen einer Testreihe

konnten so allerdings Cluster zur Konvergenz gebracht werden, die auf direktem Weg nicht konvergiert haben. Es wurde jedoch bei gleichen äußeren Bedingungen aber anderen Clustern auch das Gegenteil beobachtet.

### 4.5.2 Elektronendichte

Im Folgenden wird die Elektronendichte im Grundzustand ohne äußere Felder und der Einfluss eines äußeren Magnetfeldes auf die Elektronendichte bei gegebener Geometrie untersucht. Für die Rechnungen wurden die Cluster aus der Geometrieoptimierung ohne äußere Felder benutzt.

In den Abbildungen 4.18 und 4.19 sind Isoflächen der Elektronendichten der vier untersuchten Cluster ( $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  jeweils in der Face und Top Konfiguration) bei einem Wert von 0.22 au zu sehen.

Die oberste Zeile von Abbildung 4.18 zeigt die Tendenz des Wasserstoffs ohne äußere Felder eine hohe Elektronendichte an sich zu binden. Die „Löcher“ um die Aluminium-Kerne herum sind wiederum, wie bereits in Abschnitt 4.4, durch die Verwendung von Pseudopotentialen zu erklären, welche alle Elektronen der geschlossenen Schalen beinhalten. Es ist ebenfalls zu sehen, dass sich bei allen vier Clustern die Elektronendichte im Innern des Clusters und beim Wasserstoff konzentriert.

Wird ein äußeres Magnetfeld von 100 kT in  $z$ -Richtung angelegt, so konzentriert sich die Elektronendichte um die Kerne herum, wobei die Aluminium-Kerne in den beiden Ebenen und der Wasserstoff Kern größere Elektronendichten an sich binden als die drei Aluminium-Kerne im radialen Zentrum ( $xy$ -Ebene) der Cluster (Abb. 4.18 Mitte). Das teilweise gezackte Muster bei diesen drei Kernen kommt durch das Aufbrechen der zusammenhängenden Isoflächen in Verbindung mit dem numerischen Grid ( $spacing = 0.15 \text{ \AA}$ ) zustande.

Bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $z$ -Richtung verändert sich die Form der Isofläche entsprechend der unteren Zeile in Abbildung 4.18. Obwohl Ströme innerhalb der verwendeten Theorie nicht berücksichtigt werden, ergibt sich eine Konzentrierung der Elektronendichte senkrecht zum äußeren Magnetfeld und eine Ausdehnung parallel dazu. Zu erkennen ist ein Einfluss der Position des Wasserstoff-Kerns auf die Form der Isofläche. Dies scheint jedoch keine spezielle Eigenschaft des Wasserstoffs zu sein, denn in Abbildung 4.19, welches die Isoflächen der Elektronendichten bei einem gleich starken äußeren Magnetfeld in  $y$ -Richtung darstellt, ist die Position der hohen Elektronendichten unabhängig von der genauen Position des Wasserstoff-Kerns. Es ist wohl eher eine Folge der Veränderung der Geometrie des Clusters (Verschiebung der Potentialzentren der Kerne). Interessanterweise scheint das zusätzliche Elektron von  $Al_{13}H^-$  keinen Einfluss auf die Verteilung der Elektronendichte zu haben. Die „wurmartigen“ Fortsätze der Cluster bei hohen

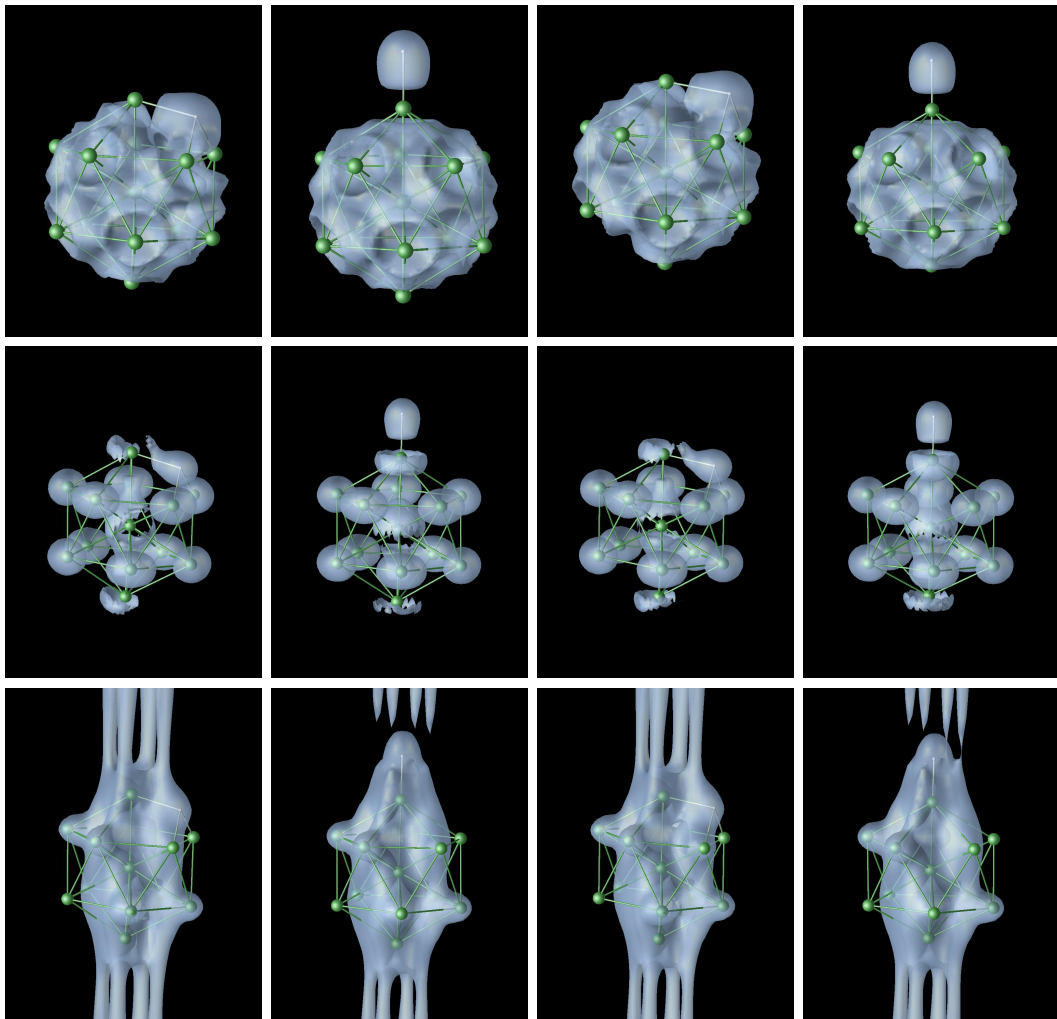


Abbildung 4.18: Isodichten der Elektronendichte von  $Al_{13}H^-$  (linke Hälfte) und  $Al_{13}H$  (rechte Hälfte) bei einem Wert von 0.22 au ohne Feld (oben) bzw. bei einem äußeren Magnetfeld von 100 kT (Mitte) und 1 MT (unten) in  $z$ -Richtung. In den Spalten eins und drei befindet sich  $H$  auf der Face Position und in den Spalten zwei und vier auf der Top Position.

Feldern sind kein Effekt von periodischen Randbedingungen<sup>3</sup>. Der Ursprung davon könnte in numerischen Instabilitäten zu finden sein.

In Abbildung 4.20 ist nochmals der Vergleich zwischen den Elektronendichten der Cluster in der Face-Konfiguration ohne (oben) und mit einem äußeren Magnet-

<sup>3</sup>Es gibt die Möglichkeit periodische Randbedingungen zu benutzen, doch dies wird bei Realraum-Programmen wie octopus nicht standardmäßig gemacht[AC06].

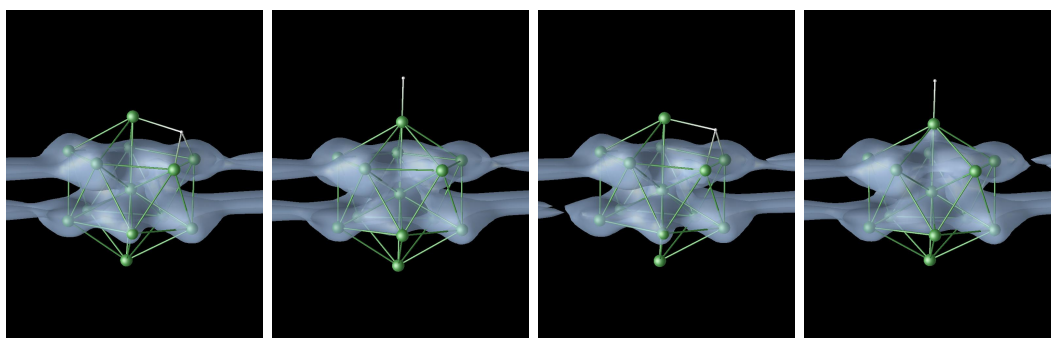


Abbildung 4.19: Isoflächen der Elektronendichte von  $Al_{13}H^-$  (linke Hälfte) und  $Al_{13}H$  (rechte Hälfte) bei einem Wert von 0.22 au und einem äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $y$ -Richtung. In den Spalten eins und drei befindet sich  $H$  auf der Face Position und in den Spalten zwei und vier auf der Top Position.

feld von 100 kT (Mitte) beziehungsweise 1 MT (unten) in  $z$ -Richtung dargestellt. Die rechte Hälfte zeigt die neutralen und die linke die einfach negativ geladenen Cluster. Der Vergleich zwischen der ersten und der zweiten Zeile zeigt eine Konzentrierung der Elektronendichte an den Kernen, die sich, radial zur  $z$ -Achse gesehen, außen am Cluster befinden. In der dritten Zeile jedoch, wo das Magnetfeld eine Größenordnung über dem der zweiten Zeile liegt, findet eine Konzentration der Elektronendichte im Zentrum, radial zur  $z$ -Achse gesehen, statt. Der Unterschied könnte in der Ausrichtung der Spins im äußeren Magnetfeld begründet sein (siehe Abb. 4.26). Man beachte, dass die Skalen der Slabs ohne Feld von 0 au bis 2 au und mit Feld von 0 au bis 10 au gehen. Dies wiederum bedeutet, dass es deutlich größere Dichtegradien mit Feld geben muss, denn die gesamte Elektronendichte ist konstant. Die scheinbare Abnahme der Elektronendichte beim Wasserstoff-Kern ist durch diese Verschiebung der Farbskala gegeben.

In Abbildung 4.21 ist die Top-Konfiguration des  $Al_{13}H^-$  (oben) und des  $Al_{13}H$  (unten) dargestellt, wobei die äußeren Magnetfelder in  $z$ -Richtung links 0 T, in der Mitte 100 kT und rechts 1 MT betragen. Es sind die selben Effekte wie in Abbildung 4.20 zu sehen, jedoch geht die Farbskala und somit die maximale Elektronendichte, nur bis 6 au. Das heißt, die Gradienten der Elektronendichte sind nach Anlegen des 10-fach stärkeren Feldes kleiner. Dies würde Sinn machen, da durch das Ausrichten der letzten Spins die Pauli-Abstoßung zunimmt.

Was bis jetzt in den Abbildungen nicht berücksichtigt wurde, sind die Spin-Ausrichtungen. In Abbildung 4.22 und 4.24 wurde die Elektronendichte über die  $x$  und  $z$  (oben) beziehungsweise  $x$  und  $y$ -Achse (unten) Spin-separiert (links:  $sp1$ , rechts:  $sp2$ ) aufsummiert. Dadurch kann die Elektronendichte als Funktion von nur einer Koordinate angeschaut werden. Neben den Ergebnissen unterschiedlich

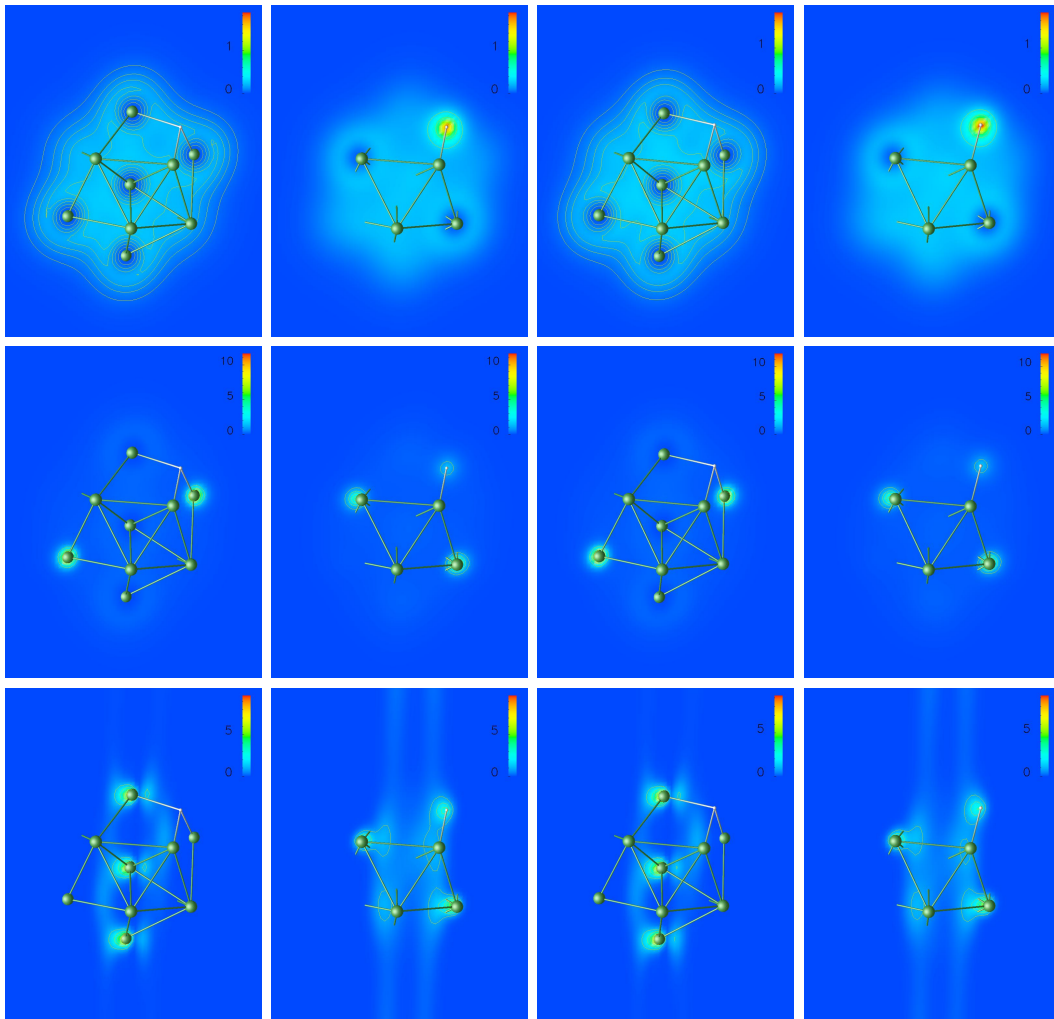


Abbildung 4.20: Slabs der Elektronendichte von  $Al_{13}H^-$  (linke Hälfte) und  $Al_{13}H$  (rechte Hälfte) der Face Konfiguration in der  $yz$ -Ebene bei verschiedenen Werten von  $x$ . Die Slabs in der ersten Zeile sind ohne äußeres Magnetfeld, die der zweiten bei einem äußeren Magnetfeld von 100 kT und die der unteren Zeile bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $z$ -Richtung. Die Einheit der Skalen entspricht denen aus Abbildung 4.8.

starker äußerer Magnetfelder in  $z$ -Richtung sind auch die Positionen der Kerne durch vertikale Striche angedeutet. Während die Kurven der Elektronendichte des  $Al_{13}H^-$  in der Top-Konfiguration, in  $y$ -Richtung sehr symmetrisch um den Ursprung, kegelförmig angeordnet sind, sind in  $z$ -Richtung Teile der atomaren Struktur zu erkennen. Ersteres kann man durch die Homogenität der Verteilung der Kerne des Clusters in dieser Richtung (drei Aluminium und ein Wasserstoff-



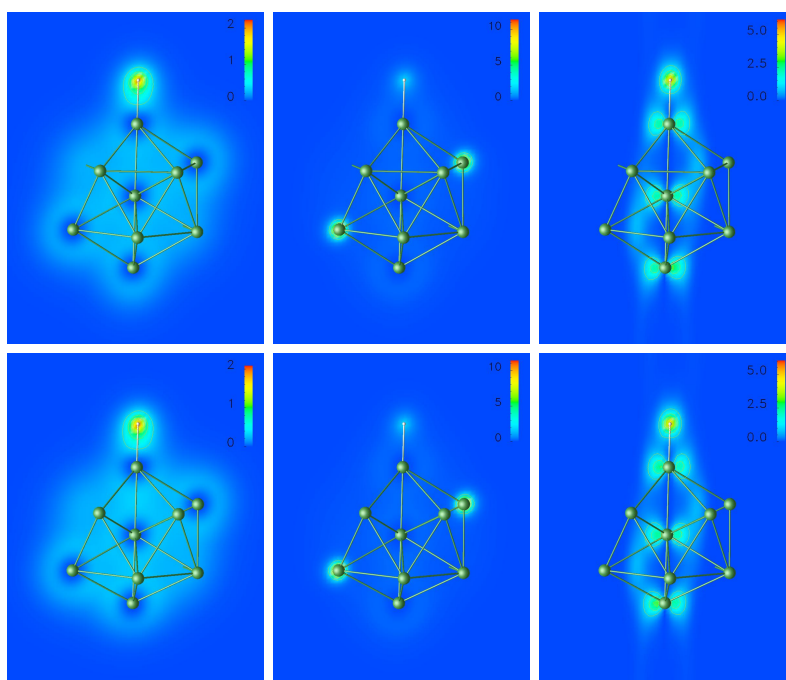


Abbildung 4.21: Slabs der Elektronendichte von  $Al_{13}H^-$  (oben) und  $Al_{13}H$  (unten) der Top Konfiguration in der  $yz$ -Ebene. Die Konfigurationen in der ersten Spalte sind ohne äußere Felder, die anderen bei einem äußeren Magnetfeld von 100 kT (Mitte) und 1 MT (rechts) in  $z$ -Richtung. Die Einheit der Skalen entspricht denen aus Abbildung 4.8.

Kern in der Mitte, so wie den zehn Kernen aus den beiden Ebenen, die, bis auf die beiden äußersten, jeweils doppelt pro Strich angeordnet sind) erklären, wohingegen in  $z$ -Richtung die Schichtstruktur des Clusters zum tragen kommt. Dabei befinden sich die Peaks der aufsummierten Elektronendichte zwischen den Ebenen und den jeweils einzelnen (in  $z$ -Richtung) liegenden Aluminium-Kernen und beim Wasserstoff-Kern.

Überlappen sich die Kurven von 1 mT und 1 T in Abbildung 4.22 noch identisch, findet beim Übergang zu 1 kT ein Übertrag der Elektronendichte von  $sp1$  nach  $sp2$  statt. Dies geht aus dem Absinken der blauen Kurve bei  $sp1$  (links) und der gleichzeitigen Erhöhung der Kurve bei  $sp2$  (rechts) gegenüber der grünen Kurve, hervor. Bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT ist die gesamte Elektronendichte (nur die berücksichtigten 41 Valenzelektronen!) von  $sp1$  nach  $sp2$  übertragen und somit ausgerichtet. Die Aussage aus Abbildung 4.18, dass sich die Elektronendichte bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $z$ -Richtung in radialer Richtung (senkrecht zur  $z$ -Achse) zusammenzieht, ist auch hier (Abb. 4.22 oben rechts) deutlich zu sehen. Sie konzentriert sich sehr stark innerhalb des Clusters um die zentralen

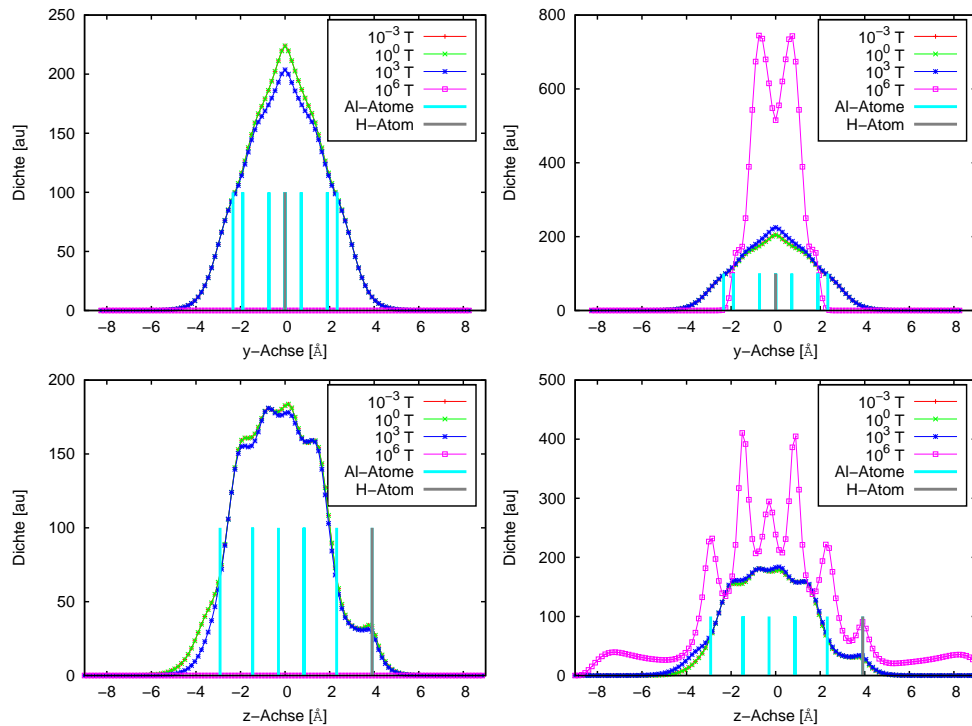


Abbildung 4.22: Über  $x$  und  $z$  (oben) bzw.  $x$  und  $y$  (unten) aufsummierte Elektronendichte von  $Al_{13}H^-$  in der Top-Konfiguration als Funktion der jeweils dritten Koordinate bei verschiedenen Werten eines äußeren Magnetfeldes in  $z$ -Richtung. Die Dichten sind getrennt nach  $sp1$  (links) und  $sp2$  (rechts) dargestellt. Die Positionen der Kerne sind durch vertikale Striche gekennzeichnet.

Atome herum. Auch parallel zur  $z$ -Achse hat sich die Elektronendichte so verschoben, dass sie nun um die Kerne herum konzentriert ist. Sie ist aber an keiner Stelle deutlich geringer als bei schwachem äußeren Magnetfeld. Dieses Verhalten der Elektronendichte konnte in Abbildung 4.18 bei einem äußeren Magnetfeld von 100 kT festgestellt werden, wurde aber bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT von dem Effekt in  $y$ -Richtung überdeckt.

In Abbildung 4.23 ist nun bei gleicher Auftragung wie in Abbildung 4.22 der Effekt von äußeren Magnetfeldern in  $x$  (links) beziehungsweise  $y$ -Richtung (rechts) auf die Elektronendichte  $sp1$  des  $Al_{13}H^-$  in der Top-Konfiguration dargestellt. Auf die Darstellung der Elektronendichte  $sp2$  wurde verzichtet, da sie ohne äußeres Magnetfeld parallel zur  $z$ -Achse weitgehend symmetrisch zu  $sp1$  verläuft.

Die Aussagen von oben können hier weitgehend übernommen werden, wobei jedoch beim äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $x$ -Richtung sowohl als Funktion der  $y$ -Achse,

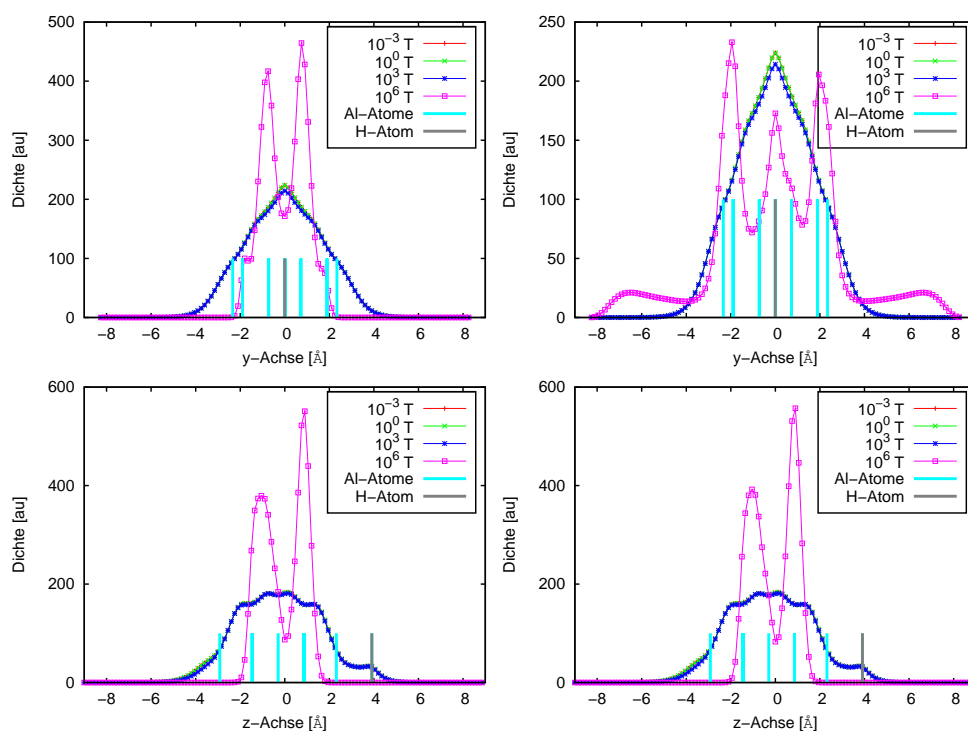
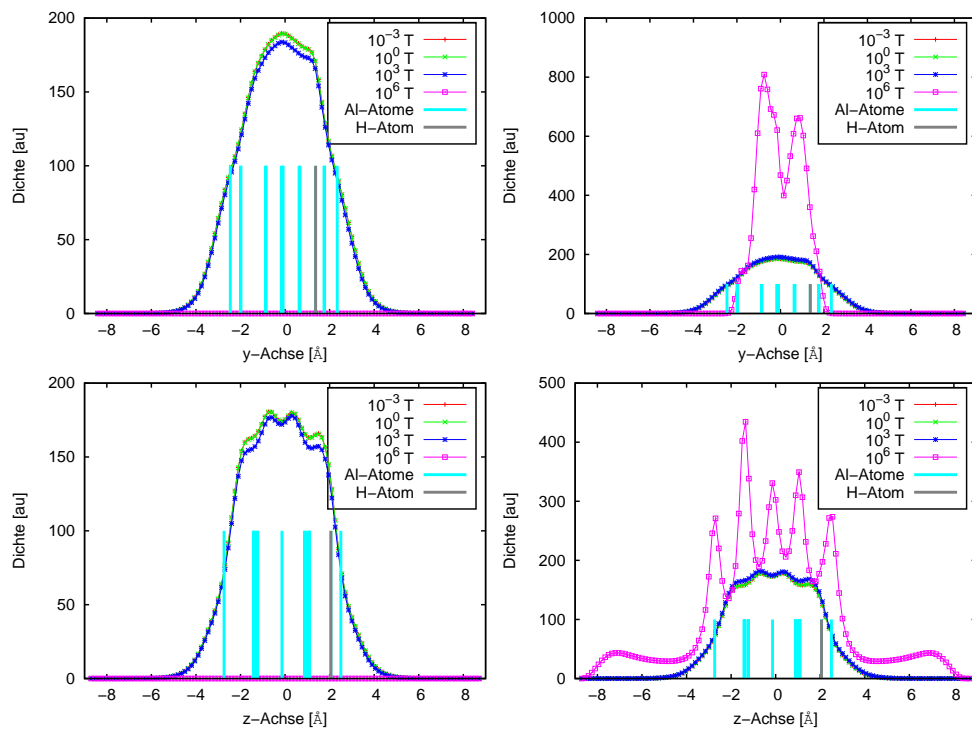


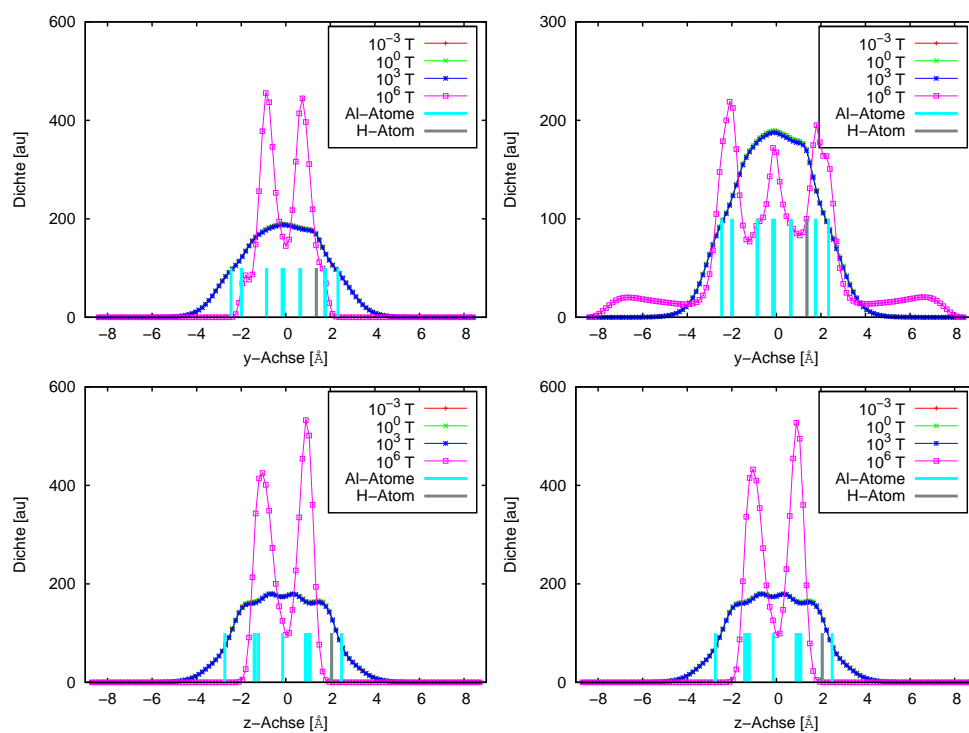
Abbildung 4.23: Über  $x$  und  $z$  (oben) bzw.  $x$  und  $y$  (unten) aufsummierte Dichte  $sp1$  von  $Al_{13}H^-$  in der Top-Konfiguration als Funktion der jeweils dritten Koordinate bei verschiedenen Werten eines äußeren Magnetfeldes in  $x$  (links) bzw.  $y$ -Richtung (rechts). Die Positionen der Kerne sind durch vertikale Striche gekennzeichnet.

als auch als Funktion der  $z$ -Achse, die obigen Aussagen über die Elektronendichte  $sp2$  als Funktion der  $y$ -Achse gelten. Letzteres kommt daher, dass bei allen drei Kurven ein äußeres Magnetfeld senkrecht zur beschriebenen Raumrichtung angelegt wurde. Bei einem äußeren Magnetfeld in  $y$ -Richtung kehren sich aus dem selben Grund die Aussagen aus Abbildung 4.22 über die  $y$  und  $z$ -Achsenabhängigkeit, um.

Aus der Symmetrie von  $sp1$  und  $sp2$  kommt hier allerdings ein Faktor von zwei weniger an Elektronendichte zu tragen. Tatsächlich sind allerdings bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $x$  oder  $y$ -Richtung keine Spins mehr parallel zur  $z$ -Richtung ( $sp1$  und  $sp2$ ), sondern vollständig, wie in Abbildung 4.22, entsprechend dem äußeren Magnetfeld, ausgerichtet. Dies wird in Abbildung 4.26 verdeutlicht. Die Ursache für die Asymmetrie in den beiden Peaks unten in Abbildung 4.23 ist unklar. Sie ist möglicherweise eine Folge einer geringen Asymmetrie in den Kernpositionen, welche sich wegen der fixierten Kern-Koordinaten nicht selbst ausgleichen kann. In den Abbildungen 4.24 und 4.25 sind nochmals die gleichen graphischen

Abbildung 4.24: Entspricht Abbildung 4.22 mit dem  $H$  in der Face-Position.

Analysen für den  $Al_{13}H^-$  in der Face-Konfiguration, wie für den  $Al_{13}H^-$  in der Top-Konfiguration in den Abbildungen 4.22 und 4.23, dargestellt. Es können auch die Aussagen über die entsprechenden Abbildungen weitestgehend übernommen werden. Die veränderte Position des Wasserstoff-Kerns führt bei kleinen äußeren Magnetfeldern in Abhängigkeit der  $y$ -Achse zu einer Verbreiterung der Peaks an seiner neuen Position. Dieser zusätzliche Peak vom Wasserstoff-Kern in Abhängigkeit der  $z$ -Achse ist bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT vollständig verschwunden.

Abbildung 4.25: Entspricht Abbildung 4.23 mit dem  $H$  in der Face-Position.

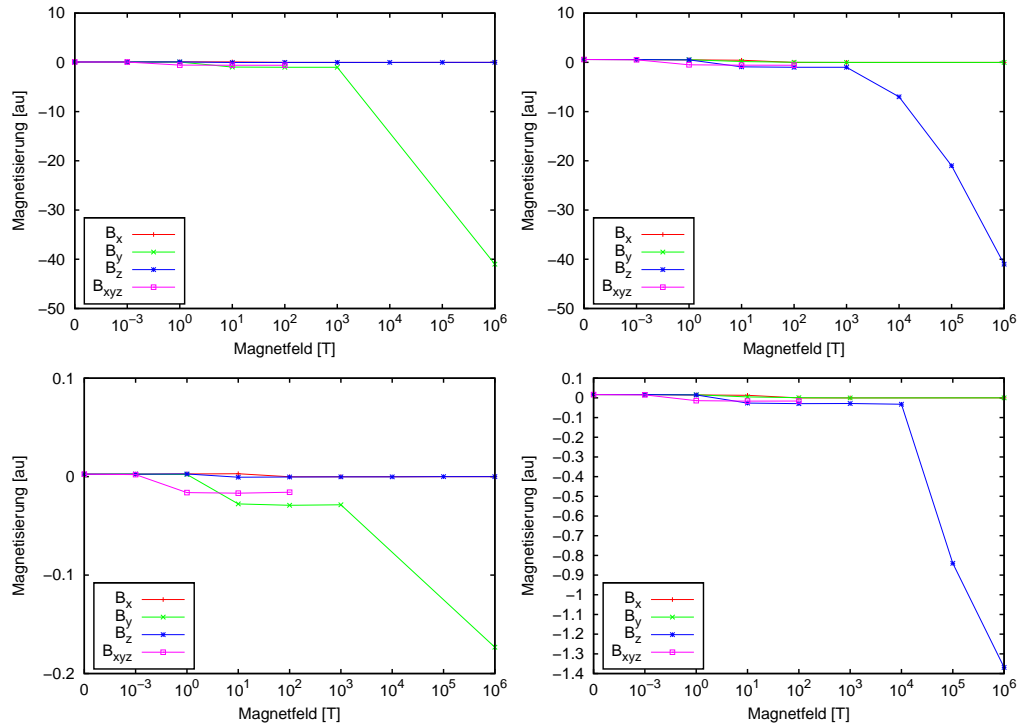


Abbildung 4.26: Magnetisierung des  $Al_{13}H^-$  in der Face-Konfiguration (oben) beziehungsweise des  $H$  als Teil dieses Clusters mit Radius  $0.936 \text{ \AA}$  (unten) in  $y$  (links) und  $z$ -Richtung (rechts) als Funktion des äußeren Magnetfeldes bei verschiedenen Richtungen dieses Feldes.

In Abbildung 4.26 ist die Magnetisierung, also die Differenz der Spins parallel abzüglich der Spins antiparallel zur betrachteten Achse, des  $Al_{13}H^-$  in der Face-Konfiguration (oben) und des Wasserstoff-Atoms des Clusters, bei dem ein Radius von  $0.936 \text{ \AA}$  angenommen wurde <sup>4</sup> (unten), dargestellt. Wie zu erwarten ist zeigt sich bei äußeren Magnetfeldern, senkrecht zur betrachteten Achse, in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes kein Effekt. Der Vergleich der Magnetisierung des gesamten Clusters mit dem des Wasserstoffs zeigt eine weitestgehende Übereinstimmung. Da durch ein äußeres Magnetfeld von 1 MT die gesamte Elektronendichte ausgerichtet ist, was durch die Magnetisierung des Cluster von  $-41 \text{ au}$  ausgesagt wird, kann man die Anzahl der Elektronen in der Nähe des Wasserstoff-Kerns ablesen. Sie beträgt bei einem äußeren Magnetfeld in  $z$ -Richtung etwa 1.4 und bei einem äußeren Magnetfeld in  $y$ -Richtung etwa 0.18. Dies ist qualitativ bereits in den Abbildungen 4.18 und 4.19 zu sehen.

<sup>4</sup>Automatisch vom Programm ermittelt. Sie hängt von der gegebenen Geometrie des Clusters ab.

### 4.5.3 Elektronenlokalisierungsfunktion

In Abschnitt 4.5.2 wurde die Elektronendichte von  $Al_{13}H$  und  $Al_{13}H^-$  jeweils in der Face und der Top-Konfiguration und der Effekt von äußeren Magnetfeldern auf diese, beschrieben.

Im Folgenden soll nun nicht die Elektronendichte als solches, sondern die daraus abgeleitete Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) betrachtet werden.

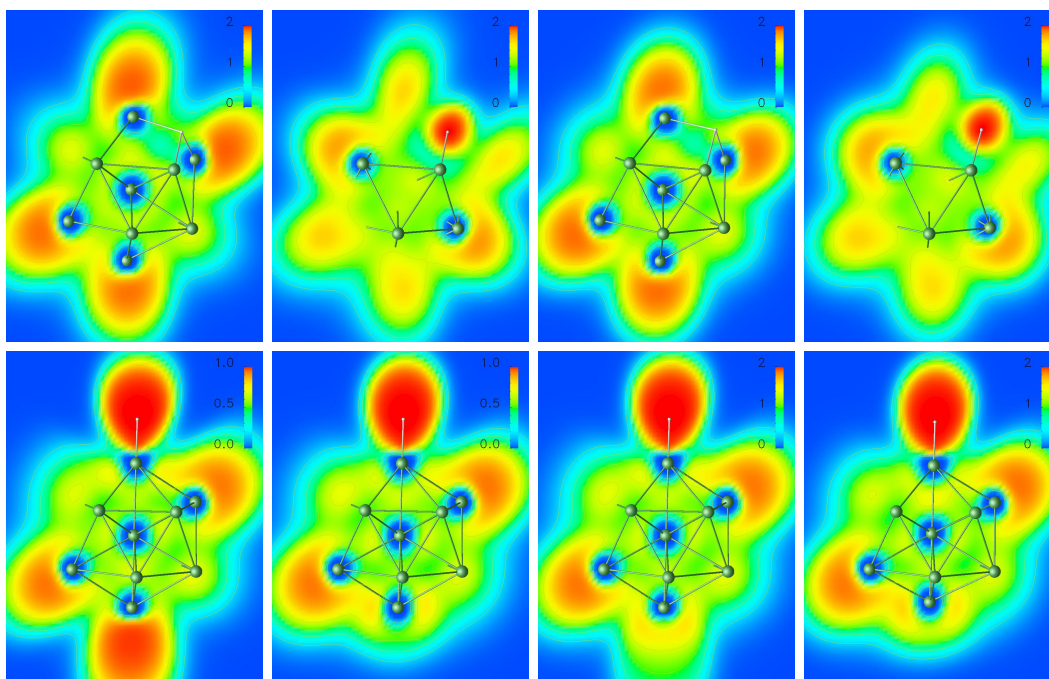


Abbildung 4.27: Slabs der ELF von  $Al_{13}H^-$  (linke Hälfte und dritter Slab von links unten) und  $Al_{13}H$  (Slab 3 und 4 oben und Slab 4 unten) ohne äußeres Feld. Die Slabs unten links zeigen die ELF von  $sp1$  (Slab 1) und  $sp2$  (Slab 2). Die restlichen zeigen die ELF der Summe von beiden. Die Einheit der Skalen entspricht denen aus Abbildung 4.8.

In Abbildung 4.27 sind die ELF als Slabs aller vier Konfigurationen gezeigt. Oben ist die ELF als Funktion der Gesamt-Elektronendichte (erkennbar an der Skala, welche von 0 bis 2 geht) der Face-Konfiguration, wobei die linke Hälfte den einfach negativ geladenen Cluster und die rechte Hälfte den neutralen Cluster darstellt, zu sehen. Dies gilt auch für die rechte Hälfte unten in der Top-Konfiguration (dritte Spalte: einfach negativ, vierte Spalte neutral), während die linke Hälfte die negative Top-Konfiguration in  $sp1$  (erste Spalte) und  $sp2$  (zweite Spalte) unterteilt. Letzteres wurde gemacht, da hier ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Spin-Ausrichtungen zu sehen ist: Der dem Wasserstoff-Kern gegenüberliegende Aluminium-Kern besitzt eine stark lokalisierte Elektronenwolke, welche

radial vom Cluster weg zeigt. Dies ist bei der Betrachtung der Elektronendichte (Abb. 4.21) nicht sichtbar. Wie aus dem Unterschied der beiden rechten Bildern zu erkennen ist, ist dies ein Effekt des zusätzlichen Elektrons.

Einen solchen Unterschied verursacht das zusätzliche Elektron bei der Face-Konfiguration nicht. Hier gibt es nur marginale Unterschiede zwischen dem einfach negativ geladenen und dem neutralen Cluster. Gut zu erkennen ist wieder der Effekt des Pseudopotentials, welcher bei den Aluminium-Kernen für ein Korrelationsloch sorgt.

Beim Vergleich von Face und Top-Konfiguration fallen zwei Dinge deutlich auf: Zum einen existiert beim Wasserstoff-Kern in der Top-Konfiguration ein deutlich größerer, stark lokalisierter Bereich als bei der Face-Konfiguration. Außerdem gibt es einen deutlichen Unterschied bei dem unteren Aluminium-Kern, welcher sich in der Top-Konfiguration gegenüber dem Wasserstoff-Kern befindet: In der Face-Konfiguration ist die Lokalisierung bei allen Aluminium-Atomen am Rand gleich ausgeprägt, bei der Top-Konfiguration ist jedoch der Bereich der Ausdehnung dieses Aluminium-Kerns radial zum Cluster wesentlich kleiner. Dies wird beim negativen Cluster, wie bereits erwähnt, durch die Lokalisierung des zusätzlichen Elektrons an dieser Stelle, teilweise kompensiert. Aber auch dort fehlt der Anteil der zweiten Spindichte ( $sp2$ ), weshalb in der dritten Spalte an dieser Stelle kein rötlicher Farbton zu sehen ist. Dies ist vermutlich eine direkte Folge der starken Lokalisierung der Elektronendichte beim Wasserstoff.

In Abbildung 4.28 ist die ELF Spin-separiert ( $sp1$ : oben,  $sp2$ : unten) für den  $Al_{13}H^-$  in der Face (Spalten eins und zwei) und der Top-Konfiguration (Spalte drei) bei einem äußeren Magnetfeld von 100 kT in  $z$ -Richtung, dargestellt. Da die neutralen Cluster keine wesentlichen Unterschiede zu diesen hier aufweisen, werden sie im Folgenden weg gelassen.

Der Vergleich der beiden Spin-Ausrichtungen zeigt nun einen deutlichen Unterschied, während sich der Unterschied zwischen der Face und der Top-Konfiguration im wesentlichen auf den Bereich beim Wasserstoff-Kern begrenzt. Die radial zur  $z$ -Achse liegenden Aluminium-Kerne haben nun eine großflächiges, radial zum Cluster liegendes Gebiet hoher Lokalisierung von  $sp1$  und ein deutlich kleineres von  $sp2$ . Dabei ist auch in Kernnähe eine starke Lokalisierung zu sehen. Die Aluminium-Kerne, die sich radial zur  $z$ -Achse im Zentrum des Clusters befinden, haben keine lokalisierte  $sp1$ -Elektronendichte mehr vorliegen. Ebenfalls verliert der Wasserstoff-Kern die  $sp1$ -Elektronendichte. Jedoch bleibt in der Umgebung dieser Kerne die Lokalisierung der  $sp2$ -Elektronendichte in ihrer Struktur erhalten und wird, außer beim Wasserstoff-Kern in der Top-Konfiguration, geringfügig verstärkt. Die Lokalisierung der Elektronendichte in der Top-Konfiguration gleicht sich derjenigen in der Face-Konfiguration an. Dies bedeutet, dass die Elektronendichte  $sp1$ , welche, wie in Abschnitt 4.5.2 bei der Magnetisierung zu sehen ist, bei einem in  $z$ -Richtung



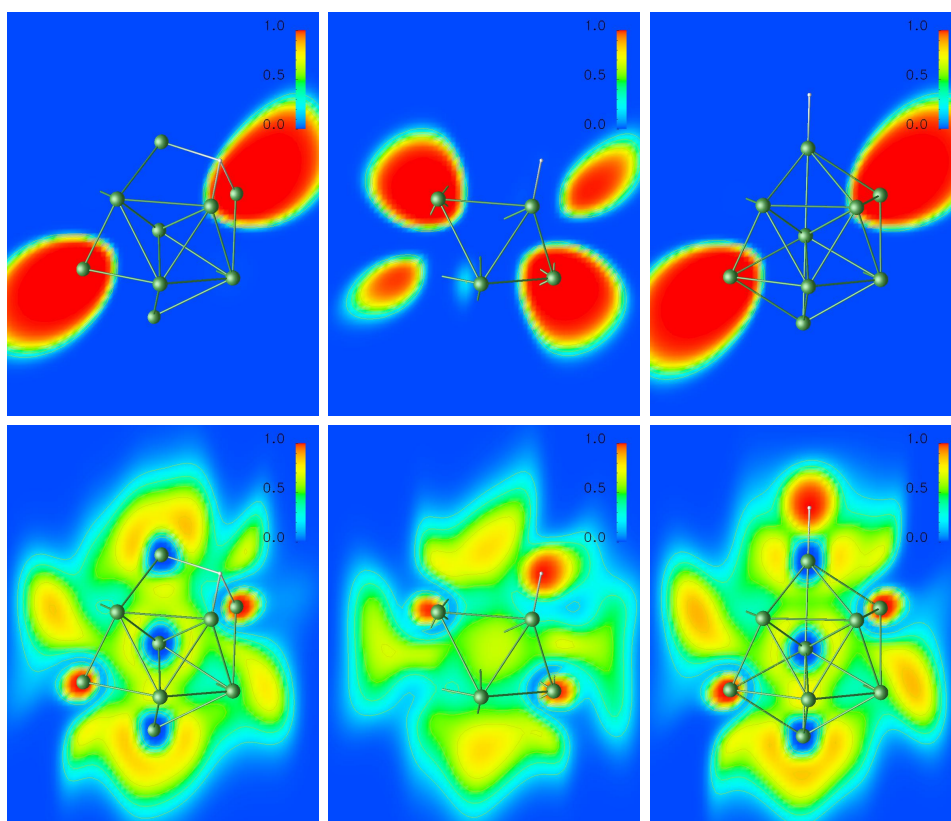


Abbildung 4.28: Slabs der ELF von  $sp1$  (oben) und  $sp2$  (unten) von  $Al_{13}H^-$  in Face (Spalten 1 und 2) und Top Konfiguration (Spalte 3) bei einem äußeren Magnetfeld von 100 kT in  $z$ -Richtung. Die Einheit der Skalen entspricht denen aus Abbildung 4.8.

anliegenden äußeren Magnetfeld die energetisch ungünstigere ist, aus dem Cluster senkrecht zum äußeren Magnetfeld verdrängt wird. Im Gegensatz zu  $sp1$  zieht sich die Lokalisierung von  $sp2$  radial zur  $z$ -Achse gesehen ins Zentrum des Kerns zurück.

Diese Beobachtungen zusammen genommen, vor allem, dass  $sp2$  im Zentrum und  $sp1$  außerhalb des Clusters lokalisiert sind, zusammen mit der Beobachtung, dass alle Spins bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT entsprechend  $sp2$  ausgerichtet sind, geben eine mögliche Erklärung für die in Abbildung 4.18 gemachte Beobachtung, dass sich die Elektronendichte bei einem äußeren Magnetfeld von 100 kT bei den Kernen am radialen Rand der Cluster zusammenzieht, während sie sich bei 1 MT deutlich stärker im radialen Zentrum verdichtet.

In Abbildung 4.29 sind Slabs der ELF von der Gesamt-Elektronendichte, welche in diesem Fall gleich der von  $sp2$  sind, von  $Al_{13}H^-$  in der Face (oben) und Top

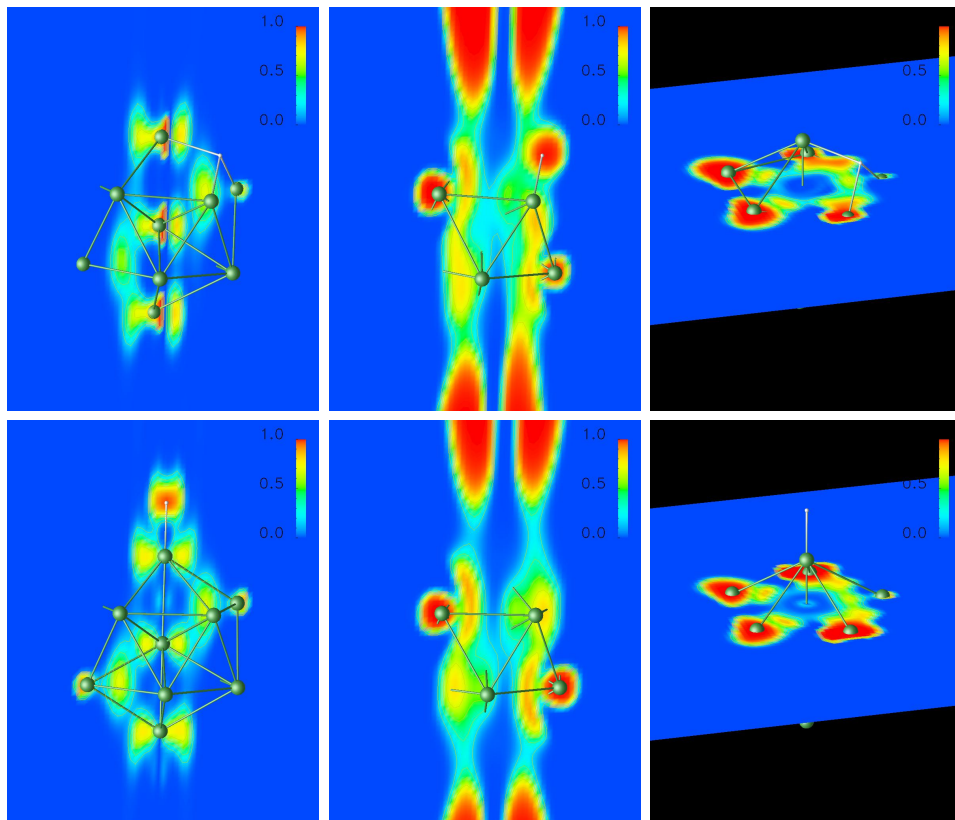


Abbildung 4.29: Slabs der ELF der Summe von  $sp1$  und  $sp2$  von  $Al_{13}H^-$  in Face (oben) und Top-Konfiguration (unten) bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $z$ -Richtung. Die Einheit der Skalen entspricht denen aus Abbildung 4.8.

Konfiguration (unten) bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $z$ -Richtung gezeigt. Die Abbildung bestätigt im wesentlichen die Aussagen zu den Abbildungen 4.18 und 4.28.

Die Lokalisierung der Elektronendichte an den Kernen ist deutlich zu sehen, wobei der räumliche Umfang des stark lokalisierten Gebietes von der jeweils vorhandenen Elektronendichte abhängt. Dies erklärt auch die Asymmetrie, die in der dritten Spalte zu sehen ist.

In Abbildung 4.30 wurden die Werte der ELF, wie für die Abbildung 4.24, über je zwei Dimensionen aufsummiert. Die Ergebnisse als Funktion der  $y$ -Achse entsprechen denen aus Abbildung 4.24 auch weitgehend, jedoch ist hier die Asymmetrie durch den Wasserstoff geringer und ist bei 1 mT und 1 T bei  $sp2$  und bei 1 kT bei  $sp1$  zu sehen. Das Bild in  $z$ -Richtung unterscheidet sich dagegen deutlich von dem in Abbildung 4.24. Die Elektronendichte ist Maximal in den Gebieten zwi-

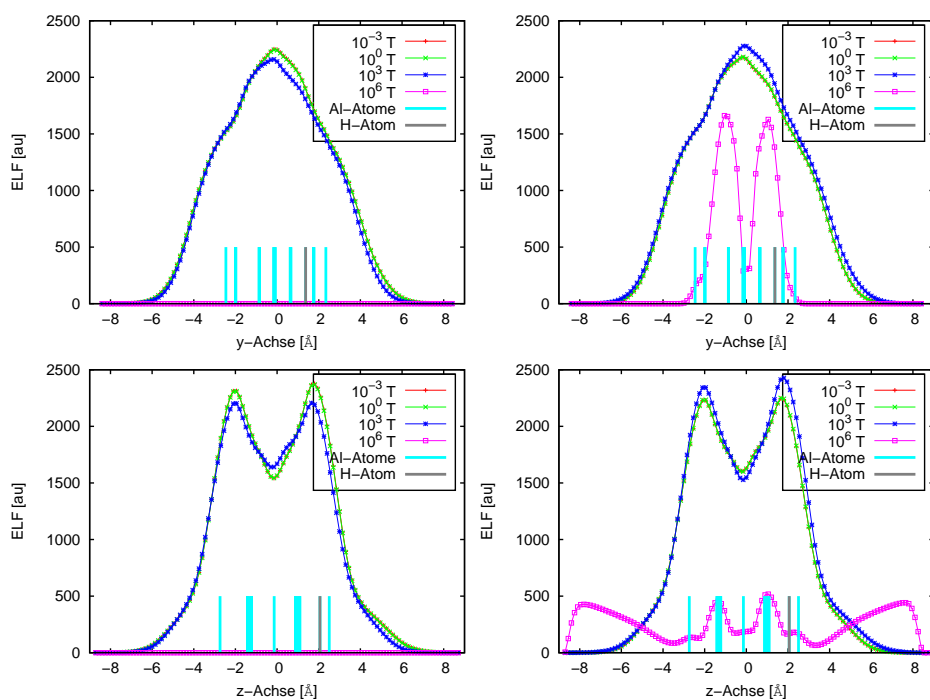


Abbildung 4.30: Über  $x$  und  $z$  (oben) bzw.  $x$  und  $y$  (unten) aufsummierte ELF von  $sp1$  (links) und  $sp2$  (rechts) von  $Al_{13}H^-$  in der Face-Konfiguration als Funktion der jeweils dritten Koordinate bei verschiedenen Werten eines äußeren Magnetfeldes in  $z$ -Richtung. Die Positionen der Atome sind durch vertikale Striche gekennzeichnet.

schen den Ebenen und dem einzelnen Aluminium-Kern darüber beziehungsweise darunter. Dies ändert sich auch bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT nicht.

#### 4.5.4 Stromdichte

Im Folgenden soll nun kurz die Induktion von Strömen im Cluster durch ein äußeres Magnetfeld diskutiert werden. Als Beispiel wird hier der  $Al_{13}H^-$  in der Top-Konfiguration bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $z$ -Richtung betrachtet.

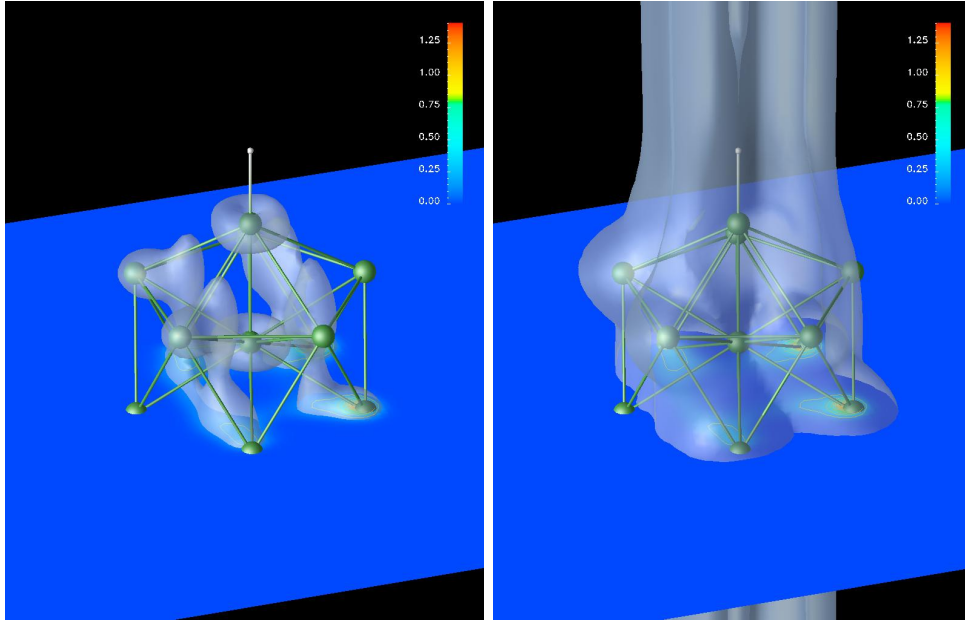


Abbildung 4.31: Isoflächen der vektoriellen Beträge der Stromdichten in Kombination mit einem Slab auf der  $z$ -Position der unteren Ebene von  $Al_{13}H^-$  in der Top-Konfiguration, bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $z$ -Richtung. Die Isoflächen haben einen Wert von 0.1 au (links) bzw.  $10^{-4}$  au (rechts). Die Einheit der Skalen entspricht denen aus Abbildung 4.8.

In Abbildung 4.31 sind die Isoflächen der vektoriellen Beträge der Stromdichten bei einem Wert von 0.1 au (linke Spalte) bzw.  $10^{-4}$  au (rechte Spalte) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Stromdichte ähnlich wie die Elektronendichte verhält, sich ihre genaue Ausrichtung jedoch davon unterscheidet: Es bilden sich im Cluster Ringströme senkrecht zum äußeren Magnetfeld. Sie sind um die Aluminium-Kerne im radialen Zentrum des Clusters besonders groß, nicht jedoch um den Wasserstoff-Kern herum.

In Abbildung 4.32 ist die über  $x$  und  $z$  (oben) bzw.  $x$  und  $y$  (unten) aufsummierte Stromdichte gezeigt. Dabei ist rechts eine Vergrößerung der linken Kurven zu sehen. Als Funktion der  $y$ -Achse ist die bereits beschriebene hohe Stromdichte neben den in radialer Richtung zentralen Kernen zu sehen, was auf einen Kreissstrom um diese Kerne hindeutet. Der Peak in der Mitte bei der roten, grünen und

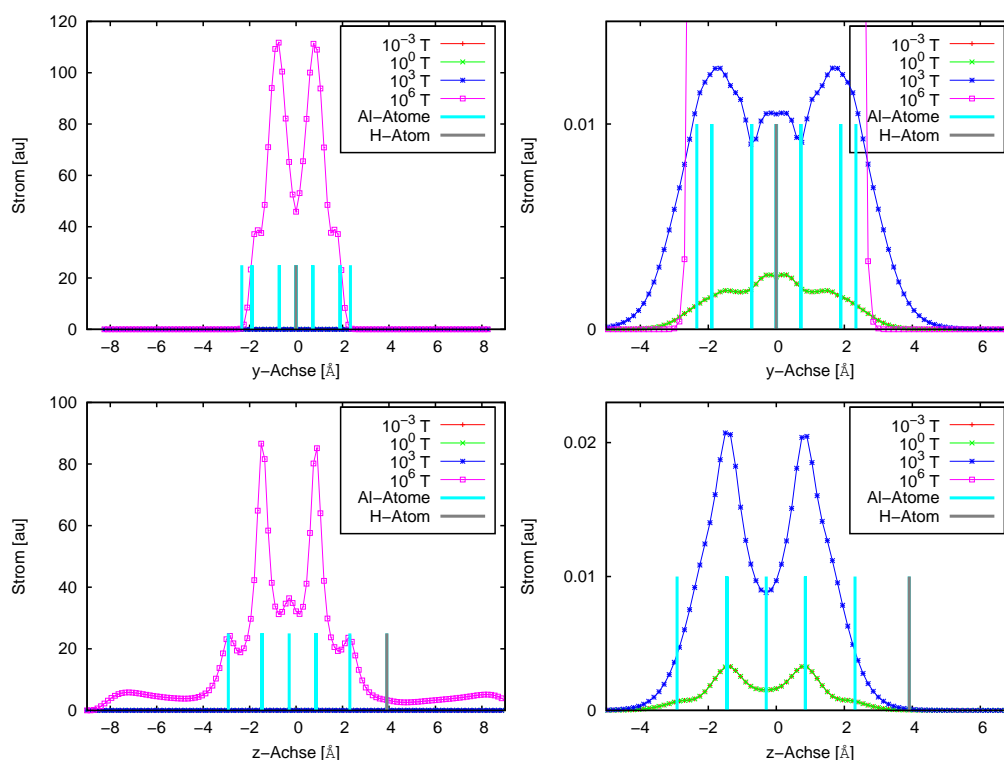


Abbildung 4.32: Über  $x$  und  $z$  (oben) bzw.  $x$  und  $y$  (unten) aufsummierten Werte der vektoriellen Beträge der Stromdichte  $sp2$  von  $Al_{13}H^-$  in der Top-Konfiguration als Funktion der jeweils dritten Koordinate bei verschiedenen Werten eines äußeren Magnetfeldes in  $z$ -Richtung. Die Positionen der Atome sind durch vertikale Striche gekennzeichnet.

blauen Kurve entsteht durch die Überlagerung der Stromdichten, die bei den, in radialer Richtung gesehen, nächsten Kernen lokalisiert sind. Bei äußeren Magnetfeldern unter 1 MT fällt eine Lokalisierung der Ströme in den zwei Ebenen der Aluminium-Kernen auf. Bei einem äußeren Magnetfeldern von 1 MT sind noch zusätzliche Peaks bei den anderen Aluminium-Kernen zu sehen, nicht jedoch, wie bereits in Abbildung 4.31, beim Wasserstoff-Kern.

### 4.5.5 Energien

Als Abschluss des Kapitels sollen nun die Ergebnisse der Rechnungen in Form von Grundzustandsenergien bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern als Hinweis auf die Stabilität der Konfiguration und die HOMO-LUMO Energielücken als Hinweis für die chemische Stabilität des Clusters bei der entsprechenden Konfiguration gegenüber der Bindung weiterer Atome [KKSK01], präsentiert werden.

Tabelle 4.3: Grundzustandsenergien der vier Konfigurationen des  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  ohne äußere Felder.

Konfiguration	Energie [eV]	Energie [eV] <sup>5</sup>
negativ, Face (Hmof)	-748.126	-2.28
negativ, Top (Hmot)	-748.770	-2.92
neutral, Face (Hof)	-746.220	-0.29
neutral, Top (Hot)	-745.835	0.00

In Tabelle 4.3 sind die Grundzustandsenergien der in diesem Kapitel besprochenen Konfigurationen von  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  ohne äußere Felder nach der Geometrieoptimierung, aufgelistet. Zu erkennen ist, dass die einfach negativ geladene Top-Konfiguration energetisch um etwa 0.64 eV günstiger ist, als die Face-Konfiguration im einfach negativ geladenen Fall. Umgekehrt ist bei den neutralen Clustern die Face-Konfiguration um 0.39 eV energetisch günstiger, als die Top-Konfiguration. Die Energieunterschiede von neutralen und einfach negativ geladene Clustern sind 1.91 eV (Face) und 2.93 eV (Top). In [AG09] sind dies 1.99 eV (Face) und 2.92 eV (Top), was eine Abweichung von 4 % (Face) beziehungsweise 0.3 % (Top) bedeutet. Bei gleichen Top zu Face Energieunterschieden im negativen Fall (0.64 eV), ist der Energieunterschied im neutralen Fall in [AG09] um 25.6 % niedriger (0.29 eV zu 0.38 eV).

Im Folgenden sind die Grundzustandsenergien der Cluster bei äußeren Magnetfeldern in unterschiedliche Richtungen tabelliert, wobei die Geometrien zuerst wie in den Abschnitten 4.5.2, 4.5.3 und 4.5.4 festgehalten sind. Danach werden die Ergebnisse der Geometrieoptimierten Rechnungen gezeigt.

Wie die Tabellen zeigen, ändert sich die Grundzustandsenergie bis zu einem äußeren Magnetfeld von 1 kT, bis auf die neutralen Cluster bei einem diagonalen Feld, bei der in alle drei Raumrichtungen ein Feld von 1 kT anliegt (Tab. 4.6), nicht. Selbst dort ist der Effekt mit einer Verschlechterung des Grundzustandes

<sup>5</sup>Von [AG09]. Es wurden nur die Energieunterschiede angegeben, deshalb wurde die Konfiguration mit der betragsmäßig niedrigsten Grundzustandsenergie auf 0.00 eV gesetzt.

<sup>6</sup>ist nicht konvergiert

Tabelle 4.4: Grundzustandsenergien der vier Konfigurationen des  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  bei verschieden starken äußeren Magnetfeldern in  $x$ -Richtung ohne Geometrieoptimierung.

Konfiguration	Energie [eV] bei					
	$10^{-3}$ T	$10^0$ T	$10^1$ T	$10^2$ T	$10^3$ T	$10^6$ T
negativ, Face	-748.13	-748.13	-748.13	-748.13	-748.16	-1597
negativ, Top	-748.77	-748.77	-748.77	-748.77	-748.79	-1585 <sup>6</sup>
neutral, Face	-746.22	-746.22	-746.22	-746.22	-746.18	-1642
neutral, Top	-745.83	-745.84	-745.83	-745.84	-745.81	405035 <sup>6</sup>

Tabelle 4.5: Grundzustandsenergien der vier Konfigurationen des  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  bei verschieden starken äußeren Magnetfeldern in  $y$ -Richtung ohne Geometrieoptimierung.

Konfiguration	Energie [eV] bei					
	$10^{-3}$ T	$10^0$ T	$10^1$ T	$10^2$ T	$10^3$ T	$10^6$ T
negativ, Face	-748.13	-748.13	-748.13	-748.13	-748.16	-1546
negativ, Top	-748.77	-748.77	-748.77	-748.77	-748.80	-1559
neutral, Face	-746.22	-746.22	-746.22	-746.22	-746.18	-1592
neutral, Top	-745.83	-745.83	-745.83	-745.83	-745.81	-1541

Tabelle 4.6: Grundzustandsenergien der vier Konfigurationen des  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  bei verschieden starken äußeren Magnetfeldern in  $xyz$ -Richtung ohne Geometrieoptimierung.

Konfiguration	Energie [eV] bei					
	$10^{-3}$ T	$10^0$ T	$10^1$ T	$10^2$ T	$10^3$ T	$10^6$ T
negativ, Face	–	-748.13	-748.13	-748.13	-748.11	–
negativ, Top	–	-748.77	-748.77	-748.78	-748.76	–
neutral, Face	–	-746.22	-746.22	-746.22	-746.10	–
neutral, Top	–	-745.84	-745.83	-745.83	-745.74	–

von 0.1 eV, relativ gering. Er ist jedoch bereits von der gleichen Größenordnung wie die Energiedifferenz der beiden Cluster-Konfigurationen.

Da die Zeeman-Aufspaltung der Energie mit dem bohrschen Magneton ( $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 5.8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}}$ ) skaliert, was für ein Elektron bei 1 kT etwa

$$E_z = \frac{1}{2} g \mu_B B \quad (4.7)$$

$$\approx 0.058 \text{ eV} \quad (4.8)$$

Tabelle 4.7: Grundzustandsenergien der vier Konfigurationen des  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  bei verschiedenen starken äußeren Magnetfeldern in  $z$ -Richtung ohne Geometrieoptimierung (Teil 1).

Konfiguration	Energie [eV] bei			
	$10^{-3}$ T	$10^0$ T	$10^1$ T	$10^2$ T
negativ, Face	-748.13	-748.13	-748.13	-748.13
negativ, Top	-748.77	-748.77	-748.77	-748.76
neutral, Face	-746.22	-746.22	-746.22	-746.22
neutral, Top	-745.83	-745.84	-745.83	-745.83

Tabelle 4.8: Grundzustandsenergien der vier Konfigurationen des  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  bei verschiedenen starken äußeren Magnetfeldern in  $z$ -Richtung ohne Geometrieoptimierung (Teil 2).

Konfiguration	Energie [eV] bei			
	$10^3$ T	$10^4$ T	$10^5$ T	$10^6$ T
negativ, Face	-748.15	-749.11	-1419	-928
negativ, Top	-748.78	-749.87	-1405	-887
neutral, Face	-746.18	-746.35	-1408	-956
neutral, Top	-745.79	-746.78	-1420	-844 <sup>6</sup>

ergibt und in Abschnitt 4.5.2 zu sehen war, dass sich bei diesem Feld die Ausrichtung der Elektronendichte nur sehr geringfügig geändert hat, sind obige Resultate realistisch. Die Ergebnisse der Rechnungen bei 1 MT bestätigen dies. Dort ist allerdings zu beachten, dass alle Elektronen ausgerichtet sind, was einerseits durch die Zeemann-Energie zu einer Absenkung, aber auch durch die Pauli-Abstoßung zu einer Anhebung der Energie führt (siehe Abschnitt 4.3). Bei diesen äußeren Magnetfeldern sind aber nicht mehr alle Rechnungen konvergiert.

Interessant ist, dass sich bei dieser Feldstärke, unabhängig von der Richtung des Feldes, die neutrale Face-Konfiguration als die energetisch günstigste heraus stellt. Die einfach negativ geladene Face-Konfiguration überholt die einfach negativ geladene Top-Konfiguration deutlich bei dem äußeren Magnetfeld in  $z$ -Richtung ( $41 \text{ eV} \hat{=} 4.4\%$ ), in  $y$ -Richtung ist die negative Top-Konfiguration nicht konvergiert, ist aber energetisch dem Anschein zufolge auch schlechter, aber deutlich geringer ( $\sim 10 \text{ eV} \hat{=} 0.6\%$ ). Bei dem Feld in  $y$ -Richtung ist die Reihenfolge von negativer Face und Top-Konfiguration konstant geblieben.

Der Unterschied der Auswirkung der Feldrichtung ist vermutlich auf die unter-



schiedliche Verteilung der Elektronendichte zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.5.2): Während sich bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT in  $z$ -Richtung der Wasserstoff-Kern in einem Bereich hoher Elektronendichte befindet, hat er bei einem äußeren Magnetfeld von 1 MT senkrecht zur  $z$ -Achse nur eine geringe Elektronendichte in seiner unmittelbaren Nähe vorliegen.

Die etwas detailliertere Analyse in  $z$ -Richtung zeigt, dass sich bereits bei einem äußeren Magnetfeld von 10 kT Veränderungen der Grundzustandsenergien in der Größenordnung von 1 eV ergeben, wodurch sich eine Änderung der Reihenfolge der neutralen Cluster ergibt: Die Top-Konfiguration ist energetisch um 0.43 eV (0.01 %) günstiger als die Face-Konfiguration.

Dieser Trend setzt sich bei 100 kT fort, wobei jetzt die neutrale Top-Konfiguration auch günstiger ist als die negativ geladenen Cluster. Ab diesem Feld liegen die zwei Cluster mit Face-Konfiguration energetisch niedriger als die negative Top-Konfiguration.

Interessanterweise hat die Grundzustandsenergie bei 100 kT ein Extremum als Funktion der in  $z$ -Richtung angelegten äußeren Magnetfelder. Dies ist aber vermutlich mit der Ausrichtung der restlichen Spins zwischen 100 kT und 1 MT entlang des äußeren Magnetfeldes und der damit einhergehenden Pauli-Abstoßung zu erklären.

Tabelle 4.9: Grundzustandsenergien der vier Konfigurationen des  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  bei verschiedenen starken äußeren Magnetfeldern in  $z$ -Richtung mit Geometrieoptimierung (Teil 1).

Konfiguration	Energie [eV] bei			
	$10^1$ T	$10^3$ T	$10^4$ T	$10^5$ T
negativ, Face	-748.14	-748.15	-749.20	-2777 <sup>6</sup>
negativ, Top	-748.77	-748.78	-749.95	-2778 <sup>6</sup>
neutral, Face	-746.22	-746.18	-746.48	-2773 <sup>6</sup>
neutral, Top	-745.84	-745.80	-747.03	-2773 <sup>6</sup>

In Tabelle 4.9 sind die Werte der Grundzustandsenergien der Cluster mit Geometrieoptimierung bei verschiedenen, von außen in  $z$ -Richtung angelegten Magnetfeldern, aufgelistet. Es zeigen sich bei 10 kT die gleichen Effekte wie ohne Geometrieoptimierung. Der neutrale Cluster mit Top-Konfiguration profitiert aber deutlich mehr von der Geometrieoptimierung (0.25 eV) als der Rest. Bei einem Feld von 100 kT haben jedoch alle Cluster die gleiche Energie. Dies liegt an den deutlichen Verformungen, die bereits in Abschnitt 4.5.1 besprochen worden sind.

In Abbildung 4.33 sind nochmals die Grundzustandsenergien der Cluster als Funktion des äußeren Magnetfeldes in  $z$ -Richtung dargestellt. Die Definition der Ab-

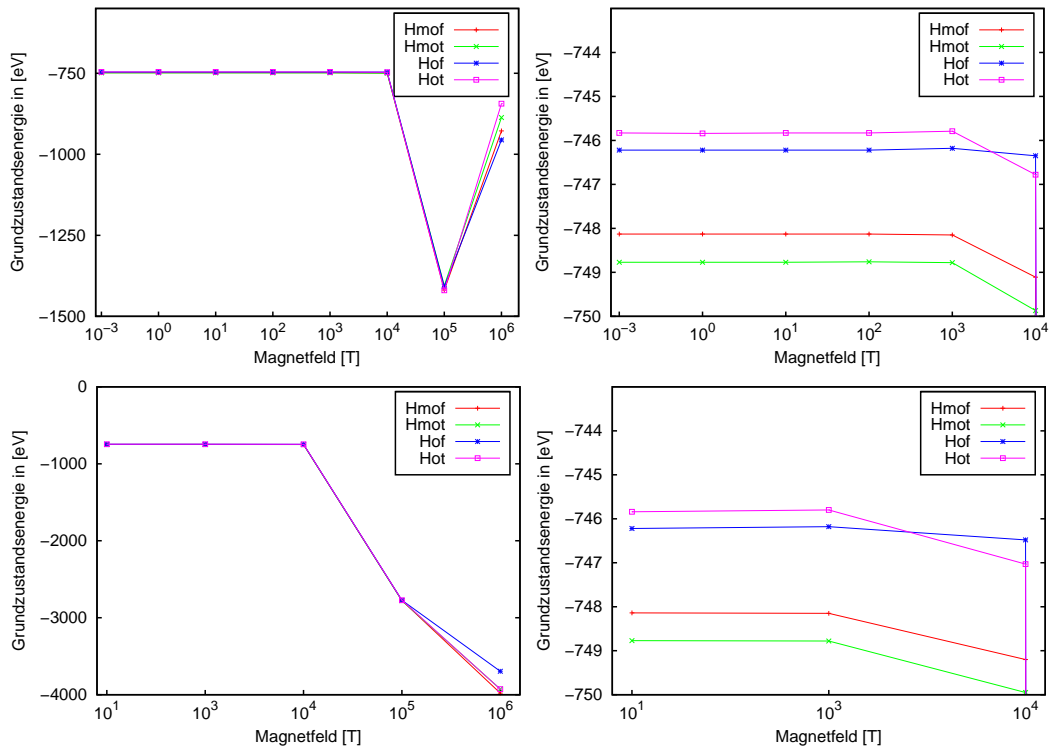


Abbildung 4.33: Grundzustandsenergien der vier Konfigurationen des  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  als Funktion des äußeren Magnetfeldes ohne (oben) und mit Geometrieoptimierung (unten). Zur Definition der Abkürzungen siehe Tabelle 4.3.

kürzungen ist wie in Tabelle 4.3. In beiden Zeilen ist gut das Absinken der Energie bei 100 kT zu sehen, wobei sich die Grundzustandsenergien ohne Geometrieoptimierung wieder deutlich zu 1 MT hin erholen, wohingegen sie mit Geometrieoptimierung weiter runter gehen. Das unterschiedliche Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass sich bei der Geometrieoptimierung die Cluster deutlich Ausdehnen, wodurch sich die Pauli-Abstoßung gegenüber der festen Geometrie reduziert.

In den Tabellen 4.10 und 4.11 stehen die Werte für die HOMO-LUMO Energielücken ohne und mit Geometrieoptimierung. Die LUMO Energie wird dabei explizit in der Berechnung des Grundzustandes als unbesetztes Orbital mit berücksichtigt<sup>7</sup>. In Tabelle 4.11 ist zusätzlich ein Vergleich der neutralen Cluster ohne äußere Felder mit [KKSK01] gezeigt. Mit einem Unterschied von 7.9% (Face) und 8.1% (Top) gibt es eine quantitativ gute Übereinstimmung.

<sup>7</sup>Bei einer alternativen Definition wird die Gesamtenergie des Clusters zusätzlich mit einem Elektron mehr ohne Geometrieoptimierung berechnet und dann von der ursprünglichen Gesamtenergie abgezogen. Die resultierenden Energien sind jedoch nicht gleich (siehe 2.11)

Tabelle 4.10: HOMO-LUMO Energielücke der vier Konfigurationen des  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  bei verschiedenen starken äußeren Magnetfeldern in  $z$ -Richtung ohne Geometrieoptimierung.

Konfiguration	HOMO-LUMO-Lücke [eV] bei				
	$10^1$ T	$10^3$ T	$10^4$ T	$10^5$ T	$10^6$ T
negativ, Face	0.17	0.16	0.15	0.03	0.05
negativ, Top	0.56	0.67	0.41	0.04	0.01
neutral, Face	2.01	1.82	0.15	0.05	0.21
neutral, Top	0.97	0.80	0.08	0.35	0.02

Es ist zu erkennen, dass sich durch die Geometrieoptimierung, wie oben die Grund-

Tabelle 4.11: HOMO-LUMO Energielücke der vier Konfigurationen des  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H$  bei verschiedenen starken äußeren Magnetfeldern in  $z$ -Richtung mit Geometrieoptimierung.

Konfiguration	HOMO-LUMO-Lücke [eV] bei					
	0 T	0 T <sup>[8]</sup>	$10^1$ T	$10^3$ T	$10^4$ T	$10^5$ T
negativ, Face	0.17	–	0.17	0.15	0.26	0.15
negativ, Top	0.56	–	0.56	0.67	0.55	0.12
neutral, Face	2.02	1.86	2.01	1.84	0.24	1.11
neutral, Top	0.99	0.91	0.98	0.81	0.08	1.38

zustandsenergie, auch die Energielücke vergrößert. Die Energielücke ist bei allen Feldstärken außer 10 kT bei den neutralen Clustern größer als bei den einfach negativ geladenen. Dies deutet auf eine höhere chemische Reaktivität der zuletzt genannten hin.

<sup>8</sup>[KKSK01]

## 4.6 $\text{Al}_{13}\text{H}_2$

Da der Wasserstoff bei  $\text{Al}_{13}\text{H}$  bei kleinen äußeren Magnetfeldern eine große Elektronendichte an sich bindet stellt sich die Frage, ob eine Bindung von zwei Wasserstoff-Atomen einen größeren Effekt liefert.

In diesem Kapitel soll diese Frage aufgegriffen und die Ergebnisse kurz präsentiert werden.

Für zwei Wasserstoff-Atome gibt es viele Möglichkeiten sich auf dem  $\text{Al}_{13}$ -Cluster anzuordnen. Es wurden hier elf unabhängige Geometrien identifiziert und in den Abbildungen 4.34 und 4.35 dargestellt.

Die im Folgenden verwendeten Abkürzungen beziehen sich auf die Eigenschaften des Wasserstoffs: *hb* steht für Wasserstoff in „bridge“ (Brücken)-Position, das heißt auf der Kante zwischen zwei Aluminium-Atomen, *hf* steht für die „face“-Position, *ht* für die „top“-Position und *hlx* für Position *x* (*b*, *f* oder *t*), welche um mehr als einen Aluminium-Kern vom ersten Wasserstoff entfernt ist. Die Top und Face-Position sind dabei die gleichen wie beim  $\text{Al}_{13}\text{H}$ . Des Weiteren gibt es *ba*: „big-angle“ (großer Winkel), *ld*: „long-diagonal“ (diagonal über einen Aluminium-Kern hinweg) und *sa*: „small-angle“ (kleiner Winkel).

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierung sind in den Tabellen 4.12 (Grundzustandsenergien) und 4.13 (HOMO-LUMO Energielücken) aufgeführt. Es wird dabei Unterschieden zwischen ohne äußeres Magnetfeld und mit einem äußeren Magnetfeld von  $10^3$  T in *z*-Richtung, welches ohne (*gs*) und mit (*go*) Geometrieoptimierung angelegt wurde.

Tabelle 4.12: Grundzustandsenergien verschiedener Geometrien des  $Al_{13}H_2$  bei unterschiedlich starken äußeren Magnetfeldern in  $z$ -Richtung.  $gs$  steht für Grundzustand ohne und  $go$  für mit Geometrieoptimierung.

Konfiguration	Energie [eV] bei		
	0 T	$10^3$ T (gs)	$10^3$ T (go)
<i>hbh fba</i>	-761.26	-761.28	-761.18
<i>hbh fld</i>	-761.29	-761.32	-761.25
<i>hbhbba</i>	-761.01	-761.04	-761.04
<i>hbh fsa</i>	-761.60	-761.51	-761.62
<i>hbh lf</i>	-761.05	-760.96	-761.08
<i>hthb</i>	-761.46	-761.48	-761.50
<i>hthf</i>	-761.64	-761.54	-761.66
<i>hthlb</i>	-761.56	-761.46	-761.63
<i>hthlf</i>	-761.54	-761.45	-761.56
<i>hthlt</i>	-761.66	-761.58	-761.70
<i>htht</i>	-761.41	-761.32	-761.33

Die *hthlt*-Konfiguration zeigt dabei die niedrigste Energie im Grundzustand ohne äußere Felder ( $-761.66$  eV). Bei dieser Konfiguration stehen sich die beiden Wasserstoff-Kerne gegenüber. Die *hthf*-Konfiguration hat nur 0.02 eV weniger und die *hth fsa* hat 0.06 eV weniger.

Geht man von der Face-Konfiguration von  $Al_{13}H$  aus, so haben die getrennten Teilchen ( $Al_{13}H$  und  $H$ ) eine Grundzustandsenergie von  $-746.22$  eV +  $(-13.02$  eV) =  $-759.24$  eV, was um 1.77 eV schlechter ist, als die Grundzustandsenergien aller hier berechneten Konfigurationen von  $Al_{13}H_2$  und sogar 2.42 eV schlechter als *hthlt*-Konfiguration.

In der Literatur [YG05] wurde die *hthb*-Konfiguration als die Günstigste identifiziert. Sie hat in diesen Rechnungen jedoch 0.20 eV weniger als die *hthf*-Konfiguration. Als zweit-günstigste wurde die *htht*-Konfiguration mit einem Abstand von 1.5 kcal/mol ( $\sim 0.07$  eV) gesehen. Hier ist ein Unterschied von 0.05 eV zwischen den beiden Konfigurationen abzulesen, was eine sehr gute Übereinstimmung darstellt.

Wird nun ein äußeres Magnetfeld eingeschaltet, so verringert sich die Stabilität der drei stabilsten Konfigurationen um etwa 0.10 eV, während sich zum Beispiel die *hthb*-Konfiguration nicht verschlechtert.

Aktiviert man dagegen die Geometrieoptimierung, so verbessern sich die Grundzustandsenergien der drei stabilsten Konfigurationen durch das äußere Magnetfeld

um etwa 0.02 eV.

Auch wenn der Effekt des äußeren Magnetfeldes auf die Grundzustandsenergien dieser Cluster ohne Geometrieoptimierung mit 0.10 eV mehr als doppelt so groß ist als auf den  $Al_{13}H$ , so ist er mit Geometrieoptimierung nur noch etwa gleich groß.

Beim Vergleich der HOMO-LUMO Energielücken (Tab. 4.13) fällt auf, dass der energetisch stabilste Cluster  $hthlt$  die geringste Energielücke aufweist. Dagegen haben die nächsten beiden weniger stabilen Cluster relativ große Energielücken. Dies ändert sich auch durch das Anlegen des äußeren Magnetfeldes nicht wesentlich. Die Ursache könnte mit dem Abziehen von Elektronendichte vom Cluster-Kern durch die weit außen liegenden Wasserstoff-Atome zusammen hängen. Dagegen spricht jedoch, dass die  $htht$ -Konfiguration eine deutlich größere Energielücke aufweist, wobei hier jedoch die Wasserstoff-Kerne direkt miteinander wechselwirken, was den Vergleich erschwert.

Ein Vergleich der Werte von  $Al_{13}H_2$  mit denen von  $Al_{13}H$  zeigt einen Zusammenhang mit der Zahl der Elektronen: Während der  $Al_{13}H$  eine volle Schale im Sinne des Schalenmodells besitzt (40 Elektronen), so haben die Cluster  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H_2$  jeweils 41 Elektronen. Dies könnte erklären, weshalb  $Al_{13}H^-$  und  $Al_{13}H_2$  eine ähnliche Energielücke besitzen,  $Al_{13}H$  jedoch eine deutlich größere.

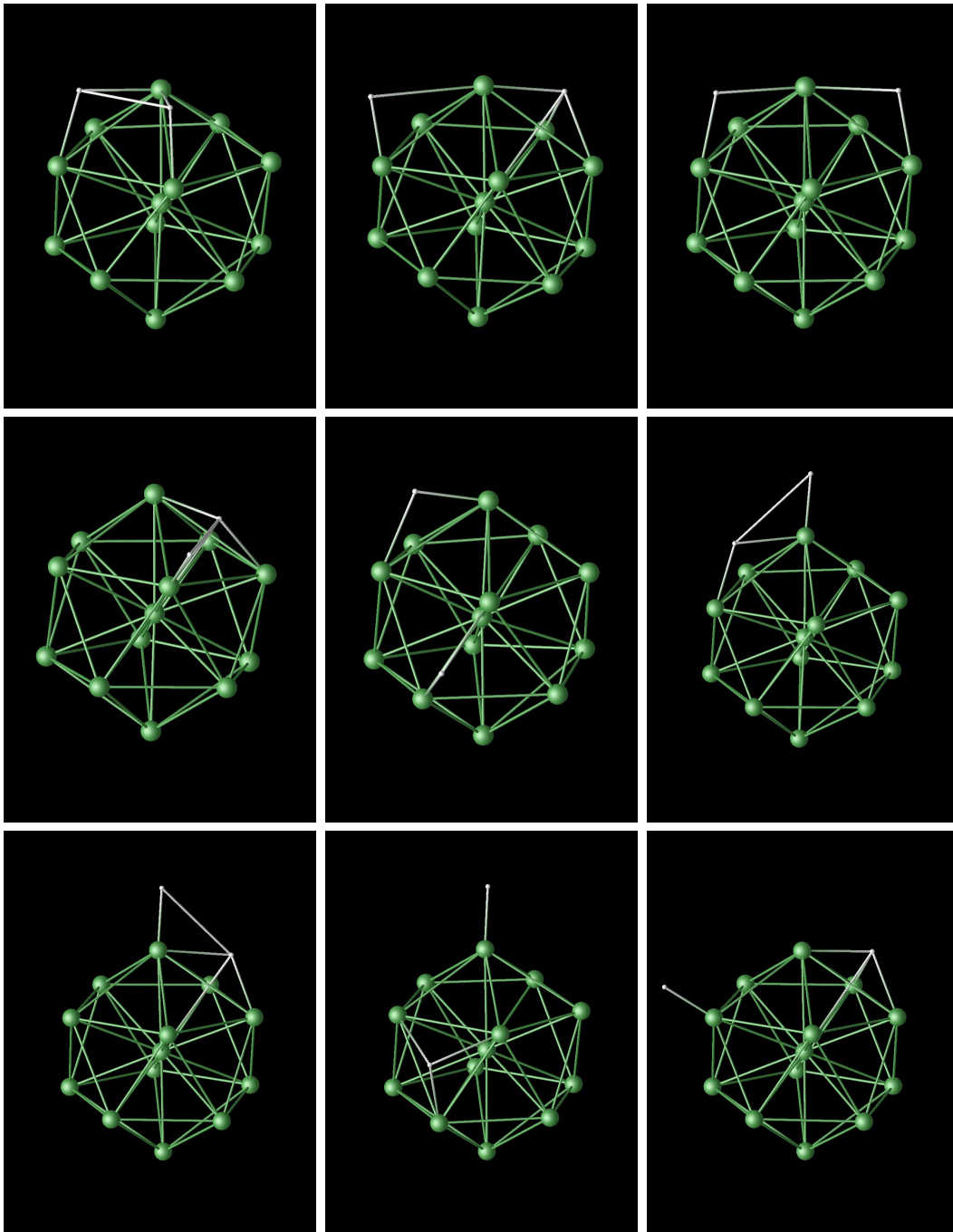


Abbildung 4.34: Geometrien von mögliche Anordnungen zweier Wasserstoffe an einen  $Al_{13}$  Cluster. Die Bezeichnungen sind wie folgt (von oben links nach unten rechts): *hbhfba*, *hbhfld*, *hbhbba*, *hbhfsa*, *hbhlf*, *hthb*, *hthf*, *hthlb*, *hthlf*. Die  $z$ -Achse zeigt nach oben.

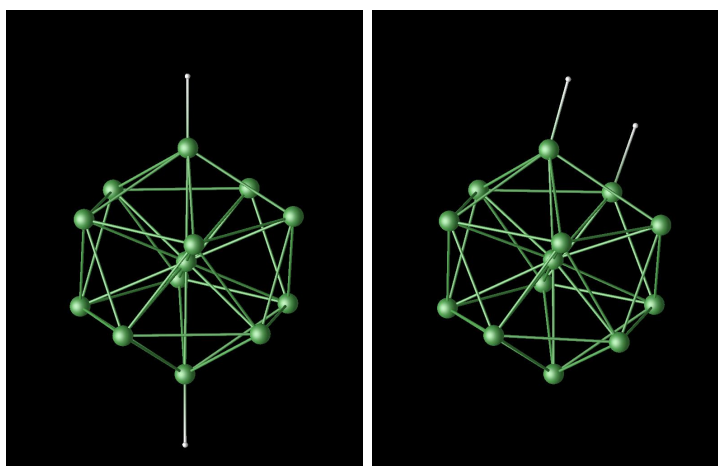


Abbildung 4.35: Geometrien von mögliche Anordnungen zweier Wasserstoffe an einen  $Al_{13}$  Cluster (Fortsetzung). Die Bezeichnungen sind wie folgt (von oben links nach unten rechts):  $hthlt$ ,  $htth$ . Die  $z$ -Achse zeigt nach oben.

Tabelle 4.13: HOMO-LUMO Energielücken verschiedener Geometrien des  $Al_{13}H_2$  bei unterschiedlich starken äußeren Magnetfeldern in  $z$ -Richtung.  $gs$  steht für Grundzustand ohne und  $go$  für mit Geometrieoptimierung.

Konfiguration	Energie [eV] bei			
	0 T	$10^3$ T (gs)	$10^3$ T (go)	
$hbh.fba$	0.28	0.40	0.17	
$hbh.fld$	0.48	0.59	0.40	
$hbhbba$	0.29	0.40	0.40	
$hbh.fsa$	0.53	0.41	0.64	
$hbhlf$	0.23	0.11	0.34	
$hthb$	0.47	0.58	0.58	
$hthf$	0.52	0.40	0.63	
$hthlb$	0.54	0.43	0.66	
$hthlf$	0.56	0.45	0.68	
$hthlt$	0.28	0.16	0.36	
$htth$	0.43	0.32	0.32	



## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von unterschiedlich starken äußeren Magnetfeldern auf Cluster mit Hilfe des Programm-Pakets octopus [octa], auf der Grundlage der Spin-Dichtefunktionaltheorie, untersucht. Nachdem das Programm-Paket und seine Benutzung eingeführt und Test-Rechnungen zur Bestimmung von optimalen Parametern für die zugrunde liegenden numerischen Verfahren am Beispiel des  $\text{Al}_{13}\text{H}$  durchgeführt worden waren, wurde atomarer und molekularer Wasserstoff betrachtet. Für diese vergleichsweise einfachen Systeme existieren Literatur-Ergebnisse auf der Grundlage der Störungstheorie ([Aus84], [KLJ96]). Es wurde eine gute quantitative Übereinstimmung der Bindungsabstände des Wasserstoff-Moleküls aus diesen Rechnungen mit denen aus der Literatur gefunden. Bei  $\text{Al}_{13}\text{H}$  konnten die Literaturwerte der Differenzen der Grundzustände der vier unterschiedlichen Konfigurationen, die betrachtet wurden, ohne äußere Felder relativ gut wiedergegeben werden. Die einfach negativ geladenen Cluster sind dabei um über 2 eV günstiger als die neutralen, wobei die Top-Konfiguration um 0.63 eV günstiger ist, als die Face-Konfiguration. Im neutralen Fall ist dies genau anders herum (Abstand: 0.39 eV).

Aus der Literatur sind für  $\text{Al}_{13}\text{H}$  bisher noch keine Rechnungen mit äußeren Magnetfeldern bekannt.

Um den Effekt von äußeren Magnetfeldern auf die elektronische Struktur der Cluster von denen der Rückkopplung auf die geometrische Struktur der Kerne zu trennen, wurden Rechnungen mit und ohne Geometrieoptimierung durchgeführt. Ab äußeren Magnetfeldern von 10 kT wurden Änderungen in der Reihenfolge der Stabilität der neutralen Cluster beobachtet: Die Top-Konfiguration war nun ohne Geometrieoptimierung um 0.43 eV und mit Geometrieoptimierung um 0.55 eV günstiger als die Face-Konfiguration.

Ohne Geometrieoptimierung wurde die Top-Konfiguration bei einem äußeren Magnetfeld von 100 kT sogar günstiger als die negativ geladenen Cluster, wobei sich hier die Reihenfolge bei diesem Feld auch umgedreht hat, so dass die Face-Konfiguration energetisch um 0.14 eV niedriger war als die Top-Konfiguration.

Durch die Geometrieoptimierung haben die Cluster bei diesem Feld begonnen sich stark zu deformieren, wodurch sich die Energien weitestgehend ausgeglichen haben.

Die Umschaltung zwischen den Isomeren im  $\text{Al}_{13}\text{H}$  ist folglich prinzipiell möglich, jedoch lassen sich im Labor noch keine makroskopischen Magnetfelder dieser Grö-

ßenordnung erzeugen.

Zuletzt wurde noch der  $\text{Al}_{13}\text{H}_2$  Cluster mit elf unterschiedlichen Konfigurationen untersucht. Seine Grundzustandsenergie ohne äußere Felder ist um mehr als 1.8 eV günstiger, als die der getrennten Teilchen  $\text{Al}_{13}\text{H}$  und H.

Ohne Geometrieoptimierung ergab sich durch ein äußeres Magnetfeld von 1 kT eine Energieverschiebung von 0.1 eV, was deutlich mehr ist, als bei  $\text{Al}_{13}\text{H}$  beobachtet wurde. Jedoch reduzierte sich dieser Unterschied bei den energetisch günstigsten Konfigurationen durch die Geometrieoptimierung wieder auf etwa ein Drittel, was auch der Auswirkung auf den  $\text{Al}_{13}\text{H}$  entsprach.

Um ein Umschalten von Isomeren durch äußere Magnetfelder zu erzielen, sollten Cluster aus alternativen Material-Systemen untersucht werden. Man könnte beispielsweise die Aluminium-Atome, welche als Festkörper paramagnetisch sind, durch Cobalt-Atome ersetzen, die als Festkörper ferromagnetische Eigenschaften haben. Eine Grundbedingung ist die Existenz von energetisch nahe liegenden Konfigurationen (Isomeren).

## Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mir auf dem langen Weg hier her mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Mein besonderer Dank gilt Peter Nielaba für die gute Arbeitsatmosphäre sowie die Korrektur der Arbeit und Herrn Nowak, dass er sich als Zweitgutachter zur Verfügung gestellt hat.

## 6 Literaturverzeichnis

- [AC06] ALBERTO CASTRO, et al.: octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory. In: *physica status solidi (b)* 243 (2006), Nr. 11, S. 2465–2488
- [AG09] A. GRUBISIC, et al.:  $Al_{13}H^-$ : Hydrogen atom site selectivity and the shell model. In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009), S. 121103
- [AM03] A. MANANES, et al.: Analysis of the bonding and reactivity of H and the  $Al_{13}$  cluster using density functional concepts. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 5128
- [Aus84] AUSTIN, E. J.: Perturbation theory studies of the hydrogen Zeeman effect – preliminary results. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 26 (1984), Nr. S18, S. 449–455
- [AVT10] ABEDINPOUR, Saeed H. ; VIGNALE, G. ; TOKATLY, I. V.: Gauge-invariant formulation of spin-current density-functional theory. In: *Phys. Rev. B* 81 (2010), Mar, Nr. 12, S. 125123
- [BE90] BECKE, A. D. ; EDGECOMBE, K. E.: A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. In: *J. Chem. Phys.* 92 (1990)
- [bwg] *BW-Grid*.  
<http://www.bw-grid.de/>
- [cms] *CMSP*.  
<http://www.tddft.org/programs/octopus/wiki/index.php/Releases#OpenDX>
- [cpm] *CPMD*. <http://www.cpmc.org/>
- [CV01] CAPELLE, Klaus ; VIGNALE, G.: Nonuniqueness of the Potentials of Spin-Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), Nr. 24, S. 5546–5549
- [DA07] D. ALAMANOVA, M. S. V. G. Grigoryan G. V. G. Grigoryan: Theoretical Study of the Structure and Energetics of Silver Clusters. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), Nr. 34, S. 12577–12587

- [DSDC97] DETMER, T. ; SCHMELCHER, P. ; DIAKONOS, F. K. ; CEDERBAUM, L. S.: Hydrogen molecule in magnetic fields: The ground states of the  $\Sigma$  manifold of the parallel configuration. In: *Phys. Rev. A* 56 (1997), Nr. 3, S. 1825–1838
- [Ell94] ELLIS, E.D.: *Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids*. Kluwer Academic Publishers, 1994
- [EOC09] EDNILSOM ORESTES, Henrique J. P. F. ; CAPELLE, Klaus: Density-Functional Theory in external Electric and Magnetic Fields. In: *Modern Aspects of Electrochemistry No. 44* (2009), S. 341–408
- [GH94] GRAYCE, Christopher J. ; HARRIS, Robert A.: Magnetic-field density-functional theory. In: *Phys. Rev. A* 50 (1994), Nr. 4, S. 3089–3095
- [Gol08] GOLL, Erich: *Kopplung von Dichtefunktional- und ab-initio-Methoden*, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, Diss., 2008
- [Gro95] GROSSMAN, et al.: Quantum Monte Carlo Determination of Electronic and Structural Properties of *Sin* Clusters ( $n \leq 20$ ). In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Nr. 8, S. 1323–1326
- [Hel06] HELBIG, Nicole: *Orbital Functionals in Density-Matrix- and Current-Density-Functional Theory*, FU Berlin, Diss., 2006
- [HGH98] HARTWIGSEN, C. ; GOEDECKER, S. ; HUTTER, J.: Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), Nr. 7, S. 3641–3662
- [HK64] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), Nr. 3B, S. B864–B871
- [HKP<sup>+</sup>08] HELBIG, N. ; KURTH, S. ; PITTALIS, S. ; RÄSÄNEN, E. ; GROSS, E. K. U.: Exchange-correlation orbital functionals in current-density functional theory: Application to a quantum dot in magnetic fields. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Nr. 24, S. 245106
- [hpc] *hpc-Cluster Konstanz*.  
[http://hpc2.uni-konstanz.de/hpcwiki/index.php/Main\\_Page](http://hpc2.uni-konstanz.de/hpcwiki/index.php/Main_Page)
- [HSC79] HAMANN, D. R. ; SCHLÜTER, M. ; CHIANG, C.: Norm-Conserving Pseudopotentials. In: *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979), Nr. 20, S. 1494–1497
- [HWK85] H. W. KROTO, et al.: C60: Buckminsterfullerene. In: *Nature Publishing Group* 318 (1985), S. 162–163

- [hyd] *hydra*.  
<http://theorie/intern/documentation/computing.html><sup>1</sup>
- [KKSK01] KAWAMURA, H. ; KUMAR, V. ; SUN, Q. ; KAWAZOE, Y.: Magic behavior and bonding nature in hydrogenated aluminum clusters. In: *Phys. Rev. B* 65 (2001), Nr. 4, S. 045406
- [KLI92] KRIEGER, J. B. ; LI, Yan ; IAFRATE, G. J.: Systematic approximations to the optimized effective potential: Application to orbital-density-functional theory. In: *Phys. Rev. A* 46 (1992), Nr. 9, S. 5453–5458
- [KLJ96] KRAVCHENKO, Yu. P. ; LIBERMAN, M. A. ; JOHANSSON, B.: Exact solution for a hydrogen atom in a magnetic field of arbitrary strength. In: *Phys. Rev. A* 54 (1996), Nr. 1, S. 287–305
- [Kra08] KRASHENINNIKOV, Arkady: *Introduction to electronic structure simulations, Lecture 10*. 2008
- [KS65] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nr. 4A, S. A1133–A1138
- [Mar04] MARTIN, Richard M.: *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004
- [MCBR03] MARQUES, Miguel A. L. ; CASTRO, Alberto ; BERTSCH, George F. ; RUBIO, Angel: octopus: a first-principles tool for excited electron-ion dynamics. In: *Computer Physics Communications* 151 (2003), Nr. 1, S. 60 – 78. – ISSN 0010–4655
- [Mos91] MOSKOVITS, Martin: Metal Clusters. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 42 (1991), S. 465–499
- [nes] *nessie*.  
<http://theorie/intern/documentation/computing.html><sup>1</sup>
- [Nok10] NOKWARA, Nkululeko: *Optical Properties of the 11-cis Retinal Molecule from Time-Dependent Density Functional Theory*, University of the Witwatersrand, Diss., 2010
- [octa] *Octopus Homepage*.  
[http://www.tddft.org/programs/octopus/wiki/index.php/Main\\_Page](http://www.tddft.org/programs/octopus/wiki/index.php/Main_Page)

---

<sup>1</sup>Nur aus dem Theorie-Netz der Physik der Universität Konstanz erreichbar

- [octb] *Octopus Manual*.  
<http://www.tddft.org/programs/octopus/wiki/index.php/Manual>
- [octc] *Octopus Tutorial*.  
<http://www.tddft.org/programs/octopus/wiki/index.php/Tutorial>
- [octd] *Variables used in octopus 3.2.0*.  
<http://www.tddft.org/programs/octopus/doc/3.2.0/html/vars.php>
- [Oli08] OLIVEIRA, Micael Jose T.: *Relativistic effects in the optical response of low-dimensional structures*, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Diss., 2008
- [ope] *OpenDX*. <http://www.opendx.org/>
- [PBE96] PERDEW, John P. ; BURKE, Kieron ; ERNZERHOF, Matthias: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Nr. 18, S. 3865–3868
- [PKHG06] PITTALIS, S. ; KURTH, S. ; HELBIG, N. ; GROSS, E. K. U.: Optimized effective potential method in current-spin-density-functional theory. In: *Phys. Rev. A* 74 (2006), Nr. 6, S. 062511
- [RCG08] RÄSÄNEN, E. ; CASTRO, A. ; GROSS, E. K. U.: Electron localization function for two-dimensional systems. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Nr. 11, S. 115108
- [Sch07] SCHACH, Margit: *Dichtefunktionaltheorie-Studien zu Cluster-Strukturen*, Universität Konstanz, Diplomarbeit, 2007
- [SPK<sup>+</sup>07] SHARMA, S. ; PITTALIS, S. ; KURTH, S. ; SHALLCROSS, S. ; DEWHURST, J. K. ; GROSS, E. K. U.: Comparison of exact-exchange calculations for solids in current-spin-density- and spin-density-functional theory. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Nr. 10, S. 100401
- [SS07] S. SHARMA, et al.: First-Principles Approach to Noncollinear Magnetism: Towards Spin Dynamics. In: *Phys. Rev. Letters* 98 (2007), S. 196405
- [SSG06] SANTIAGO SERRANO-GUISAN, et al.: Enhanced magnetic field sensitivity of spin-dependent transport in cluster-assembled metallic nanostructures. In: *Nature Materials* 5 (2006), S. 730 – 734
- [Tur83] TURBINER, A.V.: Hydrogen molecule in a strong magnetic field. In: *ZhETF Pis ma Redaktsiiu, JETP Letters* 38 (1983), S. 510–514

- [VR87] VIGNALE, G. ; RASOLT, Mark: Density-functional theory in strong magnetic fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), Nr. 20, S. 2360–2363
- [VR88] VIGNALE, G. ; RASOLT, Mark: Current- and spin-density-functional theory for inhomogeneous electronic systems in strong magnetic fields. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), Nr. 18, S. 10685–10696
- [YG05] YAROVSKY, Irene ; GOLDBERG, Alexander: DFT study of hydrogen adsorption on Al<sub>13</sub> clusters. In: *Molecular Simulation* 31 (2005), 5, Nr. 6-7, S. 475 – 481