

# Quanten-Molekulardynamik-Simulationen dichter Fluide

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Universität Rostock



vorgelegt von  
**André Kietzmann**

02.05.2008

urn:nbn:de:gbv:28-diss2009-0056-8



# Die Gutachter

Prof. Dr. Ronald Redmer  
ronald.redmer@uni-rostock.de

Institut für Physik  
Universität Rostock  
Universitätsplatz 3  
18051 Rostock

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Friedrich Hensel  
hensel@mail.uni-marburg.de

Fachbereich Chemie  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Str.  
35032 Marburg

Prof. Dr. Oliver Kühn  
oliver.kuehn@uni-rostock.de

Institut für Physik  
Universität Rostock  
Universitätsplatz 3  
18051 Rostock

# Die Verteidigung

Die Verteidigung dieser Arbeit fand am 24.07.2008 im großen Hörsaal des Instituts für Physik statt.

# INHALTSVERZEICHNIS

1. <i>Einleitung</i> . . . . .	7
1.1 Die Rolle der Dichtefunktionaltheorie . . . . .	7
1.2 Die Region der <i>warmen dichten</i> Materie . . . . .	9
1.3 Ziele der Arbeit . . . . .	10
2. <i>Grundlagen der Vielteilchentheorie</i> . . . . .	13
2.1 Das quantenmechanische Vielteilchenproblem . . . . .	13
2.2 Die Born-Oppenheimer Näherung . . . . .	13
2.3 Die Grenzen der Lösbarkeit des allgemeinen Vielteilchenproblems . .	14
2.4 Zusammenfassung von Kapitel 2 . . . . .	15
3. <i>Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie</i> . . . . .	17
3.1 Die Elektronendichte als Basisgröße . . . . .	17
3.2 Die Theoreme von Hohenberg und Kohn . . . . .	18
3.3 Die <i>constrained search</i> -Methode . . . . .	20
3.4 Zusammenfassung von Kapitel 3 . . . . .	22
4. <i>Die Kohn-Sham-Methode</i> . . . . .	23
4.1 Die Neuformulierung des <i>universellen</i> Funktionals . . . . .	23
4.2 Das wechselwirkungsfreie Referenzsystem . . . . .	24
4.3 Der Austausch-Korrelationsbeitrag . . . . .	25
4.4 Die Aufspaltung des Austausch-Korrelationsbeitrages . . . . .	27
4.5 Näherungen für den Austausch-Korrelationsbeitrag . . . . .	28
4.5.1 Lokale-Dichte-Näherung (LDA) . . . . .	28
4.5.2 Erweiterungen der LDA - Generalisierte-Gradienten-Näherung (GGA) . . . . .	30
4.6 Mermins Näherung für endliche Temperaturen . . . . .	33
4.7 Zusammenfassung von Kapitel 4 . . . . .	34
5. <i>Normerhaltende Pseudopotentiale (NCP-Potentiale)</i> . . . . .	35
5.1 Die <i>frozen core</i> Approximation . . . . .	36
5.2 Sphärische Schrödinger-Gleichung . . . . .	36
5.3 Das Konzept der normerhaltenden Pseudopotentiale . . . . .	37
5.4 BHS-Pseudopotential . . . . .	39
5.5 Vanderbilt-NCPP (Van-NCPP) . . . . .	40

5.6	Kleinman-Bylander Faktorisierung . . . . .	41
5.7	Qualität der NCP-Potentiale . . . . .	42
5.8	Zusammenfassung von Kapitel 5 . . . . .	43
6.	<i>Ultrasofte Pseudopotentiale (USP-Potentiale)</i> . . . . .	45
6.1	Berücksichtigung mehrerer Referenzenergien . . . . .	45
6.2	Nicht normerhaltende Vanderpilt P-Potentiale . . . . .	47
6.3	Ladungsdichten und partielle Besetzungen . . . . .	48
6.4	Das KS-Dichtefunktional der freien Energie . . . . .	48
6.5	Die Berechnung der Kräfte auf die Ionen . . . . .	49
6.6	Zusammenfassung von Kapitel 6 . . . . .	49
7.	<i>PAW-Pseudopotentiale</i> . . . . .	51
7.1	Das PAW-Dichtefunktional der Energie . . . . .	51
7.1.1	Die <i>all electron</i> PAW-Methode . . . . .	51
7.1.2	Das PAWP-Potential . . . . .	53
7.2	Die Hartree-Energie in der PAW-Methode . . . . .	54
7.3	Die Austausch-Korrelation-Energie . . . . .	55
7.4	Die Kompensationsladung . . . . .	56
7.5	Die totale Energie mittels DC-Korrekturen . . . . .	56
7.6	Der <i>overlap</i> -Operator und Orthonormalität . . . . .	57
7.7	Der Hamilton-Operator . . . . .	57
7.8	Die Kräfte . . . . .	59
7.9	Zusammenfassung von Kapitel 7 . . . . .	59
8.	<i>Quanten-Molekulardynamik</i> . . . . .	61
8.1	Die Molekulardynamik-Schleife als Ablaufschema . . . . .	61
8.2	Ionenbewegung und Nosé-Thermostat . . . . .	62
8.3	Selbstkonsistente Bestimmung des elektronischen Grundzustandes . . . . .	64
8.4	Iterative Methoden für die Diagonalisierung des Kohn-Sham Hamilton-Operators . . . . .	65
8.4.1	SD-Minimierung ( <i>steepest descent</i> ) . . . . .	66
8.4.2	CG-Minimierung ( <i>conjugate gradient</i> ) . . . . .	66
8.4.3	Iterative Methoden zur Lösung der KS-Gleichungen . . . . .	66
8.4.4	Die Jacobi-Methode . . . . .	67
8.4.5	Iterative Davidson-Algorithmen . . . . .	68
8.5	Das Mischen der Ladungsdichten . . . . .	68
8.5.1	Lineares Mischen der Ladungsdichten . . . . .	68
8.5.2	Pulay-Mischen der Ladungsdichten . . . . .	69
8.6	Berechnungsaufwand, Konvergenz und Anzahl der Iterationen . . . . .	69
8.7	Zusammenfassung von Kapitel 8 . . . . .	70

---

9. <i>Rubidium und Cäsium</i> . . . . .	71
9.1 Einleitung . . . . .	71
9.2 QMD-Simulationen für Rb und Cs-Fluide . . . . .	73
9.3 Resultate für die Paarkorrelationsfunktionen . . . . .	75
9.4 Zustandsdichte und Elektronendichte . . . . .	78
9.5 Zusammenfassung . . . . .	80
10. <i>Helium</i> . . . . .	83
10.1 Einleitung . . . . .	83
10.2 QMD-Simulationen für He . . . . .	84
10.3 Die Zustandsgleichung von Helium . . . . .	85
10.4 Dynamische Leitfähigkeit von He . . . . .	89
10.5 Zusammenfassung von Kapitel 10 . . . . .	92
11. <i>Lithium</i> . . . . .	95
11.1 Einleitung . . . . .	95
11.2 QMD-Simulation für Li . . . . .	96
11.3 Ergebnisse zur statischen Leitfähigkeit . . . . .	98
11.4 Zusammenfassung von Kapitel 11 . . . . .	103
12. <i>Zusammenfassende Diskussion und Ausblick</i> . . . . .	109
12.1 Ergebnisse . . . . .	109
12.2 Ausblick . . . . .	111





# 1. EINLEITUNG

## 1.1 *Die Rolle der Dichtefunktionaltheorie*

Die effiziente Bearbeitung des allgemeinen Vielteilchen-Problems stellt seit der Formulierung der Quantenmechanik enorme Ansprüche an die moderne Physik. Wie im Kapitel 2 gezeigt werden wird, ist die präzise Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung selbst mit modernsten Großrechneranlagen, wie z.B. dem HLRN (Höchstleistungsrechnerverbund Nord), nur für kleine Systeme ( $\ll 100$  Teilchen) möglich. Deshalb ist man gezwungen, auf Näherungen zurückzugreifen, um grundlegende quantenphysikalische Probleme bearbeiten zu können. Einen der effizientesten Zugänge zum quantenphysikalischen Vielteilchen-Problem gelang Hohenberg und Kohn 1964 mit der Formulierung der Dichtefunktional-Theorie (DFT), siehe Kapitel 3, aus der 1965 der Kohn-Sham Formalismus abgeleitet wurde, siehe Kapitel 4. Bis heute hat die DFT in Verbindung mit dem Kohn-Sham-Formalismus Einzug in verschiedensten Gebiete der modernen Wissenschaft, z.B. Physik und Chemie, gehalten. So ist es nicht überraschend, dass Kohn 1998 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde, um seine Arbeiten zu würdigen, die einen enormen Einfluss auf die theoretische Chemie haben. Unter Anderem wird heutzutage das Verhalten von immer größeren Molekülen mit Hilfe der DFT berechnet, womit in naher Zukunft durch die exponentiell ansteigende Rechenleistung von massiv parallelen Computeranlagen auch die Behandlung von Makromolekülen aus der Biologie und der Medizin möglich sein wird. Als ein wichtiges Beispiel wäre sei das Verständnis vom Ablauf so genannter Proteinfaltungen auf atomarer Ebene genannt. Erkenntnisse auf diesem Gebiet können dazu beitragen, Krankheiten wie BSE oder Creutzfeld-Jacob, die auf einer atypischen Faltung von Proteinen beruhen, besser zu verstehen.

Die Faltung von Proteinen ist ein wichtiges Überschneidungsgebiet zwischen theoretischer Physik, Quantenchemie, Mikrobiologie und Medizin, aber bei Weitem nicht das einzige. So werden insbesondere in der Pharmazie Methoden wie die DFT eingesetzt, um neue Medikamente und Wirkstoffgruppen direkt am Computer zu optimieren, was dabei hilft die Entwicklungskosten neuer Medikamente zu reduzieren. Ein anderes Beispiel für die Anwendung der DFT ist die Beschreibung von hochkomplexen chemischen Prozessen, wie sie beispielsweise in Katalysatoren stattfinden. Die Bedeutung des genauen Verständnisses dieser katalytischen Prozesse und deren Einfluss auf unser alltägliches Leben kann gar nicht hoch genug eingeschätzt werden. Darum wurde in diesem Jahr der Chemie-Nobel-Preis an den deutschen Chemiker Ertl für seine Studien von chemischen Prozessen auf festen Oberflächen vergeben, für

deren theoretische Beschreibung eben gerade auch die Methoden der DFT genutzt werden.

Eine weitere sehr erfolgreiche Anwendung der DFT erfolgt in der Materialphysik. So werden z.B. immer neue Halbleitermaterialien auf ihre elektronischen und optischen Eigenschaften mit Methoden der DFT untersucht und finden einen schnelleren Eingang in die industrielle Fertigung, was beispielsweise an der Weiterentwicklung von LED's (*Light Emitting Diode*) beobachtet werden kann. Ziel der Forschung an LED's ist es, die Lichtausbeute pro Watt und die Maximalleistung der Halbleiterbauelemente durch den Einsatz neuer Dotierungen und Herstellungsverfahren zu verbessern. Deshalb ist neben der Quantenchemie die Festkörperphysik eines der umfangreichsten und lukrativsten Einsatzgebiete der DFT, so dass über die Jahre einige hocheffiziente Codes zur Anwendung der DFT in der Festkörperphysik entwickelt wurden. Als häufigste Beispiele sind hier zu nennen der Ab-Init-Code, der CP-MD-Code und der von uns verwendete VASP-Code. Durch die Verbreitung und den Einsatz immer schnellerer Parallelrechner sind diese Codes nicht mehr auf die Berechnung von statischen, wohl geordneten und daher recht simplen Problemen der Festkörperphysik beschränkt, sondern können durch eine Verbindung mit Molekulardynamik-Simulationstechniken auch auf Fragestellungen zur Dynamik angewendet werden. Als Beispiele sind hier zu nennen die Gitterschwingungen in Festkörpern sowie der dynamische Strukturfaktor, die Diffusion und die dynamische Leitfähigkeit in Fluiden. Des Weiteren ist durch die Implementierung von hoch effizienten numerischen Methoden eine Erweiterung der ursprünglichen Festkörper-Codes auch auf Gase, Flüssigkeiten und Plasmen möglich [1, 2, 3, 4]. Das Programmpaket VASP, siehe Kapitel 8, zeichnet sich unter den verfügbaren und Ebene-Wellen-basierten DFT-Codes durch den Einsatz einer umfangreichen und ständig aktualisierten Sammlung von Pseudopotentialen, wie sie in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellt werden, aus. Deshalb wurde der VASP-Code ausgewählt, um Fragestellungen des mit dem Thema dieser Arbeit verbundenen Aufgabenfeldes zu bearbeiten.

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen werden in den Kapiteln 9, 10 und 11 vorgestellt, welche wiederum chronologisch geordnet sind. Zunächst wurden strukturelle und elektronische Eigenschaften von den fluiden Alkalimetallen Rb und Cs untersucht, deren wichtigste Ergebnisse 2006 in [5] veröffentlicht wurden, siehe Kapitel 9. Wegen des starken Interesses an exakten Zustandsgleichungen für die Planetenforschung wurde die DFT-Methode anschließend auf komprimiertes He angewendet. Neben der Zustandsgleichung wurden die elektronischen Eigenschaften von He im Bereich des Nichtmetall-Metall-Übergangs untersucht und somit erstmals eine *ab initio*-Studie zur Leitfähigkeit von He vorgelegt. Die wichtigsten Resultate, die 2007 in [6] publiziert wurden, werden in Kapitel 10 detailliert dargestellt. Als letztes wurde das vermeintlich einfachste Metall Li insbesondere auf seine elektronischen Eigenschaften in einem weiten Dichte- und Temperaturbereich untersucht, wobei teilweise höchst überraschende Effekte zur elektrischen Leitfähigkeit vorgestellt werden konnten [7]. Wegen des geringen Li-Anteils in den Planeten unseres Sonnensystems ist der Einfluss der Li-Daten auf die

Plantenforschung zwar vernachlässigbar, dennoch sind insbesondere die Resultate zur Leitfähigkeit von großer Bedeutung, da Li oft als der Prototyp der einfachen Metalle bezeichnet wird [8]. Deshalb sind ähnliche Effekte, wie sie in der Region ultrahoher Drücken gefunden wurden, auch für die schwereren Alkalimetalle bis hoch zu Cs zu erwarten. In Kapitel 11 werden diese Ergebnisse zu Li-Fluiden ausführlich beschrieben.

## 1.2 Die Region der warmen dichten Materie

Ein Plasma ist durch die Zustandsgrößen Temperatur und Dichte charakterisiert. Zur Bewertung der Eigenschaften des so definierten Zustandes lassen sich weitere Parameter einführen, die einerseits das Plasma eindeutig beschreiben und andererseits Auskunft über weitere interessierende Größen wie Nichtidealität oder Entartungsgrad geben.

Eine wichtige Größe zur Beschreibung eines Vielteilchensystems ist der mittlere Teilchenabstand. Dieser Abstand wird für Systeme mit der Elektronendichte  $n_e$  als Wigner-Seitz-Radius bezeichnet:

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi n_e} \right)^{1/3}. \quad (1.1)$$

Wird der mittlere Abstand der Elektronen  $r_s$  kleiner als der Bohrsche Radius

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu_{ep}e^2}, \quad (1.2)$$

dann kommt es zu einer Überlagerung ihrer Wellenfunktionen, so dass quantenmechanische Effekte, wie z.B. das Pauli-Prinzip, nicht mehr vernachlässigt werden dürfen.

Den Quotienten aus potentieller Energie (Coulomb-Energie) und kinetischer (thermischer) Energie bezeichnet man als Nichtidealitätsparameter

$$\Gamma_{Coulomb} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T} \left( \frac{4\pi n_e}{3} \right)^{1/3}, \quad (1.3)$$

welcher ein Maß für die Stärke der Korrelationen ist. Ist  $\Gamma \ll 1$ , dann spricht man von einem idealen Plasma, bei dessen Beschreibung die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vernachlässigbar sind. Ein Plasma mit  $\Gamma > 1$  wird dagegen durch die Wechselwirkungen dominiert und man spricht von stark korreliertem Plasma.

Des Weiteren gibt der Entartungsparameter

$$\Theta = \frac{k_B T}{E_F} = \frac{2m_e k_B T}{\hbar^2} (3\pi^2 n_e)^{-2/3} \quad (1.4)$$

das Verhältnis von thermischer Energie  $k_B T$  und Fermi-Energie  $E_F$  an. Für  $\Theta \gg 1$  können Entartungseffekte vernachlässigt werden, während für  $\Theta < 1$  Quantenplasmen realisiert sind.

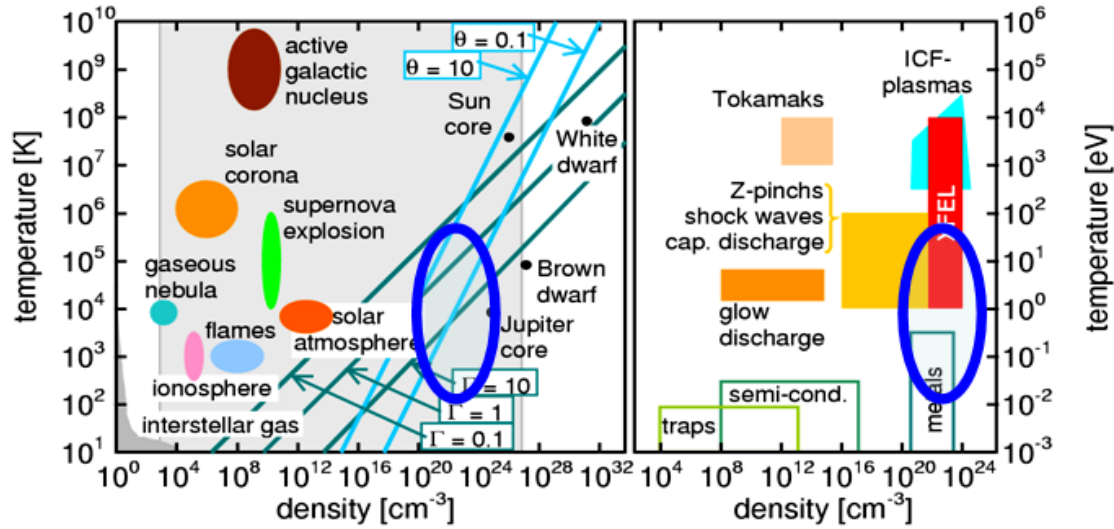


Fig. 1.1: Dichte-Temperatur-Ebene mit dem Entartungsparameter  $\Theta$  und dem Nichtidealitätsparameter  $\Gamma$  zur Charakterisierung von Plasmen.

In Abbildung 1.1 sind einige Parameter zur Charakterisierung von Plasmen dargestellt. Hierbei ist der Bereich *warmen dichten* Materie (WDM-Bereich) in der modernen Physik von besonderer Bedeutung, da hier sowohl Quanten- als auch Korrelationseffekte in einer konsistenten Beschreibung des quantenmechanischen Vielteilchen-Problems behandelt werden müssen. Dieser WDM-Bereich beinhaltet Systeme bei typischen Festkörperdichten und Temperaturen von wenigen  $10^2$  K bis einigen  $10^5$  K, in dem ein Großteil der Resultate für He und Li, siehe Kapitel 10 und 11, angesiedelt werden.

### 1.3 Ziele der Arbeit

Mit den Resultaten dieser Arbeit sollte das Verständnis von den fundamentalen Prozessen in dichten Fluiden durch eine *ab initio*-Beschreibung mittels Quanten-Molekulardynamik-Simulationen (QMD-Simulationen) vergrößert werden. Hierbei wurde der Fokus auf die stark korrelierten Fluide im WDM-Bereich gelegt, weil diese nur wenig erforscht sind und erst seit einigen Jahren experimentell untersucht werden können. Die Beschreibung mit herkömmlichen Methoden, wie z.B. mit Hilfe von chemischen Modellen, hat sich als nicht genau genug erwiesen. Für eine präzise Beschreibung von dichten Fluiden sind Methoden der Vielteilchen-Physik unter Beachtung von quantenmechanischen Effekten notwendig. Deshalb war es ein Anliegen dieser Arbeit zu zeigen, dass dichte Fluide mittels QMD-Simulationen erfolgreich berechnet werden können.

Als Beispiele für dichte Fluide wurden in dieser Arbeit einerseits metallische Flüssigkeiten (Li, Rb und Cs) und andererseits das nichtmetallische Edelgas He untersucht.

Zunächst sollten experimentellen Ergebnisse zur Struktur von thermisch expandierten Rb- und Cs-Fluiden reproduziert werden. Weil der Metall-Nichtmetall-Übergang entlang der thermischen Expansion startend beim Schmelzpunkt hin zum Tripelpunkt von besonderem physikalischen Interesse ist, wurden nach der Klärung der strukturellen Übergänge die elektronischen Übergänge durch die Interpretation der elektronischen Zustandsdichten und Ladungsverteilungen erforscht.

Unter den chemischen Elementen sind He und H diejenigen, die am genauesten mittels Stoßwellentechnik auf ihr Verhalten im WDM-Bereich hin untersucht wurden. Da bis 2006 keine relevanten QMD-Studien zu komprimierte He-Fluiden existierten, war es ein weiteres Ziel dieser Arbeit eine möglichst präzise Zustandsgleichung für den WMD-Bereich zu bestimmen. Die berechnete Zustandsgleichung konnte erfolgreich in Modelle zur Beschreibung von Jupiter und Saturn integriert werden, so dass die Untersuchung weiterer physikalischer Eigenschaften sinnvoll erschien. Die elektrische Leitfähigkeit von He-Fluiden wurde über eine Auswertung der quantenphysikalischen Wellenfunktion berechnet, um somit ein Vergleich mit experimentellen Daten zu ermöglichen sowie Aussagen über den vorhergesagten und viel diskutierten Nichtmetall-Metall-Übergang treffen zu können. Durch die Untersuchung der elektronischen Zustandsdichte und Ladungsverteilung konnte gezeigt werden, dass der Nichtmetall-Metall-Übergang sowohl dichte- als auch temperaturabhängig ist.

Das Alkalimetall Li, das häufig als Prototyp der simplen Metalle bezeichnet wird, ist das letzte der in dieser Arbeit untersuchten Elemente. Für die elektrische Leitfähigkeit von komprimierten Li-Fluiden existieren Daten aus verschiedenen Experimenten, die sich zu widersprechen scheinen. Da die QMD-Methode sowohl für die Alkalimetalle Rb und Cs als auch für das Edelgas He erfolgreich angewendet wurde, war es die logische Konsequenz die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Li im WMD-Bereich zu untersuchen. Eines der hierbei entstandenen wichtigsten Resultate war die konsistente Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in einem weitem Dichte- und Temperaturbereich.

Insbesondere die Anwendbarkeit der QMD-Methode auf die Bestimmung des fundamentalen Verhaltens von stark korrelierter Materie war zu untersuchen gewesen. Es hat sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit gezeigt, dass eine Beschreibung WDM-Region im Sinne von *ab initio*-Rechnungen möglich ist.



## 2. GRUNDLAGEN DER VIELTEILCHENTHEORIE

Das allgemeine Vielteilchensystem besteht aus  $N$  Teilchen, wobei die Teilchenzahl für makroskopische Systeme in der Größenordnung von  $N = 10^{23}$  liegt. Die im Folgenden zu untersuchenden Systeme werden im Allgemeinen durch die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung beschrieben.

### 2.1 Das quantenmechanische Vielteilchenproblem

Die zeitunabhängige (stationäre) nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung für  $N$  Elektronen mit dem Spin  $\mathbf{s}_i^z$  an den Orten  $\mathbf{r}_i$  und  $K$  Ionen an den Positionen  $\mathbf{R}_k$  lautet:

$$H\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K) = E\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K) \quad (2.1)$$

mit  $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{s}_i^z\}$  und  $\sum_{k=1}^K Z_k = N$  wobei  $Z_k$  die Kernladungszahl des  $k$ -ten Ions und  $H$  der Hamiltonoperator des Systems ist, welcher wiederum in Ortsdarstellung die folgende Form besitzt:

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^K \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{k=i+1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \sum_{i=1}^K \sum_{k=i+1}^K \frac{Z_i Z_k e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Dabei beschreiben der erste und zweite Term jeweils die kinetische Energie der Elektronen und Ionen, der dritte Term steht für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen und die letzten beiden Terme beschreiben die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen jeweils den Elektronen und den Ionen. Für die hier untersuchten quantenphysikalischen Systeme der „warmen dichten Materie“ mit Dichten, die typisch für Festkörper sind und Temperaturen von etwa 0,1 eV bis 10 eV, ist zunächst eine gesonderte Behandlung von Elektronen und Ionen im Rahmen einer Born-Oppenheimer-Näherung sinnvoll.

### 2.2 Die Born-Oppenheimer Näherung

Als Born-Oppenheimer Näherung bezeichnet man die Trennung von Elektronen- und Ionenbewegung. Diese Näherung ist insofern gerechtfertigt, als dass die Ionen

mindestens drei Größenordnungen schwerer sind als die Elektronen und die physikalischen Prozesse somit auf jeweils unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. So ist beispielsweise in einer Gleichgewichtssituation, wo insbesondere Ionen- und Elektronentemperatur gleich sind, die Driftgeschwindigkeit der Elektronen um drei Größenordnungen höher, als die der Ionen, z.B.  $v_{Elektron} \approx 10^8 \text{ cm/s}$  und  $v_{Ion} \approx 10^5 \text{ cm/s}$ , siehe [9, S. 539]. Es sollte sich im Allgemeinen für jede Ionenkonfiguration instantan eine elektronische Gleichgewichtssituation einstellen. Die Elektronen „sehen“ die Ionen als quasistationäre Anordnung. Die Born-Oppenheimer Näherung ist nicht sinnvoll, wenn Elektronen- und Ionensynamik quantenmechanisch gekoppelt sind, z.B. Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Supraleitern.

Indem die kinetische Energie der Ionen in Gleichung (2.2) auf Null gesetzt wird, entsteht die Bewegungsgleichung des elektronischen Systems. Die elektrostatische Ion-Ion-Wechselwirkungsenergie geht als klassischer Ausdruck in die Energiebilanz ein, so dass sich die zu lösende Schrödinger-Gleichung auf ein N-Elektronensystem im statischen äußeren Potential der Ionen reduziert:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \sum_{k=i+1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|}. \quad (2.3)$$

Externe Felder, wie z.B. Magnetfelder oder elektrische Felder, sollen zunächst nicht berücksichtigt werden. Die Gesamtenergie  $E_{total}$  setzt sich somit aus dem rein klassischen Beitrag der Ionen  $E_K$  und dem quantenmechanischen Beitrag der Elektronen  $E$  zusammen:

$$E_{total} = E + E_K. \quad (2.4)$$

Des Weiteren soll für die N-Teilchen Wellenfunktionen mit dem in Gleichung (2.1) definierten Vektor  $\mathbf{x}$  die Normierung

$$\int d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N)|^2 = 1 \quad (2.5)$$

gelten. Für die fermionischen Elektronen folgt bei der Vertauschung zweier identischer Teilchen, dass die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch ist [10]:

$$\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j \dots \mathbf{x}_N) = \pm \Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i \dots \mathbf{x}_N). \quad (2.6)$$

Damit ist das System eindeutig bestimmt. Alle relevanten physikalischen Größen lassen sich direkt aus resultierenden Eigenwellenfunktionen und Energie-Eigenwerten berechnen.

### 2.3 Die Grenzen der Lösbarkeit des allgemeinen Vielteilchenproblems

Da es sich bei der Vielteilchen-Schrödingergleichung um ein System gekoppelter Differentialgleichungen handelt, ist eine rein analytische Lösung nur für wenige Spe-



zialfälle möglich. Im Allgemeinen wird zur Lösung des quantenmechanischen Vielteilchensystems zunächst ein Produktansatz angewendet [11, Band 1, S. 10]:

$$\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x}_i) , \quad (2.7)$$

bei dem die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  als Produkt von Einteilchenwellenfunktionen  $\phi_i$  dargestellt wird. Jede einzelne Einteilchenwellenfunktion kann im Allgemeinen als Summe von Gauß-Funktionen

$$\phi_i(\mathbf{x}_i) = \sum_{\alpha=1}^p a_{\alpha} x^{\alpha} e^{-\alpha x^2} \quad (2.8)$$

dargestellt werden, wobei  $x$  eine skalare Komponente des in Gleichung (2.1) definierten Vektors  $\mathbf{x}$  ist, also z.B. die  $x$ -Komponente des Ortsvektors  $\mathbf{r}$ . Mit Hilfe des Variationsprinzips

$$E_0 = \min \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

ist eine Lösung theoretisch berechenbar. Praktisch ergibt sich allerdings ein Problem, da ein Parameterraum von  $M = p^{3N}$  Parametern entsteht, wobei alle  $M$  Parameter im Prinzip simultan so variiert werden müssen, dass sich ein globales Minimum im „Potentialgebirge“ der Energie ergibt. Mit heutigen Computeranlagen ist das Variationsprinzip auf einen Parameterraum von  $M = 10^9$  anwendbar. Somit wäre für  $p = 3$  ein System aus  $N = 6$  Teilchen berechenbar. Für die Behandlung von 100 Teilchen müsste auf diesem Wege die Handhabbarkeit eines Parameterraumes von ungefähr  $M = 10^{100}$  möglich sein, was ohne Näherungen und Vereinfachungen nicht realisiert werden kann [12]. Einen möglichen Ausweg für dieses schon seit dem letzten Jahrhundert bekannten Problems liefert die Dichtefunktionaltheorie, siehe z.B. [1, 2, 3, 4].

## 2.4 Zusammenfassung von Kapitel 2

In diesem Kapitel wurde insbesondere das Problem des quantenmechanischen Vielteilchensystems dargestellt, welches hier als nicht zeitunabhängige nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung 2.1 formuliert werden kann. Des Weiteren wurde die Born-Oppenheimer Näherung eingeführt, welche für alle Rechnungen dieser Arbeit benutzt wurde. Schließlich konnte gezeigt werden, dass selbst unter Benutzung der leistungsfähigsten Computer mit einem allgemeinen Variationsansatz nur sehr System kleine Systeme beschrieben werden können. Daraus folgt, dass weitere Näherungen verwendet werden müssen, um Systeme wie z.B. Fluide und Gase berechnen zu können.



### 3. GRUNDLAGEN DER DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

#### 3.1 Die Elektronendichte als Basisgröße

Bei gegebener Wechselwirkung ergibt sich für ein Vielteilchensystem aus der Vielteilchenwellenfunktion  $\Psi$  die Elektronendichte

$$n_e(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 . \quad (3.1)$$

So wurde schon sehr früh damit begonnen, Näherungen innerhalb der Quantenphysik zu entwickeln, die auf der Auswertung Elektronendichte  $n_e$  basieren. Ein Vorläufer der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist z.B. die Thomas-Fermi-Theorie, siehe [9, 13]. Seit den wegweisenden Theoremen von Hohenberg und Kohn, die im folgenden Abschnitt ausführlich dargestellt werden, hat sich die DFT-Methode zu einem Standardverfahren in der Vielteilchen-Physik und Quantenchemie entwickelt. Im Folgenden sollen  $N$ -Elektronen-Systeme in adiabatischer (Born-Oppenheimer) Näherung betrachtet werden, welche durch den Hamilton-Operator

$$H = T + U_{ee} + V_{ext} \quad (3.2)$$

beschrieben werden. Hierbei ist  $T$  der Operator der kinetischen Energie und  $U_{ee}$  der Operator für die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen. Der Operator  $V_{ext}$  steht für das externe Potential, welches von externen Feldern und den Ionen verursacht wird. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden atomare Einheiten

$$\hbar = m = e^2 = 1 \quad (3.3)$$

zur Beschreibung der Gleichungen verwendet. Die Energie-Eigenwertgleichung entspricht somit folgender Form:

$$H |\Psi\rangle = (T + U_{ee} + V_{ext}) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle , \quad (3.4)$$

wobei

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.5)$$

der Operator der kinetischen Energie mit  $N$  miteinander wechselwirkenden Elektronen,

$$U_{ee} = \sum_{i,j;i \neq j}^N \frac{1}{2|r_i - r_j|} \quad (3.6)$$

der Operator der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) \quad (3.7)$$

der Operator des äußeren Potentials ist. In dieser Form der Born-Oppenheimer-Näherung, bei der die Bewegungen der Elektronen von denen der Ionen entkoppelt sind, werden relativistische Effekte, wie z.B. die Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen, zunächst vernachlässigt.

### 3.2 Die Theoreme von Hohenberg und Kohn

Hohenberg und Kohn formulierten 1964 zwei Theoreme [14], welche die Basis für die heutige DFT bilden.

#### Theorem 1

Der Operator des externen Potentials  $V_{ext}$  ist eindeutig durch die Elektronendichte  $n_e(\mathbf{r})$  bestimmt.

Das erste Theorem von Hohenberg und Kohn sagt aus, dass die Grundzustandselektronendichte  $n_{e0}(\mathbf{r})$  den Operator und somit auch den Hamilton-Operator  $H$  des Systems eindeutig festlegt und damit alle Eigenschaften des Systems. Das äußere Potential  $V_{ext}$  kann beispielsweise für eine bestimmte Ionenkonfiguration in einem elektromagnetischen Feld stehen. Die Elektronendichte ist damit eine eindeutige Abbildung des äußeren Potentials  $V_{ext}$ :

$$n_{e0}(\mathbf{r}) \Leftrightarrow V_{ext} \Rightarrow H, \quad (3.8)$$

weshalb die Elektronendichte auch als  $V_{ext}$ -darstellbar bezeichnet wird. Der Hamiltonian bestimmt generell nicht nur den Grundzustand sondern auch alle angeregten Zustände. Daher sind durch die Grundzustandselektronendichte  $n_{e0}(\mathbf{r})$  und die  $V_{ext}$ -Darstellbarkeit formal alle Eigenschaften sämtlicher Zustände festgelegt. Das bedeutet, dass sich im Prinzip der Hamiltonian und somit auch alle seine Komponenten exakt als Dichtefunktionale darstellen lassen. Für den Grundzustand des Vielteilchen-Systems gilt:

$$n_{e0} \Leftrightarrow V_{ext} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \Rightarrow n_{e0}, \quad (3.9)$$

wobei  $\Psi_0$  die Vielteilchen-Wellenfunktion des Grundzustandes ist, welche wiederum folgender Gleichung genügt:

$$H |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle. \quad (3.10)$$

Die zu dem Vielteilchen-Eigenzustand  $\Psi_\nu$  gehörende Elektronendichte  $n_{e\nu}$  kann als

$$n_{e\nu}(\mathbf{r}) = \left\langle \Psi_\nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots) \left| \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \right| \Psi_\nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots) \right\rangle \quad (3.11)$$

geschrieben werden.

Wie schon erwähnt, reicht im Prinzip die Grundzustandselektronendichte  $n_{e0}(\mathbf{r})$  aus, um alle Eigenschaften des Systems abzuleiten. Die Frage ist nur, wie man zu dieser Grundzustandselektronendichte gelangt. Die formelle Vorschrift, um an die Grundzustandselektronendichte  $n_{e0}$  zu gelangen, liefert das 2. Hohenberg-Kohn-Theorem.

### Theorem 2

Für eine beliebige Elektronendichte  $\tilde{n}_e(\mathbf{r})$  mit den Eigenschaften  $\tilde{n}_e(\mathbf{r}) \geq 0$  und  $\int \tilde{n}_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ , wobei  $N$  die Anzahl der Elektronen ist, gilt immer:  
 $E_0 \leq E(\tilde{n}_e(\mathbf{r}))$ .

D.h. durch die Minimierung des Dichtefunktional der Energie  $E[n_e]$  kann die Elektronendichte  $n_{e0}$  bestimmt werden. Im externen Feld der Ionen  $V_{ext}$  nimmt das Dichtefunktional der Energie

$$E[n_e] = \langle \Psi[n_e] | T_e + U_{ee} + V_{ext} | \Psi[n_e] \rangle \quad (3.12)$$

nach der Minimierung den Wert der Grundzustandsenergie  $E_0$  an:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow n_e} E[n_e] , \quad (3.13)$$

wobei über alle möglichen Wellenfunktionen  $\Psi_i$  minimiert wird, die zur Dichte  $n_e$  beitragen könnten. Somit sichert das 2. Theorem die Gültigkeit des Variationsprinzips auch für die DFT, solange die Nebenbedingungen  $n_e(\mathbf{r}) \geq 0$  und  $\int n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  erfüllt sind. Das Dichtefunktional der Grundzustandsenergie kann jetzt wie folgt formuliert werden:

$$E[n_e] = T[n_e] + U_{ee}[n_e] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.14)$$

$$= F_{HK}[n_e] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (3.15)$$

Hierbei wird das Dichtefunktional  $F_{HK}[n_e]$  als Hohenberg-Kohn-Funktional bezeichnet und als

$$F_{HK}[n_e] := T[n_e] + U_{ee}[n_e] = \langle \Psi[n_e] | T_e + U_{ee} | \Psi[n_e] \rangle \quad (3.16)$$

definiert. Da das Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{HK}[n_e]$  vom äußeren Potential  $V_{ext}$  unabhängig ist, wird es auch als *universelles* Funktional bezeichnet. Das Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{HK}[n_e]$  liefert die niedrigste Energie aus der echten Grundzustandsdichte  $n_{e0}$  des Systems - und zwar nur aus dieser.

Hohenberg und Kohn formulierten so ein klares in sich geschlossenes Konzept zur Lösung des quantenmechanischen Vielteilchen-Problems. Das bis heute ungelöste

Problem besteht jedoch in der exakten Darstellung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung als Funktional der Dichte:

$$U_{ee}[n_e] = J[n_e] + E_{ncl}[n_e] \quad (3.17)$$

$$= \frac{1}{2} \int \int \frac{n_e(\mathbf{r}_1)n_e(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ncl}[n_e], \quad (3.18)$$

mit dem bereits bekannten Term für die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen  $J[n_e]$  und dem zu approximierenden Term der nichtklassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $E_{ncl}[n_e]$ . Der nicht klassische Term  $E_{ncl}[n_e]$  enthält die quantenmechanischen Austauschbeiträge der Elektronen, welche in der Coulombwechselwirkung  $J[n_e]$  nicht berücksichtigt werden. Im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung können die Austauschbeiträge exakt berechnet werden, während sie in der DFT aus rechentechnischen Gründen meistens genähert werden, siehe Abschnitt 4.5.

Für die Grundzustandsdichte  $n_{e0}(\mathbf{r})$  bei  $T = 0K$  lässt sich unter der Bedingung, dass für  $E_0[n_e]$  die Funktionalableitung nach der Dichte existiert, bei der Verwendung von Gl.(3.18) eine Variationsgleichung

$$\frac{\delta E_0[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} - \frac{\delta}{\delta n_e(\mathbf{r})} \mu \left[ \int n_e(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) - N \right] = 0 \quad (3.19)$$

angeben, welche wiederum eine Euler-Lagrange-Gleichung

$$\mu = \frac{\delta E_0[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} = V_{ext} + \frac{\delta F_{HK}[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (3.20)$$

liefert. Durch die Forderung nach der Teilchenzahlerhaltung in Gl.(3.19) hat der Lagrange-Parameter  $\mu$  die Bedeutung des chemischen Potentials [15, 16].

Zusammenfassend bilden die Theoreme von Hohenberg und Kohn die Basis der DFT, da somit die Existenz des Dichtefunktional der Energie  $E_{n_e}$  und die Gültigkeit des Variationsprinzips für dieses Funktional gesichert sind. Nähere Aussagen dazu wie dieses Funktional gewonnen werden kann, werden von Hohenberg und Kohn nicht getroffen. Des Weiteren waren die Theoreme nur für den nicht entarteten Grundzustand formuliert. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich aus der Tatsache, dass die Elektronendichte  $V_{ext}$ -darstellbar sein muss, siehe Relationen (3.8,3.9). Eine wesentliche Vereinfachung wäre das Aufgeben der Forderung nach der  $V_{ext}$ -Darstellbarkeit der Elektronendichte, was im Rahmen der *constrained search*-Formulierung erreicht werden kann [13].

### 3.3 Die constrained search-Methode

Wie bereits erwähnt, hat die ursprüngliche Theorie von Hohenberg und Kohn die beiden wesentlichen Nachteile, dass die Elektronendichte über das Potential darstellbar sein muss und dass die Theorie nicht für den entarteten Grundzustand gilt.

Deshalb entwickelte Levy 1979 die *constrained search*-Methode, in der die bei Hohenberg und Kohn geforderte  $V_{ext}$ -Darstellbarkeit der Elektronendichte aufgegeben und statt dessen nur noch ihre N-Darstellbarkeit

$$n_{e0} \Rightarrow V_{ext} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \Rightarrow n_{e0} , \quad (3.21)$$

gefordert wird. Eine Elektronendichte ist dann N-darstellbar, wenn sie einer antisymmetrischen Wellenfunktion entstammt, was in Anwendungen nahezu immer erfüllt ist, da die meisten Implementierungen Wellenfunktionen-basiert sind.

Somit kann die Minimierung, die zur Grundzustandsenergie führt, in zwei Schritte aufgeteilt werden:

$$E_0 = \min_{n_e \rightarrow N} \left( \min_{\Psi \rightarrow n_e} \langle \Psi | T + V_{ext} + U_{ee} | \Psi \rangle \right) . \quad (3.22)$$

Ganz allgemein erhält man durch die Minimierung über alle Wellenfunktionen  $\Psi$  die zur Dichte  $n_e(\mathbf{r})$  führen könnten die Gesamtenergie zur Elektronendichte  $n_e(\mathbf{r})$ :

$$E[n_e] = \min_{\Psi \rightarrow n_e(\mathbf{r})} \left( \langle \Psi[n_e] | T_e + U_{ee} | \Psi[n_e] \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) . \quad (3.23)$$

Hierbei gilt für alle Ladungsdichteverteilungen  $n_e(\mathbf{r})$ , dass die Gesamtenergie  $E[n_e]$  größer oder gleich der Grundzustandsenergie ist:

$$E[n_e] \geq E[n_{e0}] = E_0 . \quad (3.24)$$

Die so durchgeführte Minimierung funktioniert, solange die Dichte  $n_e(\mathbf{r})$  differenzierbar ist, also die Funktion

$$\int \left| \nabla n_e^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \right| d\mathbf{r} \quad (3.25)$$

endlich und reell ist.

Mit

$$T = T[n_e] = \langle \Psi[n_e] | T | \Psi[n_e] \rangle \quad (3.26)$$

als kinetischem Beitrag und

$$U_{ee} = U_{ee}[n_e] = \langle \Psi[n_e] | U_{ee} | \Psi[n_e] \rangle \quad (3.27)$$

als Wechselwirkungsbeitrag kann die Energieminimierung unter Verwendung des *universellen* Funktional

$$F[n_e] = \langle \Psi[n_e] | T + U_{ee} | \Psi[n_e] \rangle \quad (3.28)$$

in zwei Schritte unterteilt werden.

1. Schritt:

$$F[n_e] = \min_{\Psi \rightarrow n_e(\mathbf{r})} \langle \Psi | T + U_{ee} | \Psi \rangle \quad (3.29)$$

2. Schritt:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow n_e(\mathbf{r})} \left( F[n_e] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) . \quad (3.30)$$

Den Hohenberg-Kohn-Theoremen folgend, ist es also möglich, die kinetische Energie des Elektronensystems und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als Funktionale der  $N$ -darstellbaren Elektronendichte zu schreiben. Die  $N$ -darstellbaren Funktionale sind für alle Elektronendichten aus antisymmetrischen Wellenfunktionen definiert und gelten auch für den entarteten Grundzustand. Falls die Elektronendichte zusätzlich zur Bedingung (3.21) auch  $V_{ext}$ -darstellbar ist, dann gilt die Beziehung (3.9) und das *universelle* Funktional (3.28) ist dann gleich dem Hohenberg-Kohn-Funktional (3.16):

$$F[n_e] = F_{HK}[n_e] .$$

### 3.4 Zusammenfassung von Kapitel 3

Es lässt sich feststellen, dass aus der Grundzustandselektronendichte  $n_{e0}$  die Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0$  bestimmt werden kann. Dazu müssen aber alle Wellenfunktionen  $\Psi$  gefunden werden, die zu  $n_{e0}$  führen. Von diesen Wellenfunktionen  $\Psi$  ist diejenige, die der niedrigsten Energie  $E_{min}$  entspricht, die Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0$ .

Es wurde gezeigt, dass die Elektronendichte  $n_e(\mathbf{r})$  alle Eigenschaften eines  $N$ -Elektronen-Systems definiert, da die Elektronendichte das externe Potential eindeutig festlegt. Unter exakter Kenntnis aller Funktionale, die zur totalen Energie beitragen, führt ein Variationsansatz zur Bestimmung von  $E_0[n_e]$  und  $n_{e0}$ , siehe Gleichung (3.22). In der Hohenberg-Kohn-Methode treten in der Praxis schwerwiegende Probleme auf, da das 2. Hohenberg-Kohn-Theorem nur für exakte Funktionale gilt. Mit genäherten Funktionalen  $F_{HK}$  ist die per Variationsverfahren bestimmte Energie nicht mehr in jedem Fall die Grundzustandsenergie, so dass die Energie nach der Minimierung einen falschen Wert annehmen kann. Auch die *constrained search*-Formulierung von Levy ist nicht praktikabel, da im Prinzip alle Wellenfunktionen, welche die Grundzustandsdichte  $n_{e0}$  erzeugen können, bekannt sein müssen.



## 4. DIE KOHN-SHAM-METHODE

Im Kapitel 3 wurde bereits beschrieben, dass die ursprüngliche DFT von Hohenberg und Kohn sowie die „constrained search“ Formulierung von Levy im Allgemeinen nicht praktikabel sind, da die konkrete Form einiger wichtiger Dichtefunktionale nicht bekannt ist. Genau hier, am Hauptproblem direkten DFT-Ansätze, nämlich der kinetischen Energie, setzen die Ideen von Kohn und Sham an [17]. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie Orbitale im Sinne von Ein-Elektron-Wellenfunktionen aus einem wechselwirkungsfreien Referenzsystem unter Berücksichtigung eines Zusatzterms, welcher alle Korrekturen zum Referenzsystem enthalten soll, konstruiert werden.

### 4.1 Die Neuformulierung des *universellen* Funktional

Als erstes wird das *universelle* Funktional, siehe Gleichung 3.28, so aufgespalten, dass die volle Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$U_{ee}[n_e] = J[n_e] + U_{ee,ncl}[n_e] \quad (4.1)$$

als Summe aus der klassischen Coulomb-Wechselwirkung

$$J[n_e] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n_e(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (4.2)$$

und dem nichtklassischen und unbekannten Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $U_{ee,ncl}[n_e]$  geschrieben werden kann. Mit dem kinetischen Beitrag des voll wechselwirkenden Elektronensystems  $T[n_e]$  hat das *universelle* Funktional dann folgende Gestalt:

$$F[n_e] = T[n_e] + J[n_e] + U_{ee,ncl}[n_e] . \quad (4.3)$$

Das Dichtefunktional der Energie kann unter Verwendung von Gleichung (4.1) als

$$E[n_e] = T[n_e] + U_{ee}[n_e] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.4)$$

$$= T[n_e] + J[n_e] + U_{ee,ncl}[n_e] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.5)$$

geschrieben werden. Hierbei sind zumindest der Term für die klassische Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $J[n_e]$  und der Beitrag des äußeren Potentials  $V_{ext}$  bekannt.

Neben dem nichtklassischen Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $U_{ee,ncl}[n_e]$  ist die funktionale Form der kinetischen Energie des voll wechselwirkenden Vielteilchensystems  $T[n_e]$  unbekannt, kann aber durch die kinetische Energie eines nicht wechselwirkenden Referenzsystems genähert werden.

## 4.2 Das wechselwirkungsfreie Referenzsystem

Es wird ein nicht wechselwirkendes Referenzsystem eingeführt, welches einen Hamilton-Operator der Form

$$H_{nw} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N V_{eff}(\mathbf{r}_i) \quad (4.6)$$

mit einem effektiven und lokalen Potential  $V_{eff}$ , besitzt. Aus dem so definierten Hamilton-Operator lässt sich die resultierenden Energie-Eigenwert-Gleichung

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (4.7)$$

aufstellen. Der hier verwendete Operator

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] = F^{KS} \quad (4.8)$$

ist der sogenannte Kohn-Sham-Operator und liefert die Kohn-Sham-Gleichungen:

$$F^{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i . \quad (4.9)$$

Die entsprechenden Wellenfunktionen  $\phi_i$  werden als Kohn-Sham-Orbitale und die Energien  $\epsilon_i$  als Kohn-Sham-Energieeigenwerte bezeichnet. Da die Referenzelektronen nicht wechselwirken, kann die Gesamtwellenfunktion  $\Phi_{nw}$  des Referenzsystems als Linearkombination von Kohn-Sham-Orbitalen (Slaterdeterminante)

$$|\Phi_{nw}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{1}) & \phi_1(\mathbf{2}) & \cdots & \phi_1(\mathbf{N}) \\ \phi_2(\mathbf{1}) & \phi_2(\mathbf{2}) & \cdots & \phi_2(\mathbf{N}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{1}) & \phi_N(\mathbf{2}) & \cdots & \phi_N(\mathbf{N}) \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

geschrieben werden.

Das effektive Potential  $V_{eff}$  sei dabei so gewählt, dass die Kohn-Sham-Orbitale  $\phi_i$  die Grundzustandselektronendichte  $n_0$  des realen Systems wechselwirkender Elektronen ergeben:

$$n_{e0}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (4.11)$$

Die kinetische Energie des Referenzsystems ohne Wechselwirkung beträgt somit:

$$T_{nw} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle . \quad (4.12)$$

Die so definierte Energie  $T_{nw}$  ist zwar nicht gleich der kinetischen Energie des realen Systems  $T$ , aber immerhin der überwiegende Teil davon ( $T_{nw} \leq T$ ). Die Korrektur der kinetischen Energie erfolgt zusammen mit dem nicht klassischen Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $E_{ncl}$  im so genannten Austausch-Korrelationsbeitrag.

### 4.3 Der Austausch-Korrelationsbeitrag

Das *universelle* Dichtefunktional (siehe Gleichung 4.3) kann unter Verwendung der Austausch-Korrelationsenergie wie folgt formuliert werden:

$$F[n_e] = T_{nw}[n_e(\mathbf{r})] + J[n_e(\mathbf{r})] + E_{xc}[n_e(\mathbf{r})] , \quad (4.13)$$

wobei der Austausch-Korrelationsbeitrag  $E_{xc}$  als

$$E_{xc}[n_e] = (T[n_e] - T_{nw}[n_e]) + (U[n_e]_{ee} - J[n_e]) \quad (4.14)$$

definiert ist. Das Dichtefunktional der Austausch-Korrelationswechselwirkung  $E_{xc}[n_e]$  enthält somit die Korrekturen zu  $J[n_e]$  (nicht klassische Austauschbeiträge) und alle Wechselwirkungskorrekturen (Vielteilchen-Effekte bzw. Korrelationswechselwirkung) zu  $T_{nw}[n_e]$ .

Das in Gleichung (4.6) eingeführte effektive Potential  $V_{eff}(\mathbf{r})$  kann mit der Definition der Austausch-Korrelationsenergie  $E_{xc}[n_e]$  in Gleichung 4.14 als

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[n_e]}{\delta n_e} + \frac{\delta E_{xc}[n_e]}{\delta n_e} \quad (4.15)$$

$$= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4.16)$$

geschrieben werden und wird in dieser Form als Kohn-Sham-Potential bezeichnet. Es ist anzumerken, dass alle hier verwendeten Potentiale lokal sind, wobei das Hartree-Potential  $V_H$  durch

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.17)$$

gegeben ist, während das Austausch-Korrelationspotential

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (4.18)$$

über das Dichtefunktional der Austausch-Korrelationsenergie  $E_{xc}$  gewonnen werden kann.

Bis hierhin wurde das Dichtefunktional des kinetischen Beitrags des wechselwirkungsfreien Referenzsystems  $T_{nw}$  zwar definiert, aber noch nicht aufgezeigt, wie es gewonnen werden kann. Auch hier führt ein Minimierungsansatz über die Einteilchen-Gesamtwellenfunktionen  $\Phi$  zur Lösung:

$$T_{nw}(\mathbf{r}) = \min_{\Phi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \Phi | T | \Phi \rangle \quad (4.19)$$

$$= \min_{\{\phi_i\} \rightarrow n(\mathbf{r})} \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle, \quad (4.20)$$

wobei die Minimierung für  $T = 0$  K über die N energetisch am niedrigsten liegenden Kohn-Sham-Orbitale  $\phi_i$  stattfindet. Weil hier aber nur noch über die Einteilchen-Gesamtwellenfunktionen und nicht wie in Gleichung (3.23) über die Vielteilchen-Gesamtwellenfunktionen minimiert wird, reduziert sich der Aufwand erheblich. Somit ist eine Berechnung der Grundzustandsenergie über die Minimierung des Dichtefunktional der totalen Energie möglich:

$$E_0 = \min_{n(\mathbf{r}) \rightarrow N} E[n_e] \quad (4.21)$$

$$= \min_{n_e(\mathbf{r}) \rightarrow N} \left\{ T_{nw}(\mathbf{r}) + U[n_e] + E_{xc}[n_e] + \int V(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (4.22)$$

$$= \min_{n_e(\mathbf{r}) \rightarrow N} \left\{ \min_{\Phi \rightarrow n_e(\mathbf{r})} \left\langle \Phi | T | \Phi \right\rangle + U[n_e] + E_{xc}[n_e] + \int V(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}. \quad (4.23)$$

Die jeweiligen Dichten  $n_e(\mathbf{r})$ , die in die Dichtefunktionale einfließen, sind im wechselwirkungsfreien Referenzsystem als Betragsquadrate der Einteilchen-Wellenfunktion

$$n_e(\mathbf{r}) = |\Phi(\mathbf{r})|^2. \quad (4.24)$$

definiert. Somit kann Gleichung 4.23 über die Einteilchen-Wellenfunktion auch als

$$E_0 = \min_{\Phi \rightarrow N} \left\{ T_{nw}[\Phi] + U[\Phi] + E_{xc}[\Phi] + \int V(\mathbf{r}) n_e(\Phi, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (4.25)$$

und über die Kohn-Sham-Orbitale als

$$E_0 = \min_{\phi_i \rightarrow N} \left\{ T_{nw}[\{\phi_i\}] + U[n_e(\{\phi_i\})] + E_{xc}[n_e(\{\phi_i\})] + \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (4.26)$$

geschrieben werden.

Durch das Einsetzen des in Gleichung 4.16 definierten Kohn-Sham-Potentials in die Energie-Eigenwert-Gleichung 4.7 erhalten die Kohn-Sham-Gleichungen folgende Form:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (4.27)$$

Da der Kohn-Sham-Hamilton-Operator orbital- und somit auch dichteabhängig ist, sind die Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent, so dass sich ein iterativer Lösungsweg anbietet. Startend mit einer Testladungseingangsdichte ergibt sich ein Kohn-Sham-Potential, mit dem dann die Kohn-Sham-Gleichungen gelöst werden. Mit den so ermittelten Kohn-Sham-Orbitalen wird eine neue Elektronenausgangsdichte gebildet, welche wiederum als neue Startdichte dient. Dieses Iterationsschema wird solange wiederholt, bis sich ein konvergentes Ergebnis einstellt, was genau dann der Fall ist, wenn sich Eingangs- und Ausgangsladungsdichte bis auf eine vorher festgelegte Differenz gleichen. Wenn auf diesem Wege die Grundzustandsdichte gefunden wurde, dann ist auch die Energie über

$$E[n_e] = - \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \frac{1}{2} \int \frac{n_e(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n_e] + \int V(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.28)$$

mit

$$- \sum_{i=1}^N \epsilon_i = - \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.29)$$

festgelegt.

Bis hierhin ist der Kohn-Sham-Formalismus für das verwendete Kohn-Sham-Potential exakt. Da für den Austausch-Korrelationsanteil im Kohn-Sham-Potential kein analytisch exakter Ausdruck existiert, muss dieser auch weiterhin genähert werden, so dass die Approximation des Austausch-Korrelationsbeitrages als Problem bestehen bleibt.

#### 4.4 Die Aufspaltung des Austausch-Korrelationsbeitrages

Da die analytisch exakte Form des Austausch-Korrelationsbeitrages nicht bekannt ist, muss sie genähert werden, was im Allgemeinen mit einer Aufspaltung in separate Austausch- ( $E_x[n_e]$ ) und Korrelationsbeiträge ( $E_c[n_e]$ ) beginnt:

$$E_{xc}[n_e] = E_x[n_e] + E_c[n_e] . \quad (4.30)$$

Im Rahmen der DFT ist der Austauschbeitrag als

$$E_x^{DFT} \equiv E_x[n_e] := \langle \Phi[n_e] U_{ee} \Phi[n_e] \rangle - J[n_e] \quad (4.31)$$

definiert [15]. Somit verbleibt der Korrelationsanteil, der nach Gleichung (4.14) und Gleichung (4.31) folgende Form annimmt:

$$E_c^{DFT} \equiv E_c[n_e] := (T[n_e] - T_{nw}[n_e]) . \quad (4.32)$$

Der Vorteil der Separation von Austausch- und Korrelationsanteilen besteht darin, dass die einzelnen Beiträge getrennt voneinander approximiert werden können. Die dazugehörigen Potentiale

$$V_c(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_c[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (4.33)$$

und

$$V_x(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (4.34)$$

ergeben sich aus Gleichung (4.18) analog zu Gleichung (4.30).

### 4.5 Näherungen für den Austausch-Korrelationsbeitrag

In diesem Abschnitt werden verschiedene Näherungen für den Austausch-Korrelationsbeitrag betrachtet. Dazu werden verschiedene häufig verwendete Funktionale näher erläutert, wobei allerdings nur die Funktionale in PBE- und PW91-Parametrisierung zur Erstellung der Ergebnisse dieser Arbeit eingesetzt wurden, während es sich bei den übrigen hier beschriebene Funktionalen (LDA, PW86, B88) um die historischen Vorgänger der verwendete Funktionale handelt.

Es wird deutlich, dass von der konkreten Näherung für den Austausch-Korrelationsbeitrag  $E_{xc}$  die Qualität der Ergebnisse abhängt. Um eine gewisse Genauigkeit der Resultate zu gewährleisten, existieren eine Reihe von Eigenschaften, die von den  $E_{xc}$ -Näherungen erfüllt sein sollten. In Tabelle 4.5 sind die wichtigsten Eigenschaften kurz dargestellt, wobei Details dazu in [15, 13, 16, 18, 19] nachgelesen werden können.

1. $E_x < 0$	negatives Austauschloch
2. $E_c < 0$	negatives Korrelationsloch
3. $\int n_{ex}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = -1$	Austausch-Summenregel
4. $\int n_{ec}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = 0$	Korrelation-Summenregel
5. $E_x > E_{xc}^{approx} > E_{xc}^{real}$	Lieb-Oxford-Relation
6. $E_x[n_{e\gamma}] = \gamma E_x[n_e]$	Skalenverhalten des Austauschlochs
7. $E_c[n_{e\gamma}] = \gamma^2 E^{1/\gamma}[n_e]$	Skalenverhalten des Korrelationslochs
8. $E_x[n_{e\uparrow}, n_{e\downarrow}] = \frac{1}{2}E_x[n_{e\uparrow}] + \frac{1}{2}E_x[n_{e\downarrow}]$	Spinskalierung

Die einfachste Näherung des Austausch-Korrelationsbeitrages stammt von Kohn und Sham [17] und bezieht sich auf Systeme mit einer nur sehr schwach oder gar nicht veränderlicher Elektronendichte, die im Rahmen des sogenannten homogenen Elektronengases beschrieben werden können.

#### 4.5.1 Lokale-Dichte-Näherung (LDA)

Die Lokale-Dichte-Näherung (LDA) bezieht sich auf das Modellsystem des homogenen Elektronengases. Unter der Annahme, dass  $E_{xc}$  am Ort  $\mathbf{r}$  nur von der Dichte  $n_e(\mathbf{r})$  abhängt, gilt:

$$E_{xc}[n_e] \approx E_{xc}^{LDA}[n_e] = \int n_e(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r})) d\mathbf{r} . \quad (4.35)$$

Hierbei ist  $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}$  die Austauschkorrelationsenergie des homogenen Elektronengases pro Elektron [17]. Eine Aufspaltung der Beiträge ist ähnlich wie in Gleichung (4.30) möglich:

$$\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r})) = \epsilon_x^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r})) . \quad (4.36)$$

Daraus folgt für die Austauschkorrelationsenergie in lokalen Dichte-Näherung

$$E_{xc}^{LDA}[n_e] = \int n_e(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \int n_e(\mathbf{r}) \epsilon_c^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r})) d\mathbf{r} . \quad (4.37)$$

Die Austauschenergie für das homogene Elektronengas in Hartree-Fock-Näherung ist bekannt [20, 16, 13]

$$\epsilon_x^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r})) = \frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3 n_e(\mathbf{r})}{\pi}} . \quad (4.38)$$

Für die Korrelationsenergie existieren mehrere Parametrisierungen und Näherungsformeln [21, 22, 23, 24], die in der Anwendung allerdings zu vergleichbaren Resultaten führen. Als Beispiel soll hier die Parametrisierung von Perdew und Zunger [21] aus dem Jahr 1981 angegeben werden, die auf Quanten Monte Carlo Rechnungen von Ceperley und Alder [25] zurückgehen:

$$\epsilon_{c(PZ81)}^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r})) = \begin{cases} \gamma / (1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s) & \text{für } r_s \leq 1 \\ A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s & \text{für } r_s > 1 . \end{cases} \quad (4.39)$$

Der hier verwendete dimensionslose Dichteparameter ist als  $r_s := r_0/a_B$  definiert, wobei  $r_0$  der Wigner-Seitz-Radius  $r_0 = \sqrt[3]{4/(3\pi n)}$  und  $a_B$  der Bohrsche Radius ist. Die Parameter sind mit  $\gamma = -0.1423$ ,  $\beta_1 = 1.0529$ ,  $\beta_2 = 0.3334$ ,  $A = 0.0311$ ,  $B = -0.048$ ,  $C = 0.0020$ ,  $D = -0.0116$  gegeben.

Desweiteren ist die Berechnung des Austauschkorrelationspotentials über die Funktionalableitung möglich [16]:

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r})) + n_e(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}^{LDA}(n_e)}{\delta n_e(\mathbf{r})} . \quad (4.40)$$

In realen Systemen sollte das Bild vom homogenen Elektronengas, das der LDA zu Grunde liegt, bis auf einige einfache nahezu ideale Metalle keine adequate Näherung darstellen. So haben Kohn und Sham den Ausdruck  $E_{xc}^{LDA}[n_e]$  stets als nullte Näherung des Austausch-Korrelationsbeitrages verstanden [17]. Eine Verbesserung der LDA-Näherung unter Berücksichtigung weiterer signifikanter physikalischer Größen ist notwendig. Das Nächstliegende ist die Erweiterung der LDA um den Gradienten der Elektronendichte.

### 4.5.2 Erweiterungen der LDA - Generalisierte-Gradienten-Näherung (GGA)

Die einfachste Art einer Gradientenkorrektur zur LDA besteht in der GEA (engl. Gradient Expansion Approximation), bei der die Elektronendichte  $n_e$  im Sinne einer Taylor-Entwicklung um den Gradienten der Elektronendichte erweitert wird:

$$E_{xc}^{GEA}[n_e] = E_{xc}^{LDA}[n_e] \int \Omega_{xc}[n_e] \frac{|\nabla n_e(\mathbf{r})|^2}{n_e(\mathbf{r})^{\frac{3}{4}}} d\mathbf{r} . \quad (4.41)$$

In dieser Form können einige Bedingungen aus Tabelle 4.5 nicht mehr vollständig erfüllt werden. In [26] wurde beispielsweise gezeigt, dass das Austauschloch (Eigenschaft 1 in Tabelle 4.5) nicht mehr unbedingt negativ ist. Dieses führt zu einer signifikanten Verschlechterung in den Resultaten. Um trotzdem Dichtegradienten benutzen zu können, wurden die generalisierten Gradientenkorrekturen im Rahmen der GGA (engl. Generalized Gradient Approximation) eingeführt:

$$E_{xc}^{GGA}[n_e] = \int n_e(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n_e, \nabla n_e) d\mathbf{r} . \quad (4.42)$$

In dieser Form ist die Energie nicht mehr nur ein Funktional der Dichte sondern auch ein Funktional des Dichtegradienten. Die Konstruktion des GGA-Funktional erfolgt auf einem semiempirischen Weg durch Anpassung der Parameter an Experimente, bekannte Grenzfälle und ab-initio Rechnungen, siehe [13]. Eine Anforderung an die GGA-Funktionale ist das Einhalten möglichst vieler Eigenschaften aus Tabelle 4.5. Desweiteren sollte die Forderung

$$\epsilon_{xc}(n_e, \nabla n_e = 0) = \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n_e) \quad (4.43)$$

erfüllt sein. Der hierbei verwendete Term  $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}$  entspricht der Definition in Gleichung 4.35 in LDA. Auch in GGA-Funktionalen ist eine Aufspaltung in Austausch- und Korrelationsanteil üblich. Das Dichtefunktional der Austauschenergie  $E_x^{GGA}[n_e]$  hat für die meisten Parametrisierungen der GGA-Funktionale die folgende Gestalt:

$$E_x^{GGA}[n_e] = \int n_e(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{hom}}(n_e) F(s) d\mathbf{r} . \quad (4.44)$$

Hierbei wurde der *enhancement*-Faktor  $F(s)$  eingeführt, für den verschiedene Parametrisierungen existieren und der dimensionslose Dichteparameter

$$s = \frac{|\nabla n_e(\mathbf{r})|}{2k_f n_e(\mathbf{r})} \quad (4.45)$$

mit dem Fermi-Wellenvektor

$$k_f(\mathbf{r}) = \sqrt[3]{3\pi^2 n_e(\mathbf{r})} \quad (4.46)$$

verwendet. Um die Unterschiede der einzelnen GGA-Funktionale zu verdeutlichen, sollen hier einige *enhancement*-Faktoren tabellarisch dargestellt werden.



- Perdew und Wang entwickelten 1986 das GGA-Funktional PW86 [27], welches aus Anpassungen an Rechnungen zu neutralen Atomen gewonnen wurde. Für  $s \rightarrow 0$  wird nicht der korrekte LDA-Limes, siehe Gleichung 4.43 erreicht. Der *enhancement*-Faktor ist mit vier Parametern  $a = 0.0864$ ,  $b = 14$ ,  $c = 0.2$ ,  $m = \frac{1}{15}$

$$F^{PW86}(s) = \left(1 + \frac{as^2}{m} + bs^4 + cs^6\right)^m \quad (4.47)$$

angegeben.

- Das 1988 entwickelte Funktional von Becke B88 [28] wurde gewonnen durch das Anpassen an Austauschenergien von Edelgasatomen. Es werden aber nur die Eigenschaften (1.) und (6.) aus Tabelle 4.5 reproduziert. Im B88-Funktional ist der *enhancement*-Faktor

$$F^{B88}(s) = 1 - \frac{\beta\alpha^2}{2^{\frac{1}{3}}A} \frac{s^2}{1 + 6\beta\alpha s \sinh^{-1}(\alpha s)} \quad (4.48)$$

von nur drei Parametern  $A = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$ ,  $\beta = 0.0042$ ,  $\alpha = 2(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}$  abhängig.

- Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse für Rb und Cs [5] wurden mit dem PW91-Funktional [29] von Perdew und Wang gewonnen. In [29] wurde der *enhancement*-Faktor  $F^{B88}(s)$  so verändert, dass zusätzlich noch die Lieb-Oxford-Beziehung, Eigenschaft (5.) aus Tabelle 4.5, erfüllt ist.

$$F^{PW91}(s) = \frac{1 + a_1 s \sinh^{-1}(a_2 s) + (a_3 - a_4 e^{-100s^2}) s^2}{(1 + a_1 s \sinh^{-1}(a_2 s) + a_5 s^4)} . \quad (4.49)$$

Die verwendeten Parameter sind aus [29] mit  $a_1 = 0.19645$ ,  $a_2 = 7.7956$ ,  $a_3 = 0.2743$ ,  $a_4 = 0.1508$  und  $a_5 = 0.004$  gegeben.

- Das PBE-Funktional, welches für den überwiegenden Teil der hier vorgestellten Ergebnisse verwendet wurde und von Perdew, Burke und Ernzerhof 1996 entwickelt wurde [30], orientiert sich an den Vorteilen des  $F^{PW91}(s)$  PW91-Funktionals, hat allerdings eine einfachere Form

$$F^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{\left(1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}\right)} \quad (4.50)$$

mit nur zwei Parametern  $\kappa = 0.804$ ,  $\mu = 0.2195$  und reproduziert zusätzlich noch den für Metalle wichtigen Linear-Response-Grenzfall, siehe [30].

- Zhang und Yang versuchten 1998 das PBE-Funktional durch eine andere Wahl der in [30] eingeführter Parameterwerte so zu verändern, dass für verschieden Moleküle genauere Dissoziationsenergien berechnet werden konnten [31]. Das ZY98-Funktional ist also im Wesentlichen das PBE-Funktional mit dem Unterschied, dass der Parameter  $\kappa = 1.245$  benutzt wurde.

Alein an den *enhancement*-Faktoren der vorgestellten Funktionale ist zu erkennen, wie wichtig ein ausgiebiges Testen und Überprüfen der Funktionale ist. Dennoch hat sich für diese Klasse von Funktionalen die Parametrisierung von PBE durchgesetzt. Der überwiegende Teil der veröffentlichten GGA-Resultate wurde in der PBE-Parametrisierung berechnet, was unter anderem auch daran zu erkennen ist, dass der Originalartikel [30] über 4000 mal zitiert wurde.

Neben den *enhancement*-Faktoren, die im Prinzip die Austauschwechselwirkung festlegen, existieren für die Korrelationsbeiträge ebenfalls eine ganze Reihe von Näherungen. Hier werden allerdings nur die für die hier vorgestellte Arbeit wichtigsten Parametrisierung in PW91- und PBE-Näherung gezeigt. Der Korrelationsanteil in PBE-Parametrisierung ist wie folgt aus [30] gegeben:

$$E_c^{GGA}[n_e \uparrow, n_e \downarrow] = \int n_e (\epsilon_c^{\text{hom}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)) d\mathbf{r} . \quad (4.51)$$

mit den Parametern

$$H(r_s, \zeta, t) = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (4.52)$$

und

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ \frac{-\epsilon_c^{\text{hom}}}{\gamma \phi^3 \frac{e^2}{a_0}} \right\} - 1 \right]^{-1} . \quad (4.53)$$

Die verwendeten Abkürzungen sind als

$$r_s := \sqrt[3]{\frac{4}{3\pi n}} , \quad (4.54)$$

$$k_f := \sqrt[3]{3\pi^2 n} , \quad (4.55)$$

$$k_s := \sqrt{\frac{4k_f}{\pi a_0}} , \quad (4.56)$$

$$a_0 := \frac{\hbar^2}{m_e^2} , \quad (4.57)$$

$$\zeta := \frac{n \uparrow - n \downarrow}{n} , \quad (4.58)$$

$$\phi(\zeta) := \frac{(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}}{2} , \quad (4.59)$$

$$t := \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n} \quad (4.60)$$

definiert.

Die Wahl des Austausch-Korrelationsfunktional stellt immer einen Kompromiss dar. Allein die Tatsache, dass das Funktional aus rechentechnischen Gründen lokal sein sollte, ist mit großen Einschränkungen in Bezug auf Genauigkeit und Allgemeingültigkeit verbunden. So wird beispielsweise beim HSE-Funktional versucht, den Austausch so aufzuspalten, dass für kleine Abstände die Hartree-Fock-Näherung und für größere Abstände die PBE-Näherung benutzt wird [32]. Bei der für die hier vorgestellte Arbeit verwendeten Version des Programmpakets VASP, welches später ausführlich dargestellt wird, haben sich Funktionale mit den Parametrisierungen LDA, PW91 und PBE durchgesetzt. So konnten insbesondere bei der Verwendung von PAW-Pseudopotentialen, welche ebenfalls später noch detailliert vorgestellt werden, in PBE-Parametrisierung erstaunlich genaue Ergebnisse berechnet werden. Dennoch ist die Entwicklung von verbesserten Funktionalen längst noch nicht abgeschlossen [13]. Als Beispiele für Funktionale, welche die Genauigkeit des PBE-Funktional übertreffen sollen, sind hier zu nennen AM05 [33], HSE06 [32] und PBE0 [34]. Es zeigt sich aber, dass signifikante Verbesserungen in Bezug auf die Genauigkeit der Funktionale zu Lasten der Rechenzeit gehen, insbesondere dann, wenn mehrere Eigenschaften gleichzeitig verbessert werden sollen.

Am Beispiel des in dieser Arbeit am häufigsten verwendeten PBE-GGA-Funktional soll der Konflikt bei der Wahl des Funktional verdeutlicht werden. Perdew, Wang und Ernzerhof entwickelten das PW91-Funktional [29] so weiter, dass es eine einfachere Form erhält und der Linear-Response-Grenzfall erfüllt wird, was insbesondere bei Metallen eine Verbesserung darstellt [30]. In Bezug auf die Dissoziationsenergien zeigte sich, dass die PBE-Parametrisierung vergleichbare, aber geringfügig schlechtere Ergebnisse in Vergleich mit experimentellen Resultaten liefert, als das PW91-Funktional [31]. Daraufhin führten Zhang und Yang andere Werte für einen Parameter des PBE-Funktional ein, welche die Dissoziationsenergien des PBE-Funktional verbesserten [31]. Bei einer Nachuntersuchung von Perdew, Becke und Ernzerhof zeigte sich aber, dass mit der Verbesserung der Dissoziationsenergien in PBE-ZY98 die Berechnung von anderen wichtigen physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Dimerabstand, verschlechtert wurden [35]. Man sieht schon allein an diesem Beispiel, dass es zur Zeit noch nicht möglich ist, alle physikalisch relevanten Eigenschaften eines Vielteilchen-Systems mit nur einem Funktional in ausreichender Genauigkeit und Effizienz (geringer Rechenaufwand) zu berechnen. So müssen die DFT-Ergebnisse immer wieder mit Experimenten verglichen werden, um sicherzustellen, dass die verwendeten Funktionale für das gewählte System überhaupt adäquate Näherungen darstellen.

## 4.6 Mermins Näherung für endliche Temperaturen

Mermin hat 1965 den Einfluss von partiellen Besetzungen auf das KS-Funktional untersucht [36], siehe auch Abschnitt 6.3. Die Näherung gewinnt an physikalischer Bedeutung, falls die Temperatur des Systems in die Nähe typischer Anregungsener-

gien kommt. Des Weiteren gilt, dass bei finiten Temperaturen eine Minimierung der totalen Energie nicht mehr ausreicht, um den Grundzustand des Systems zu bestimmen. Es muss vielmehr über eine generalisierte freie Energie minimiert werden, welche wiederum die korrekte Entropie der Elektronensystems enthält:

$$\mathcal{F} = E - \sigma \mathcal{S} . \quad (4.61)$$

Nach Collins *et al.* [37] und Kresse [38] kann die Entropie des Elektronensystems

$$\mathcal{S}(f) \approx -[f \ln f + (1 - f) \ln(1 - f)] \quad (4.62)$$

mit der Fermi-Verteilung

$$f\left(\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}\right) + 1} \quad (4.63)$$

approximiert werden, wobei die Parameter  $\mu$  mit der Fermi-Energie ( $\mu = E_F|_{T=0K}$ ) und  $\sigma$  mit der Temperatur ( $\sigma = k_B T$ ) identifiziert werden können.

## 4.7 Zusammenfassung von Kapitel 4

In diesem Kapitel wurde der Kohn-Sham-Formalismus vorgestellt, welcher in den Rechnungen dieser Arbeit benutzt wird. Es wurde das quantenmechanische aber wechselwirkungsfreie Referenzsystem eingeführt, wobei die Austausch- und Korrelationsbeiträge parametrisiert werden. Von den vorgestellten Parametrisierungen der Austausch- und Korrelationsbeiträge wurden zur Erstellung der Ergebnisse dieser Arbeit die LDA-, PW91- und PBE-Funktionale verwendet.

## 5. NORMERHALTENDE PSEUDOPOTENTIALE (NCP-POTENTIALE)

Ein Großteil der Veröffentlichungen, die auf DFT-Rechnungen zurückzuführen sind, basieren auf der Verwendung von so genannten Pseudopotentialen im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus. Auch die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse gehen auf die Verwendung von Pseudopotentialen zurück, so dass in diesem Kapitel die ursprünglichen normerhaltenden Pseudopotentiale (*norm conserving pseudopotentials* NCP-Potentiale) eingeführt werden. Das elementare Ziel bei der Verwendung von Pseudopotentialen ist eine Reduzierung des Rechenaufwandes durch eine unterschiedliche Behandlung von kernnahen und interatomaren Bereichen. So kann beispielsweise im Festkörper zwischen zwei Regionen unterschieden werden, die sich in ihren Eigenschaften bezüglich der Form der Wellenfunktion signifikant unterscheiden. Einerseits weisen die Wellenfunktionen zwischen den Ionen im interatomaren Bereich einen relativ glatten Verlauf auf. Andererseits können die Wellenfunktionen in direkter Kernnähe starke Oszillationen und Knoten aufzeigen, da hier die Kern- und Valenzwellenfunktionen überlagern, aber trotzdem orthonormal zueinander sein müssen.

Die Eigenschaften dieser physikalisch höchst unterschiedlichen Bereiche kann man sich einerseits durch eine geschickte Wahl der Basissätze zu Nutze machen. Andererseits existiert die Möglichkeit, recht einfache Ebene-Wellen-Basissätze zu verwenden, wobei dann allerdings die bereits erwähnten Pseudopotentiale verwendet werden können, um die Oszillationen der Wellenfunktionen, in dem für die meisten Anwendungen uninteressanten Bereich in Kernnähe, zu glätten. Das Ersetzen der äußeren Elektronen durch Pseudo-Elektronen wird als Pseudoisierung bezeichnet. Im Idealfall kann durch die Modifizierung des Coulomb-Potentials im Rahmen des Pseudopotential-Formalismus die Anzahl der notwendigen Basissatzfunktionen enorm verringert werden, ohne die Qualität der zu berechnenden physikalischen Größen zu mindern.

Da Pseudopotentiale insbesondere dann verwendet werden, wenn der Basissatz aus ebenen Wellen besteht, ist der Ausgangspunkt bei der Generierung von Pseudopotentialen die korrekte Darstellung des äußeren Anteils der Wellenfunktion eines isolierten Atoms oder Ions, z.B. ein Rubidiumatom, mit eben diesem Pseudopotential. Anschließend wird geprüft, ob das Pseudopotential auch noch genügend genaue Ergebnisse liefert, wenn das Atom nicht mehr isoliert ist, wie z.B. in Molekülen oder Festkörpern. Die Details zu diesem Verfahren sollen in diesem Kapitel erläutert werden, wobei auch weiterhin die vorgestellten Formeln in atomaren Einheiten, siehe

Gleichung (3.3), geschrieben sind.

### 5.1 Die frozen core Approximation

Wegen der Pseudoisierung der äußeren Elektronen ist ein Ersetzen des ionischen *all electron* Coulomb-Potentials durch ein schwächeres Gesamtpotential notwendig. Für schwere Elemente wird zusätzlich noch die *frozen core* Approximation verwendet um den Rechenaufwand zu reduzieren. D.h. der Einfluss der Rumpfelektronen für meist sphärische Referenzkonfigurationen wird einmal berechnet und dann als konstante Korrektur im P-Potential der Außenelektronen mitgeführt.

### 5.2 Sphärische Schrödinger-Gleichung

Zur Konstruktion der Pseudo-Atome werden zunächst neutrale isolierte Atome mit allen Elektronen AE (*all electron*) im Rahmen einer LDA- oder GGA-Rechnung bestimmt, welche somit als Referenzkonfiguration dient. Danach werden die aktiven Elektronen, meist die Valenzelektronen, welche nicht dem *frozen core* zugerechnet werden, von der AE-Referenzkonfiguration abgezogen. Dieser Vorgang wird als *unscreening* bezeichnet. Zum Schluss erhält man ein Pseudopotential, welches die Eigenschaften der interatomaren Wellenfunktion korrekt beschreibt. Das isolierte Atom kann am sinnvollsten mit Hilfe der sphärischen stationären Schrödingergleichung beschrieben werden, wobei der Operator der kinetischen Energie

$$T_l = \frac{1}{2} \left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \quad (5.1)$$

mit der Drehimpulsquantenzahl  $l$  als Summe aus dem winkelabhängigen Anteil und dem Radialteil geschrieben wird [38]. Des Weiteren gilt  $r = |\mathbf{r}|$ . Aus der sphärischen Schrödinger-Gleichung

$$(T_l + V(r)) \phi(r) = \epsilon \phi(r) \quad (5.2)$$

ergibt sich die sphärische Wellenfunktion  $\phi(r)$ , welche die Normierungsbedingung

$$\int |\phi(r)|^2 dr = 1 \quad (5.3)$$

erfüllt. Der winkelabhängige Anteil in Gleichung (5.2) hat unter Benutzung der sphärischen Besselfunktionen  $j_l(r)$  folgende Form:

$$T_l(j_l(qr)r) = \frac{1}{2}q^2 j_l(qr)r . \quad (5.4)$$

Die Wellenfunktionen

$$\phi(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \bar{\phi}(q) j_l(qr) q r dr \quad (5.5)$$

und

$$\bar{\phi}(q) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \phi(r) j_l(qr) q r dr \quad (5.6)$$

lassen sich mit einem vollständigen Satz von Bessel-Funktionen  $j_l(r)$  darstellen. Da die Bessel-Funktion  $j_l(r)$  der Orthonormierungsbedingung

$$qq' \frac{2}{\pi} \int_0^\infty j_l(qr) j_l(q'r) r^2 dr = \delta(q - q') \quad (5.7)$$

genügen, lässt sich zeigen, dass die Wellenfunktionen  $\phi(r)$  und  $\bar{\phi}(q)$  ebenfalls die Normierungsbedingung

$$1 = \int_0^\infty |\phi(r)|^2 dr = \int_0^\infty |\bar{\phi}(q)|^2 dq \quad (5.8)$$

erfüllen. Für den Erwartungswert der kinetischen Energie gilt:

$$\langle \phi | T | \phi \rangle = \int_0^\infty \phi^*(r) T_l \phi(r) dr = \frac{1}{2} \int_0^\infty |\bar{\phi}(q)|^2 q^2 dq . \quad (5.9)$$

### 5.3 Das Konzept der normerhaltenden Pseudopotentiale

Es ist unerlässlich, dass konsequent mit ein und demselben Funktional gerechnet wird, d.h. ein Pseudopotential, das beispielsweise in LDA-Näherung erstellt wurde, darf auch nur für LDA-Rechnungen benutzt werden. Diese Forderung ist für die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse sichergestellt, da das Programmpaket VASP die Kompatibilität zwischen dem Pseudopotential und dem gewählten Funktional überprüft und bei Nichtgewährleistung eine Warnung ausgibt. Das prinzipielle Verfahren soll im Folgenden am Beispiel der LDA-Approximation erklärt werden.

Der AE-LDA-Grundzustand für die sphärische Referenzkonfiguration des isolierten Atoms wird berechnet, so dass man unter Benutzung des selbstkonsistenten AE-Potentials  $V^{AE}$ , die Valenzwellenfunktion  $\phi_l^{AE}$  und die entsprechenden Eigenenergien  $\epsilon_l^{AE}$  erhält. Das AE-Potential  $V^{AE}$  ist nur eine andere Bezeichnung für das Kohn-Sahm-Potential des Referenzsystems ohne *frozen core* Approximation und Pseudoisierung.

Für die Qualität der Pseudo-Wellenfunktion (P-WF) ist die Genauigkeit der logarithmischen Ableitung der Wellenfunktion nach dem Ort von zentraler Bedeutung, weil so die Streueigenschaften des Atoms bzw. Pseudoatoms festgelegt sind [18]. Für die AE-Wellenfunktion (AE-WF) ist die logarithmische Ableitung als

$$x_{l\epsilon}^{AE}(r) = \frac{d\phi_{l\epsilon}^{AE}(r)}{dr} \phi_{l\epsilon}^{AE}(r) = \frac{d}{dr} \ln \phi_{l\epsilon}^{AE}(r) \quad (5.10)$$

definiert, wobei  $\phi_{l\epsilon}^{AE}(r)$  die Lösung vom radialen Teil der Schrödinger-Gleichung für einen bestimmten Energieeigenwert  $\epsilon_l^{AE}$  und der Drehimpulsquantenzahl  $l$  ist:

$$(T + V^{AE} - \epsilon_l^{AE}) |\phi_{l\epsilon}^{AE}(r)\rangle = 0 . \quad (5.11)$$

Die Streueigenschaften des Pseudoatoms und somit  $x_{l\epsilon}^{AE}(r)$  spielen natürlich auch in anderen physikalischen Modellen wie LAPW [39, 40] und LMTO [39, 40] eine wesentliche Rolle.

Wie schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt, ist das Ziel der Pseudoisierung die Entfernung von Knoten und Oszillationen der AE-WF in Kernnähe. Im einfachsten Fall nimmt man eine Referenzenergie  $\epsilon_{Ref}$  und konstruiert ein Pseudopotential für  $r < R_{cut}$ , so dass

$$x_{l\epsilon}^{AE}(R_{cut}) = x_{l\epsilon}^{ps}(R_{cut}) \quad \text{und} \quad \dot{x}_{l\epsilon}^{AE}(R_{cut}) = \dot{x}_{l\epsilon}^{ps}(R_{cut}) . \quad (5.12)$$

Die Funktionen  $\dot{x}_{l\epsilon}^{AE}(R_{cut})$  und  $\dot{x}_{l\epsilon}^{ps}(R_{cut})$  stehen hier für die Ableitungen nach der Energie  $\epsilon$ . Desweiteren wird gefordert, dass

$$V^{ps}(r) = V^{AE}(r) \quad \text{für} \quad r > R_{cut} . \quad (5.13)$$

Im Gleichungssystem (5.12) stellt die Ableitung nach der Energie eine besondere Schwierigkeit dar. Deshalb ist es sinnvoll das Gleichungssystem (5.12) so umzuformen, dass nur noch Ableitungen nach dem Ort übrig bleiben.

Aus der Forderung der Normerhaltung folgt

$$\dot{x}_{l\epsilon}^{AE}(r) = \dot{x}_{l\epsilon}^{ps}(r) \quad \text{für} \quad r > R_{cut} . \quad (5.14)$$

Weiterhin gilt die Identität

$$\frac{d}{d\epsilon} \int_0^R \phi_{l\epsilon}^{AE}(r) (T_l + V^{AE} - \epsilon) \phi_{l\epsilon}^{AE}(r) dr = 0 , \quad (5.15)$$

die durch Differenzieren nach  $\epsilon$  die Darstellung

$$\int_0^R \left( \frac{1}{2} \left( \dot{\phi}_{l\epsilon}^{AE}(r) \frac{d^2}{dr^2} \phi_{l\epsilon}^{AE}(r) - \phi_{l\epsilon}^{AE}(r) \frac{d^2}{dr^2} \dot{\phi}_{l\epsilon}^{AE}(r) \right) - \dot{\phi}_{l\epsilon}^{AE}(r)^2 \right) dr = 0 \quad (5.16)$$

annimmt. Nach partieller Integration und Umformung erhält man:

$$\frac{1}{2} \left( \dot{\phi}_{l\epsilon}^{AE}(R) \frac{d\phi_{l\epsilon}^{AE}(R)}{dR} - \phi_{l\epsilon}^{AE}(R) \frac{d\dot{\phi}_{l\epsilon}^{AE}(R)}{dR} \right) = \int_0^R |\dot{\phi}_{l\epsilon}^{AE}(r)|^2 dr . \quad (5.17)$$

Danach lässt sich die linke Seite zu

$$-\frac{1}{2} \phi_{l\epsilon}^{AE}(R)^2 \dot{x}_{l\epsilon}^{AE}(R) = \int_0^R |\phi_{l\epsilon}^{AE}(r)|^2 dr \quad (5.18)$$

umformen.

Somit ist eine Vereinfachung von Gleichungssystem (5.12) möglich:

$$\phi_{l\epsilon}^{AE}(R_{cut}) = \phi_{l\epsilon}^{ps}(R_{cut}) , \quad (5.19)$$

$$\frac{d\phi_{l\epsilon}^{ps}(R_{cut})}{dR_{cut}} = \frac{d\phi_{l\epsilon}^{AE}(R_{cut})}{dR_{cut}} \quad \text{und} \quad (5.20)$$



$$\int_0^R \phi_{l\epsilon}^{AE}(r)^2 dr = \int_0^R \phi_{l\epsilon}^{ps}(r)^2 dr . \quad (5.21)$$

Dieses Gleichungssystem (5.20) besteht im Vergleich zu (5.12) zwar aus drei Gleichungen, ist aber wesentlich einfacher zu handhaben, da keine Ableitungen nach der Energie mehr vorkommen. Zur Pseudo-Wellenfunktion (P-WF) gelangt man demnach durch geschickte Parametrisierung für den kernnahen Bereich  $r < R_{cut}$ . Das Pseudopotential für jede Drehimpulsquantenzahl  $l$  ergibt sich aus der Inversion der Schrödingergleichung:

$$V_l^{ps}(r) = \frac{(\epsilon - T_l)\phi_{l\epsilon}^{ps}(r)}{\phi_{l\epsilon}^{ps}(r)} \quad \text{für} \quad r > R_{cut} . \quad (5.22)$$

Das Pseudopotential soll stetig sein, womit für die P-WF die Bedingung

$$\frac{d^2 \phi_{l\epsilon}^{ps}(R_{cut})}{dR_{cut}^2} = \frac{d^2 \phi_{l\epsilon}^{AE}(R_{cut})}{dR_{cut}^2} \quad (5.23)$$

erfüllt sein muss. Üblicherweise werden für die Referenzenergien die Enegieeigenwerte der gebundenen Zustände verwendet. Nach Hamann [41] ist dieses Schema jedoch nicht auf die gebundenen Zustände beschränkt.

## 5.4 BHS-Pseudopotential

Die ersten normerhaltenden P-Potentiale stammen von Bachelet, Schlüter und Chiang (BHSP-Potentiale) [42]. Diese BHSP-Potentiale sind für die meisten Elemente bekannt und tabelliert [43]. Nach Bachelet, Schlüter und Chiang erfolgt die Konstruktion der BHSP-Potentiale in drei Schritten.

- Konstruktion eines glatten Start-Potential, welches die Singularität von  $V^{AE}(r)$  am Ursprung entfernt, wobei  $R_{cl}$  bestimmt, über welchen Bereich  $V^{AE}(r)$  und das Pseudopotential übereinstimmen:

$$V^1(r) = V^{AE}(r) (1 - f^1(r/R_{cl})) . \quad (5.24)$$

- Danach wird  $V^1(r)$  so verändert, dass die knotenlose Eigenfunktion  $\phi^2(r)$  zu  $V^2(r)$  den korrekten Eigenwert  $\epsilon$  besitzt:

$$V^2(r) = V^1(r) + cf^2(r/R_{cl}) . \quad (5.25)$$

Die so ermittelte Wellenfunktion  $\phi^2(r)$  erfüllt die Bedingungen (5.19) und (5.20).

- Im letzten Schritt wird die knotenlose Pseudowellenfunktion so verändert, dass Bedingung (5.21) ebenfalls erfüllt ist:

$$\phi^3(r) = \phi^2(r) + \delta r^{l+1} f^3(r/R_{cl}) . \quad (5.26)$$

Letztendlich kann das BHS-Pseudopotential durch Inversion der Schrödingergleichung, siehe Gleichung (5.22), aus  $\phi^3(r)$  berechnet werden. Bachelet, Schlüter und Chiang wählten für ihre verwendeten Funktionen  $f^i(r/R_{cl})$  die Parametrisierung:

$$f^1(x) = f^2(x) = f^3(x) = e^{-x^\lambda} \quad \text{mit} \quad \lambda = 3.5 . \quad (5.27)$$

Weiterhin soll gelten, dass der Pseudopotentialabschneideradius  $R_{cl}$  kleiner als der Abschneideradius der P-WF  $R_{cut}$  sein muss. Somit stimmen P-WF und AE-WF erst ab ungefähr  $1.5R_{cl} = R_{cut}$  gut überein.

### 5.5 Vanderbilt-NCPP (Van-NCPP)

Vanderbilt publizierte 1985 die Idee, ein normerhaltendes Pseudopotential (Van-NCPP) [44] zu konstruieren, dessen Fourier-Transformierte

$$\begin{aligned} V^{ps}(\mathbf{q}) &= \int \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) V^{ps}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \Leftrightarrow V^{ps}(q) &= \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty r \sin(qr) V^{ps}(r) dr \end{aligned} \quad (5.28)$$

möglichst schnell gegen Null abfällt, wobei er sich am BHS-Pseudopotential orientierte. Die Methode, die Vanderbilt anwendete, besteht im wesentlichen aus den drei BHS-Schritten, welche leicht modifiziert wurden.

- Durch das Entfernen der Rumpfstruktur des AE-Potentials  $V^{AE}$  ist die Konstruktion eines glatten Startpotentials  $V^1$  möglich:

$$V^1(r) = \begin{cases} b_0 + b_2 r^2 + b_4 r^4 & r < 1.5R_{cl} \\ V^{AE}(r) & r > 1.5R_{cl} \end{cases} . \quad (5.29)$$

- Für die Funktionen  $f^2$  und  $f^3$  wird im Gegensatz zum BHS-Pseudopotential folgende Form gewählt:

$$f^2(x) = f^3(x) = 100^{-\frac{\sinh^2(x/1.5)}{\sinh^2(1)}} . \quad (5.30)$$

- Im dritten Schritt wird die Pseudofunktion  $\phi^2$  mit  $(1 + \delta f^3(r/R_{cl}))$  multipliziert:

$$\phi^3(r) = \phi^2(r)(1 + \delta f^3(r/R_{cl})) . \quad (5.31)$$

Die Van-NCPP sind weit verbreitet, da sie weder in der Berechnung noch in der Verwendung größere Schwierigkeiten bereiten.

## 5.6 Kleinman-Bylander Faktorisierung

Die bisher vorgestellten NCP-Potentiale sind nicht lokal, in dem Sinne, dass die Wirkung des P-Potentials  $V_l^{ps}$  von Drehimpulsquantenzahl  $l$  abhängig ist. Für dreimpulsabhängige nicht lokale P-Potentiale ist die nicht faktorisierte Form

$$\langle \mathbf{r}' | V | \mathbf{r} \rangle = V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{lm} Y_{lm}(\mathbf{r}') V_l(r) \delta(r - r') Y_{lm}^*(\mathbf{r}) \quad (5.32)$$

mit  $r = |\mathbf{r}|$ , welche auch als semilokale Form bezeichnet wird, weil das P-Potential zwar radial lokal, der winkelabhängige Teil aber nicht lokal ist, also von der jeweiligen Drehimpulsquantenzahl abhängt, siehe [42, 45, 46]. Das hier verwendete P-Potential  $V_l(r)$  ist das vorher definierte P-Potentiale (5.22) für die Drehimpulsquantenzahl  $l$ . Die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  in Gleichung (5.32) projizieren die Zustände einer bestimmten Drehimpulsquantenzahlen  $l$  und  $m$  heraus.

Die Reichweite des nicht lokalen P-Potentials kann eingeschränkt werden, indem ein lokaler Anteil herausgezogen wird und somit ein lokales P-Potential

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{loc}(r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_{lm} Y_{lm}(\mathbf{r}') V_l^{SL}(r) \delta(r - r') Y_{lm}^*(\mathbf{r}) \quad (5.33)$$

mit

$$V_l^{SL}(r) = V_l(r) - V_{loc}(r) \quad (5.34)$$

definiert werden kann. Das restliche nicht lokale P-Potential  $V_l^{SL}$  ist somit kurzreichweitig, da es nur für  $r < R_{cut}$  von Null verschieden ist. Innerhalb des Abschneideradius  $R_{cut}$  ist das lokale P-Potential  $V_{loc}(r)$  beliebig wählbar, wobei nach [38] jedoch meistens das d-Potential, also Potential zum d-Orbital, als lokales P-Potential gewählt wird.

Zur Berechnung eines nicht lokalen P-Potentials für große Superzellen ist es notwendig, das P-Potential in eine separable Form zu bringen, so dass das P-Potential in eine möglichst kleine Summe von diagonalen Operatoren

$$V = \sum_n |\xi_n\rangle f_n \langle \xi_n| \quad (5.35)$$

zerfällt. Aus dem semilokalen P-Potential (5.32) und den dazugehörigen Wellenfunktionen  $\langle \mathbf{r} | \phi_{lm}^{ps} \rangle = Y_{lm}(\mathbf{r}) \phi_l^{ps}(r)/r$  für die Referenzenergien  $\epsilon_l$  haben Kleinman und Bylander vollständig nicht lokale P-Potentiale

$$V^{KB} = \sum_{lm} \frac{|V^{SL} \phi_{lm}^{ps}\rangle \langle \phi_{lm}^{ps} V^{SL}|}{\langle \phi_{lm}^{ps} | V^{SL} | \phi_{lm}^{ps} \rangle} \quad (5.36)$$

konstruiert [45], wobei

$$\langle \mathbf{r} | V^{SL} \phi_{lm}^{ps} \rangle = \frac{V_l^{SL}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) \phi_l^{ps}(r)}{r} = \sum_{lm} \frac{|V^{SL} \phi_{lm}^{ps}\rangle \langle \phi_{lm}^{ps} V^{SL}|}{\langle \phi_{lm}^{ps} | V^{SL} | \phi_{lm}^{ps} \rangle} \quad (5.37)$$

ist und somit

$$V^{KB} |\phi_{lm}^{ps}\rangle = V^{SL} |\phi_{lm}^{ps}\rangle \quad (5.38)$$

gilt. Die Wirkung des KBP-Potentials  $V^{KB}$  auf die Referenzwellenfunktion ist also dieselbe wie die des ursprünglichen semilokalen P-Potentiale  $V^{SL}$ .

Die KBP-Potentiale sind durch ihre Nichtlokalität sehr effizient. Bei der Konstruktion und Verwendung von diesen KBP-Potentialen muss allerdings sehr sorgfältig überprüft werden, dass keine so genannten „Ghostzustände“ auftreten, siehe [47, 46].

### 5.7 Qualität der NCP-Potentiale

Drei Punkte sind zur Beurteilung der Qualität eines Pseudopotentials von Bedeutung:

- Genauigkeit
- Effizienz
- Transferabilität

Zur Genauigkeit stellt sich die Frage, in wiefern das Pseudopotential verschiedene physikalische Eigenschaften reproduziert. Die Effizienz des Pseudopotentials beschreibt im Grunde genommen, wie viele Basisfunktionen, bei VASP ebene Wellen, zur Beschreibung der P-WF notwendig sind. Dabei gilt allgemein, dass je glatter und flacher das P-Potential ist, desto weniger ebene Wellen sind zur Beschreibung der P-WF notwendig.

Nach Rappe et al. [48] kann man aus dem Verhalten der Pseudo-Wellenfunktion die Anzahl der ebenen Wellen ablesen. Es wurde im Abschnitt 5.2 bereits erwähnt, dass sich atomare Wellenfunktionen als Linearkombination von Besselfunktionen darstellen lassen. Entscheidend ist der Fehler in der Berechnung der Energie, der sich aus der jeweiligen Wahl des Cutoffradius ergibt. Bei einer Verwendung von ebenen Wellen bis zu einer Cutoffenergie in atomaren Einheiten von  $E_{cut} = \frac{1}{2}Q_{cut}^2$  ist der Energiefehler:

$$\Delta E(Q_{cut}) = \frac{1}{2} \int_{Q_{cut}}^{\infty} \phi^{ps}(q)^2 q^2 dq \quad (5.39)$$

das signifikante Maß. Hierbei ist  $\phi^{ps}$  die Bessel-Transformierte der atomaren Wellenfunktion, siehe Gleichung (5.5).

Die Qualität eines Pseudopotentials lässt sich dennoch nur sehr schwer abschätzen. Letztendlich müssen für präzise DFT-Rechnungen verschiedene Testrechnungen für das verwendete Pseudopotential im jeweiligen Dichte- und Temperaturbereich durchgeführt werden, um dessen Anwendbarkeit sicherstellen zu können [49]. Wie bereits im Unterabschnitt 4.5.2 erwähnt, hängt die Qualität der Ergebnisse aber auch sehr stark von der gewählten Näherung für den Austausch-Korrelationsbeitrages ab [50], welche dann auch in die Konstruktion des P-Potential mit einfließt. Um die Transferabilität zu gewährleisten, sollten die Streueigenschaften (5.10) des P-Potentials und des AE-Potentials über einen möglichst großen Energiebereich übereinstimmen.

## 5.8 Zusammenfassung von Kapitel 5

In diesem Kapitel wurde auf die ersten in DFT-Rechnungen mit einer Ebene-Wellen-Basis verwendeten Pseudopotentiale eingegangen. Diese NC-Pseudopotentiale wurden nicht für die Erstellung der Ergebnisse dieser Arbeit genutzt, aber deren Darstellung ist zum Verständnis der folgenden Pseudopotentiale erforderlich. Es wurde gezeigt, wie bei der Erstellung der Pseudopotentiale die relevanten physikalischen Eigenschaften des Systems erhalten bleiben, aber dennoch eine gute Anwendbarkeit der Pseudopotentiale erreicht werden kann. Dazu wurden mehrere Methoden zur Bestimmung von NC-Pseudopotentialen vorgestellt und gezeigt, nach welchen Kriterien diese Pseudopotentiale zu bewerten sind. Die in diesem Kapitel beschriebenen NCP-Potentiale (BHSP-Potentiale und VAN-NCP-Potentiale) können im Prinzip beliebig genau eingestellt werden, indem für die Abschneideradien  $r_{cut}$  und  $r_{cl}$  genügend niedrige Werte gewählt werden, wobei im Grenzfall  $r_{cut} = r_{cl} = 0$  das P-Potential gleich dem AE-Potential bzw. Coulomb-Potential ist. Durch das Absenken der Abschneideradien werden die Pseudopotentiale jedoch „härter“, d.h. zu deren Beschreibung wird eine größere Anzahl ebener Wellen benötigt, was wiederum den Rechenaufwand erhöht. Optimal wäre jedoch ein sehr genaues Pseudopotential mit hoher Effizienz. Einen Ausweg aus diesem Widerspruch zwischen Genauigkeit und Effizienz bieten die im nächsten Kapitel vorgestellten ultrasoften Pseudopotentiale.



## 6. ULTRASOFTE PSEUDOPOTENTIALIALE (USP-POTENTIALIALE)

Mit den NCP-Potentialen kann man für die meisten Elemente Festkörperrechnungen bei guter Genauigkeit und gleichzeitig relativ kleinen *cutoff*-Radien von 150 eV bis 250 eV durchführen [38]. Ausnahmen bilden hierbei auf Grund ihrer stark lokalisierten Orbitale der Valenzelektronen die Gruppe der Übergangsmetalle und die Elemente der ersten Periode (H, He), für deren Beschreibung *cutoff*-Energien von 450 eV bis 1000 eV notwendig sind [51]. Der Hauptgrund für die hohen *cutoff*-Energien ist die korrekte Wiedergabe der Ladungsverteilung der P-Wellenfunktion (Normerhaltung), wodurch die Erzeugung von weichen P-Potentialen mit niedrigen *cutoff*-Energien verhindert wird. Um dieses Problem zu lösen, formulierte Vanderbilt [52] ein neues P-Potentialkonzept zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Ionenrumpf und aktiven Elektronen, also meistens Valenzelektronen. Dieses neue Konzept zeichnet sich insbesondere durch zwei Punkte aus:

- Das faktorisierte P-Potential wird direkt berechnet, wodurch der Umweg über ein semilokales P-Potential, siehe Abschnitt 5.6, unnötig wird. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit der Einbeziehung mehrerer Referenzenergien für ein und dieselbe Quantenzahl, wodurch die Genauigkeit der logarithmischen Ableitung  $x_\epsilon$  und somit die Transferabilität des P-Potentials entscheidend verbessert wird. Blöchl [53] publizierte unabhängig von Vanderbilt im selben Jahr (1990) den gleichen Vorschlag, wobei sich die Vorgehensweisen im Detail jedoch unterscheiden.
- In Vanderbilts Konzept wird die Normerhaltung aufgegeben. Die dadurch verletzte Forderung der Ladungserhaltung wird durch die Einführung von *augmentation*-Ladungen erfüllt.

Somit wird die Beschreibung der Elektronen im lokalen Rumpfbereich von der im nicht lokalen interatomaren Bereich entkoppelt. Wie Kresse in [38] schreibt, ähnelt dieses Konzept dem OPW-Konzept (*orthogonalized plane waves*) [54, 55] und dem Phillip-Kleinman P-Potentialkonzept [56].

### 6.1 Berücksichtigung mehrerer Referenzenergien

Vanderbilt [52] und Blöchl [57] schlugen unabhängig voneinander vor, eine zweite Referenzenergie pro Quantenzustand bei der Konstruktion faktorisierter P-Potentiale zu berücksichtigen, um die Transferabilität der P-Potentiale zu erhöhen. Dazu wird

als erstes ein P-Potential direkt aus den normerhaltenden Wellenfunktionen des Referenzsystems

$$\langle \mathbf{r} | \phi_{lm\epsilon}^{ps} \rangle = \frac{Y_{lm}(\mathbf{r}) \phi_{l\epsilon}^{ps}(r)}{r} \quad (6.1)$$

konstruiert, so dass die Pseudoisierungsbedingungen (5.19) und (5.20) erfüllt sind. Die Wellenfunktionen  $\phi_{lm\epsilon}^{ps}$  werden in einen winkelabhängigen  $Y_{lm}(\mathbf{r})$  und einen radialen  $\phi_{l\epsilon}^{ps}(r)$  Anteil aufgespalten, wobei  $\epsilon$  die jeweilige Referenzenergie zu den Quantenzahlen  $lm$  ist. Zur Verkürzung der Notation wird an dieser Stelle ein Index  $i$  eingeführt, der für  $lm$  und  $\epsilon$  steht.

Für jede P-Wellenfunktion wird ein Zustand  $|\chi_i\rangle$  über:

$$|\chi_i\rangle := -(T + V_{loc} - \epsilon_i) |\phi_i^{ps}\rangle \quad (6.2)$$

mit dem lokalen Potential  $V_{loc}$  definiert.

An dieser Stelle wird die Matrix

$$B_{ij} := \langle \phi_j^{ps} | \chi_i \rangle \quad (6.3)$$

und ein Satz von Zuständen

$$|\beta_i\rangle := \sum_j B_{ij}^{-1} |\chi_j\rangle \quad (6.4)$$

definiert, so dass die Zustände  $|\beta_i\rangle$  zu den Zuständen der P-Wellenfunktionen  $|\phi_j\rangle$  orthogonal sind:

$$\langle \beta_i | \phi_j^{ps} \rangle = \delta_{ij} . \quad (6.5)$$

Der nichtlokale faktorisierte P-Potentialoperator  $V^{NL}$  kann als

$$V^{NL} = \sum_i |\chi_i\rangle \langle \beta_i| = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_j\rangle \langle \beta_i| \quad (6.6)$$

geschrieben werden. Folglich ist  $V^{NL}$  der korrekte nichtlokale P-Potentialoperator, da für jede Referenzenergie  $\epsilon_i$  die zugehörigen P-Wellenfunktion  $|\phi_i^{ps}\rangle$  die Gleichung

$$(T + V_{loc} + V^{NL} - \epsilon_i) |\phi_i^{ps}\rangle = 0 \quad (6.7)$$

erfüllt. Es kann gezeigt werden, dass  $B_{ij}$  und somit auch das P-Potential  $V^{NL}$  hermitesch sind [38, 51], falls die P-Wellenfunktion  $\phi_i^{ps}$  eine verallgemeinerte Normierungsbedingung

$$\langle \phi_j^{AE} | \phi_i^{AE} \rangle - \langle \phi_j^{ps} | \phi_i^{ps} \rangle = 0 \quad (6.8)$$

oder für sphärische Systeme

$$Q_{\epsilon\epsilon'} = \int_0^{R_c} (\phi_{l\epsilon}^{AE}(r) \phi_{l\epsilon'}^{AE}(r) - \phi_{l\epsilon}^{ps}(r) \phi_{l\epsilon'}^{ps}(r)) dr = 0 . \quad (6.9)$$

erfüllt. Dieser Schritt erhöht durch die Verwendung mehrerer Referenzenergien  $\epsilon, \epsilon'$  die Transferabilität und die Genauigkeit des P-Potentials. Die Anwendung dieses Verfahrens für NCP-Potentiale ist sehr schwierig [51], weshalb auf im Rahmen der USP-Potentiale auf die Normierungsbedingung (6.8) teilweise verzichtet wurde.



## 6.2 Nicht normerhaltende Vanderpilt P-Potentiale

Die Normerhaltungsforderung (6.8) wird bei den ultrasoften USP-Potentialen fallen gelassen. Alle in Kap. 5 beschriebenen Methoden funktionieren, wobei jeweils der Schritt, der die Normerhaltung beinhaltet, weggelassen wird. Die in dieser Arbeit verwendeten, im Programmpaket VASP mitgelieferten und sehr ausgiebig getesteten USP-Potentiale gehen auf NCP-Potentiale vom Vanderbilt-Schema zurück.

Sobald man die verallgemeinerte Normerhaltung (6.8) aufgibt, ist die Hermitezität der Matrix  $B$ , siehe Gleichung (6.3), nicht mehr gewährleistet. Aber man kann das Eigenwertproblem

$$(T + V_{loc} + V^{NL} - \epsilon) |\phi\rangle = 0 \quad (6.10)$$

so transformieren, dass es in ein verallgemeinertes Eigenwertproblem

$$(T + V_{loc} + \bar{V}^{NL} - \epsilon S) |\phi\rangle = 0 \quad (6.11)$$

mit hermiteschem Überlappoperator

$$S = 1 + \sum_{ij} q_{ij}^{atom} |\beta_j\rangle \langle \beta_i| \quad (6.12)$$

und hermiteschem P-Potentialoperator

$$V^{NL} = \sum_{ij} D_{ij}^{atom} |\beta_j\rangle \langle \beta_i| \quad (6.13)$$

umgeformt wird, wobei die ebenfalls hermitesche Matrix

$$D_{ij}^{atom} = B_{ij} - \epsilon_i Q_{ij} \quad (6.14)$$

benutzt wird. Die hierbei verwendete Matrix  $Q_{ij}$  mit

$$q_{ij} = \int Q_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.15)$$

wird auch als *augmentation*-Funktion (Zusatz-Funktion) bezeichnet und ist im Prinzip die Differenz aus der nicht normerhaltenden AE-Wellenfunktion und der nicht normerhaltenden USP-Wellenfunktion:

$$Q_{ij}^{AE} = \langle \phi_j^{AE} | \phi_i^{AE} \rangle - \langle \phi_j^{US} | \phi_i^{US} \rangle . \quad (6.16)$$

Um den Aufwand zur Erstellung der USP-Potentiale zu minimieren, werden die *augmentation*-Ladungen mittels normerhaltender NCP-Wellenfunktionen

$$Q_{ij}^{US} = \langle \phi_j^{NC} | \phi_i^{NC} \rangle - \langle \phi_j^{US} | \phi_i^{US} \rangle . \quad (6.17)$$

berechnet, wobei Kresse und Hafner in [51] allerdings anmerken, dass in der praktischen Anwendung die USP-Potentiale nach den Gleichungen (6.16) und (6.17) gleichwertig sind. Die logarithmischen Ableitungen der P-Wellenfunktion  $x_\epsilon^{ps}$ , welche die Steuereigenschaften festlegen [18], werden bei den Referenzenergien  $\epsilon_i$  und in deren Umgebung ebenfalls korrekt wiedergegeben [58].

### 6.3 Ladungsdichten und partielle Besetzungen

Wie im Abschnitt 6.2 bereits deutlich wurde, ist bei den USP-Potentiale die Ladungsdichte der Valenzelektronen komplizierter als bei NCP-Potentiale. Es soll zwar die allgemeine Ladungserhaltung gelten, aber gerade bei den USP-Potentiale wird die Normerhaltung für die verschiedenen KS-Orbitale aufgegeben, um zusätzliche Freiheitsgrade zum Glätten des Potentials zu erhalten. Dieses Problem wird durch die Einführung von zusätzlichen Ladungen (*augmentation*-Ladungen) gelöst. An dieser Stelle wird ein Gesamtindex  $i$  so definiert, dass er nicht nur die Quantenzahlen der KS-Orbitale, sondern zusätzlich noch einen Index für jedes Ion in der Superzelle enthält. Für USP-Potentiale reicht der für die NCP-Potentiale definierte Elektronendichte

$$n_e^{ncps} = \sum_{n=1}^{N_B} f_n |\phi_n^{ncps}(\mathbf{r})|^2 \quad (6.18)$$

mit den normerhaltenden NCP-Wellenfunktionen  $\phi_n^{ncps}$  und den partiellen Besetzungszahlen  $f_n$  nicht mehr aus, um die Ladungserhaltung zu gewährleisten.

Die elektronische Gesamtladungsdichte  $n_e(\mathbf{r})$  setzt sich wie folgt zusammen:

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{N_B} f_n |\phi_n(\mathbf{r})|^2 + \sum_{n,ij} f_n \langle \phi_n | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \phi_n \rangle Q_{ij}(\mathbf{r}), \quad (6.19)$$

wobei  $\beta_i$  die lokalisierten Projektionszustände und  $Q_{ij}$  die lokalisierten *augmentation*-Funktionen sind.

### 6.4 Das KS-Dichtefunktional der freien Energie

Mit der Definition der freien Energie (Gl. 4.61) lässt sich der Grundzustand eines thermisch angeregten Systems mittels DFT finden. Für Systeme mit periodischen Randbedingungen, wie sie in dieser Arbeit ausschließlich verwendet werden, ist das Kohn-Sham Dichtefunktional der freien Energie für ein USP-Potential vom Vanderbilt-Typ bei finiten Temperaturen als

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{KS}[\{\phi\}, \{f\}, \{\mathbf{R}\}] &= \sum_{n=1}^{N_B} f_n \langle \phi_n | T + V_{NL}^{ion} | \phi_n \rangle + E^H[n_e] + E^{xc}[n_e] \\ &\quad + \int d^3\mathbf{r} V_{loc}^{ion}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) + \gamma_{Ewald}(\{\mathbf{R}\}) \\ &\quad - \sum_{n=1}^{N_B} \sigma \mathcal{S}(f_n) \end{aligned} \quad (6.20)$$

gegeben [51], wobei  $\mathcal{S}(f_n)$  die Entropie des nicht wechselwirkenden Elektronensystems ist und  $f_n$  die partiellen Besetzungszahlen ( $0 \leq f_n \leq 1$ ) der  $N_B$  Bänder sind.

Des Weiteren stehen  $E^H[n_e]$  für die Hartree-Energie,  $E^{xc}[n_e]$  für die Austausch-Korrelationsenergie,  $V_{loc}^{ion}$  für das lokale Pseudopotential,  $T = -(1/2)\nabla^2$  für den kinetische Energie-Operator und  $\gamma_{Ewald}$  für die Madelung-Energie der Ionen. Die freie Energie  $\mathcal{F}_{KS}$  hängt von den Positionen der Ionen  $\mathbf{R}_N$ , den elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_n$  und den partiellen Besetzungszahlen  $f_n$  ab. Der nicht lokale Anteil des Potentials  $V_{NL}^{ion}$  ist wie in Gl. 6.13 definiert. Die elektronische Ladungsdichte  $n_e(\mathbf{r})$  setzt sich wie in Gl. 6.19 zusammen.

Die wichtigste Eigenschaft des KS-Funktional ist der Umstand, dass es bei der Variation nach beliebigen Wellenfunktionen extremal im Grundzustand wird. Unter Einhaltung der Orthonormalitätsbedingung führt die Variation der Wellenfunktionen zu den allgemeinen Energie-Eigenwertgleichungen

$$H_{KS}|\phi_n\rangle = \epsilon_n S|\phi_n\rangle \quad (6.21)$$

wobei  $H_{KS}$  der KS-Hamiltonian

$$H_{KS} = T + V_{NL}^{sc} + V_{loc}^{sc} \quad (6.22)$$

mit dem lokalen Potential

$$V_{loc}^{sc} = V_{loc}^{ion} + V^H[n_e] + V^{xc}[n_e] \quad (6.23)$$

verwendet wird. Des Weiteren stehen  $V^H$  für das Hartree-Potential und  $V^{xc}$  für das Austausch-Korrelationsfunktional ist. Für USP-Potentiale hängt auch der nicht lokale Anteil  $V_{NL}^{sc}$  vom lokalen Potential ab und muss daher über

$$D_{ij}^{sc} = D_{ij}^{ion} + \int Q_{ij}(\mathbf{r}) V_{loc}^{sc} d\mathbf{r} \quad (6.24)$$

berechnet werden.

## 6.5 Die Berechnung der Kräfte auf die Ionen

Die Kräfte auf die  $N$  Ionen  $\mathbf{F}_N$  für das Finite-Temperaturen-Kohn-Sham-Funktional sind unter Verwendung des Hellmann-Feynman Theorems [59] durch

$$\mathbf{F}_N = \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathbf{R}_N} \right|_{\text{Grundzustand}} \quad (6.25)$$

gegeben, wobei  $\mathcal{F}$  die freie Energie des Systems ist.

## 6.6 Zusammenfassung von Kapitel 6

Es wurden in diesem Kapitel die US-Pseudopotentiale, welche auf den NC-Pseudopotentialen basieren, dargestellt. Das Aufgeben der Normerhaltung konnte durch die Einführung von zusätzlichen Ladungen kompensiert werden. Für die Erstellung der Ergebnisse dieser Arbeit wurden für Rb- und Cs-Fluide die US-Pseudopotentiale verwendet, die im Programmpaket VASP mitgeliefert werden.



## 7. PAW-PSEUDOPOTENTIALIALE

Die USP-Potentiale wurden eingeführt um Elemente der ersten Reihe, Übergangsmetalle und Seltenerdmetalle numerisch vorteilhafter behandeln zu können. Neben dem in Kapitel 6 vorgestellten USP-Potentialen vom Typ Vanderbilt [52] (Van-USP-Potentiale) hat Blöchl 1994 ein USP-Potential-Konzept entwickelt [53], welches Ideen aus der Pseudopotentialtheorie und der *linearized augmented plane wave*-Methode verbindet [9, 39, 40]. Diese USP-Potentialmethode von Blöchl wird deshalb *projector augmented wave*-Methode (PAW-Methode) genannt. Blöchls PAW-Methode hat im Vergleich zur Van-USP-Potentialmethode den Vorteil, dass eine lineare Transformation von der USP- zur AE-Wellenfunktion verwendet wird, wobei das PAW-Dichtefunktional der totalen Energie mit Anwendung auf das Kohn-Sham Funktional konsistent abgeleitet wird [53]. PAWP-Potentiale lassen sich im Vergleich zu Van-USP-Potentialen leichter konstruieren, da eine Pseudoisierung der *augmentation*-Ladungen vermieden wird. Blöchl zeigt in [53], dass die PAW-Methode mit der vollen AE-Wellenfunktion und dem AE-Potential arbeitet, was unter anderem durch die Verwendung eines radialen Gitters um jedes Atom erreicht wird. Bei der Dekomposition von regulären und radialen Grid treten keine Kreuzterme auf. Die PAW-Methode fand im Vergleich zur Van-USP-Potentialmethode relativ spät Anwendung, da lange Zeit keine Vorteile der PAW-Methode erkennbar waren. Heute ist klar, dass insbesondere zur Berechnung von Leitfähigkeiten im Rahmen der QMD im Zusammenhang mit der Kubo-Greenwood-Formel die Verwendung von PAWP-Potentialen im Allgemeinen genauere Ergebnisse liefert, da insbesondere die Kernzustände in der PAW-Methode konsistenter beschrieben werden. In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Ausdrücke der PAW-Methode dargestellt.

### 7.1 Das PAW-Dichtefunktional der Energie

In diesem Abschnitt wird nach einer Einführung in die Grundlagen der PAW-Methode das Dichtefunktional der totalen Energie abgeleitet. Eine Erweiterung auf finite Temperaturen unter Verwendung der freien Energie  $\mathcal{F}$  ist äquivalent zu Gl. (4.61) möglich und wird nicht noch einmal explizit angegeben.

#### 7.1.1 Die all electron PAW-Methode

Blöchl hat die PAW-Methode in [53] ausführlich beschrieben und unter anderem gezeigt, dass die Unterteilung des Raumes in kernnahe und interatomare Bereiche

deutliche Vorteile mit sich bringt, wenn in der numerischen Umsetzung die verschiedenen Bereiche konsequent auf einem kernnahen radialen Gitter und einem interatomaren Ebene-Wellen Gitter berechnet werden. Die Herleitung des Energiefunktional in [60], welches in dieser Form für den VASP-Code verwendet wird, hält sich nah an [53]. Bei der Einbindung der Hartree und Austausch-Korrelationsenergien in VASP treten deutliche Unterschiede zum ursprünglichen Vorschlag von Blöchl auf. Dieses modifizierte PAW-Funktional wird direkt vom exakten Kohn-Sham Dichtefunktional der totalen Energie des elektronischen Systems

$$\mathcal{E}_e = \sum_n f_n \left\langle \Psi_n \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_n \right\rangle + E_H[n_e + n_Z] + E_{xc}[n_e] \quad (7.1)$$

abgeleitet, wobei  $E_H[n_e + n_Z]$  die Hartree-Energie der elektronischen Gesamtladungsdichte  $n_e$  und der Punktladungsdichte der Nukleonen  $n_Z$  ist. Die elektronische Austausch- und Korrelationsenergie wird durch  $E_{xc}[n_e]$  repräsentiert, und  $f_n$  steht für die orbitalen Besetzungszahlen.

In der PAW-Methode repräsentiert  $\Psi_n$  die AE-Wellenfunktion, die durch eine lineare Transformation aus der P-Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}_n$  dargestellt werden kann:

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_i \left( |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (7.2)$$

Hierbei sind die P-Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}_n$  die Variationsgrößen. Im hier verwendeten Index  $i$  sind die Ionenpositionen  $\mathbf{R}$ , die Drehimpulsquantenzahlen  $L = l, m$  und der zusätzliche Index  $k$  der Referenzenergien  $\epsilon_{kl}$  zusammengefasst. Die AE-Partialwellenfunktion  $\phi_i$  des  $i$ -ten Zustandes wird aus dem Referenzatom gewonnen, während die P-Partialwellenfunktion  $\tilde{\phi}_i$  außerhalb des *core*-Radius  $r_c^l$  äquivalent zur AE-Partialwellenfunktion  $\phi_i$  ist und innerhalb  $r_c^l$  kontinuierlich gegen  $\phi_i$  strebt. Dabei wird der *core*-Radius  $r_c^l$  so gewählt, dass er kleiner des ungefähren Nächste-Nachbar-Abstandes ist. Die Projektor-Funktionen  $\tilde{p}_i$  sind dabei dual (orthonormal) zu den P-Partialwellenfunktionen  $\tilde{\phi}_j$ :

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (7.3)$$

Von Gl. 7.2 ausgehend gilt die Identität  $n_e(\mathbf{r}) - n^1(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r})$ , so dass die AE-Ladungsdichte  $n_e(\mathbf{r})$  wie folgt geschrieben werden kann:

$$n_e(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}). \quad (7.4)$$

Näheres hierzu erfährt man in [53], wobei die P-Ladungsdichte  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  direkt aus den P-Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}_n$  auf einem Ebene-Wellen-Gitter gewonnen wird:

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (7.5)$$

Die dazugehörigen Ladungsdichten  $n^1(\mathbf{r})$  und  $\tilde{n}^1(\mathbf{r})$  werden auf einem radialen Support-Gitter behandelt, dass bis zum Radius  $r_{rad}$  um jedes Ion reicht. Nach [53] ist die *augmentation*-Ladungsdichte der AE-Wellenfunktion als

$$n^1(\mathbf{r}) := \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \quad (7.6)$$

und die *augmentation*-Ladungsdichte der P-Wellenfunktion als

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) := \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \quad (7.7)$$

definiert. Die hierbei verwendeten  $\rho_{ij}$  sind die Besetzungen der einzelnen *augmentation*-Kanäle  $(i, j)$  und werden wie folgt aus den P-Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}_n$  und den Projektor-Funktionen  $\tilde{p}_i$  berechnet:

$$\rho_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle . \quad (7.8)$$

### 7.1.2 Das PAWP-Potential

Bis hierher wurden nur Fälle betrachtet, bei denen alle Elektronen mitgenommen wurden. Für schwerere Elemente ist es aus Gründen der numerischen Effizienz günstig, die *frozen core*-Näherung anzuwenden. Die Summationen in den Gleichungen aus Unterabschnitt 7.1.1 erfolgt ab jetzt nur noch über äußeren Bänder, meistens die Valenzbänder, deren Ladungsdichten mit  $\tilde{n}_v$ ,  $\tilde{n}_v^1$  und  $n_v^1$  gekennzeichnet werden. Des Weiteren werden vier neue Ladungsdichten  $n_c$ ,  $\tilde{n}_c$ ,  $n_{Zc}$  und  $\tilde{n}_{Zc}$  eingeführt, um die *core*-Ladungsdichte zu beschreiben. Die *frozen core*-AE-Ladungsdichte des Referenzatoms wird mit  $n_c$  und die *frozen core*-P-Ladungsdichte mit  $\tilde{n}_c$  bezeichnet. Auch hier gilt, dass ab einem bestimmten Radius, der mit  $r_{pc}$  bezeichnet wird,  $n_c$  und  $\tilde{n}_c$  äquivalent sind. Der Radius  $r_{pc}$  liegt innerhalb der *augmentation*-Region. Die *core*-Ladungsdichte  $\tilde{n}_c$  der P-Wellenfunktion wird benutzt, um nichtlineare *core*-Korrekturen zu berechnen [61].

Es wird definiert, dass die totale AE-*core*-Ladungsdichte  $n_{Zc}$  die Summe aus der *frozen core*-Ladungsdichte  $n_c$  der AE-Wellenfunktion und der Ladungsdichte der Ionen  $n_Z$  ist:

$$n_{Zc} := n_Z + n_c . \quad (7.9)$$

Auch hier gilt, dass die P-*core*-Ladungsdichte  $\tilde{n}_{Zc}$  außerhalb der *core*-Region äquivalent der AE-*core*-Ladungsdichte  $n_{Zc}$  ist. Innerhalb der *core*-Region sollten  $n_{Zc}$  und  $\tilde{n}_{Zc}$  die gleichen Momente besitzen:

$$\int_{\Omega_r} n_{Zc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\Omega_r} \tilde{n}_{Zc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (7.10)$$

Hier steht  $\int_{\Omega_r}$  für die Integration auf dem radialen Support-Gitter. Das Gesamtmoment von  $n_{Zc}$  und  $\tilde{n}_{Zc}$  sollte der negativen Ionenladung ( $-Z_{ion}$ ) entsprechen, wenn die Elektronen per Konvention die Ladung +1 tragen.

## 7.2 Die Hartree-Energie in der PAW-Methode

Die Hartree-Energie wird in VASP ähnlich wie in [53] gehandhabt. Dazu wird zunächst eine totale Ladungsdichte  $n_T$

$$n_T := n_e + n_Z = n_v + n_c + n_Z = n_v + n_{Zc} = \tilde{n}_T + n_T^1 - \tilde{n}_T^1 \quad (7.11)$$

definiert, die sich als Summe aus den drei Ladungsdichten  $\tilde{n}_T$ ,  $n_T^1$  und  $\tilde{n}_T^1$  zusammensetzt:

$$\tilde{n}_T := \tilde{n}_v + \hat{n}_v + \tilde{n}_{Zc} \quad (7.12)$$

$$n_T^1 := n_v^1 + n_{Zc} \quad (7.13)$$

$$\tilde{n}_T^1 := \tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v + \tilde{n}_{Zc} . \quad (7.14)$$

Hierbei wurde die Kompensationsladungsdichte  $\hat{n}_v$  als neue Größe eingeführt, welche in Abschnitt 7.4 genauer beschrieben wird und insbesondere die korrekte Reproduktion der Multipolmomente der AE-Ladungsdichte  $n_v^1 + n_{Zc}$  innerhalb der *augmentation*-Region sicherstellen soll. Weil die P-core-Ladungsdichte  $\tilde{n}_{Zc}$  und die AE-core-Ladungsdichte  $n_{Zc}$  exakt die gleichen Monopole ( $-Z_{ion}$ ) bei verschwindenden Multipolen aufweisen sollen, wird die Kompensationsladungsdichte  $\hat{n}_v$  so gewählt, dass  $\tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v$  und die AE-Valenz-Ladungsdichte  $n_v^1$  die gleichen Momente aufweisen.

In [60] und [53] wird darauf hingewiesen, dass Probleme auftreten, wenn innerhalb einer *augmentation*-Sphäre einzelne *augmentation*-Ladungen überlappen und somit Kreuzterme entstehen. Man erhält für die Hartree-Energie

$$\frac{1}{2}(n_T)(n_T) = \frac{1}{2}(\tilde{n}_T)(\tilde{n}_T) + (n_T^1 - \tilde{n}_T^1)(\tilde{n}_T) + \frac{1}{2}(n_T^1 - \tilde{n}_T^1)(n_T^1 - \tilde{n}_T^1) , \quad (7.15)$$

wobei folgende Abkürzung benutzt wurde:

$$(a)(b) := \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{a(\mathbf{r})b(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} . \quad (7.16)$$

Um die Rechnung zu vereinfachen, wurde von Blöchl eine Näherung eingeführt [53], welche zu

$$\frac{1}{2}(n_T)(n_T) \approx \frac{1}{2}(\tilde{n}_T)(\tilde{n}_T) - \frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}_T^1)(\tilde{n}_T^1)} + \frac{1}{2}\overline{(n_T^1)(n_T^1)} \quad (7.17)$$

führt. Die Notation  $\overline{(a)(b)}$  weist darauf hin, dass  $(a)(b)$  auf dem radialen Gitter der jeweiligen *augmentation*-Region berechnet wird, während die nichtgestrichenen Terme dagegen auf dem Ebene-Wellen-Gitter behandelt werden. Diese genäherte aber numerisch gut handhabare Formel (7.17) erzeugt einen Fehler, der durch

$$(n_T^1 - \tilde{n}_T^1)(\tilde{n}_T - \tilde{n}_T^1) \quad (7.18)$$

gegeben ist. Kresse und Furthmüller weisen in [60] darauf hin, dass dieser Fehler für einen kompletten Satz von Projektoren dieser Fehler verschwindet.



Unter Benutzung von Gleichung (7.12) wird aus dem ersten Term der Gleichung (7.17)

$$\frac{1}{2}(\tilde{n}_T)(\tilde{n}_T) = \frac{1}{2}(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n}) + (\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n} + \hat{n}) + \frac{1}{2}(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc}) \quad (7.19)$$

$$= \frac{1}{2}(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n}) + (\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n} + \hat{n}) + \frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc})} + U(\mathbf{R}, Z_{ion}) . \quad (7.20)$$

Hierbei wird die elektrostatische Energie  $U(\mathbf{R}, Z_{ion})$  aus punktförmigen Ionenladungen im uniformen elektrostatischen Hintergrund benutzt, während  $\frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc})}$  die Selbstenergie der P-core-Ladungsdichte  $\tilde{n}_{Zc}$  darstellt.

Der zweite Term aus Gleichung (7.17) kann mit Gleichung (7.13) als

$$\frac{1}{2}(\tilde{n}_T^1)(\tilde{n}_T^1) = \frac{1}{2}(\tilde{n}^1 + \hat{n})(\tilde{n}^1 + \hat{n}) - \overline{(\tilde{n}^1 + \hat{n})(\tilde{n}_T^1 + \tilde{n}_{Zc})} - \frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc})} \quad (7.21)$$

geschrieben werden. Der dritte Term hat bei Verwendung von Gleichung (7.14) folgende Gestalt:

$$\frac{1}{2}(\tilde{n}_T^1)(\tilde{n}_T^1) = \frac{1}{2}(\tilde{n}^1)(\tilde{n}^1) + \overline{(\tilde{n}^1)(\tilde{n}_{Zc})} + \frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc})} . \quad (7.22)$$

Des Weiteren wird hier angenommen, dass die *core*-Ladungen nicht überlappen.

### 7.3 Die Austausch-Korrelation-Energie

Die Elektronenladungsdichte  $n_e$  kann folgendermaßen zerlegt werden:

$$n_e = n_c + n_v = (\tilde{n}_v + \hat{n}_v + \tilde{n}_c) + (n_v^1 + n_c) - (\tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v + \tilde{n}_c) . \quad (7.23)$$

Dabei ist zu beachten, dass sich die *core*-Ladungsdichte der P-Wellenfunktion  $\tilde{n}_c$  im Falle der *frozen core*-Näherung deutlich von der  $\tilde{n}_{Zc}$  unterscheidet, in der zusätzlich zur Ladungsdichte der *core*-Elektronen  $\tilde{n}_c$  noch die Ionenladungsdichte  $\tilde{n}_Z$  enthalten ist, siehe Gleichung (7.11). Dabei muss  $\tilde{n}_{Zc}$  den exakten Monopol von  $n_{Zc}$  reproduzieren. Für einen kompletten Satz von Projektoren kann die Austausch-Korrelationsenergie als

$$E_{xc}[n_e] = E_{xc}[\tilde{n}_v + \hat{n}_v + \tilde{n}_c] + \overline{E_{xc}[n_v^1 + n_c]} - \overline{E_{xc}[\tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v + \tilde{n}_c]} \quad (7.24)$$

geschrieben werden, wobei  $\overline{E}$  bedeutet, dass diese Terme auf dem radialen Gitter innerhalb der *augmentation*-Region berechnet werden.

Unter Verwendung eines nicht vollständigen Satzes von Projektoren wird hier ein Fehler

$$\begin{aligned} & \overline{E_{xc}[(\tilde{n}_v + \hat{n}_v + \tilde{n}_c) + (n_v^1 + n_c) - (\tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v + \tilde{n}_c)]} \\ & - \overline{E_{xc}[\tilde{n}_v + \hat{n}_v + \tilde{n}_c]} - \overline{E_{xc}[n_v^1 + n_c]} + \overline{E_{xc}[\tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v + \tilde{n}_c]} \end{aligned}$$

produziert.

### 7.4 Die Kompensationsladung

Die Kompensationsladung  $\hat{n}$  muss so gewählt werden, dass  $\tilde{n}^1 - \hat{n}$  exakt die gleichen Momente besitzt wie die AE-Ladungsdichte  $n^1$  innerhalb der *augmentation*-Sphären an den Orten  $\mathbf{R}$ . Dazu muss folgende Beziehung erfüllt sein:

$$\int_{\Omega_r} (n^1 - \tilde{n}^1 - \hat{n}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^l Y_L^*(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}) d\mathbf{r} = \mathbf{0} . \quad (7.25)$$

Hierbei steht  $\widehat{(\mathbf{r} - \mathbf{R})}$  für die Relativkoordinaten der Ionen für die sphärisch harmonischen Funktionen  $Y_L$  [53]. Die Ladungsdifferenz zwischen der AE- und P-Partialwellenfunktion für jeden Kanal  $(i, j)$  innerhalb der *augmentation*-Region wird durch die Funktion

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{r})\tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) \quad (7.26)$$

und deren Momente  $q_{ij}^L$  durch

$$q_{ij}^L = \int_{\Omega_r} Q_{ij}(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^l Y_L^*(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}) d\mathbf{r} \quad (7.27)$$

beschrieben, wobei  $L$  die Abkürzung für  $L = (l, m)$  ist. Es ist zu beachten, dass nur bestimmte Kombinationen von  $L$  und  $i = k_i l_i m_i$ ,  $j = k_j l_j m_j$ , basierend auf den üblichen Summenregeln, von Null verschiedene Beiträge liefern:

$$m = m_i + m_j \text{ und } l = |l_i - l_j|, |l_i - l_j| + 2, \dots, l_i + l_j . \quad (7.28)$$

Eine Kompensationsladungsdichte, die Bedingung (7.25) erfüllt, kann als Summe aus Einzentrum-Termen bestimmt werden:

$$\hat{n} = \sum_{(i,j),L} \rho_{ij} \hat{Q}_{ij}^L(\mathbf{r}) \quad (7.29)$$

mit

$$\hat{Q}_{ij}^L(\mathbf{r}) = q_{ij}^L g_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}) . \quad (7.30)$$

Hierbei sind die  $g_l$  Funktionen, für die das Moment  $l$  gleich 1 ist.

### 7.5 Die totale Energie mittels DC-Korrekturen

In vielen Bandstruktur-Codes wird die totale Energie als Summe aus den KS-Energie-Eigenwerten abzüglich der *double counting*-Korrekturen (DC-Korrekturen) berechnet. Diese Darstellungsform soll auch hier umgesetzt werden. Die übliche Aufspaltung in drei Terme der DC-Korrekturen ist möglich, so dass man für das Dichtefunktional der totalen Energie folgenden Ausdruck erhält:

$$E = \sum_n f_n \left\langle \tilde{\Psi}_n \left| H \right| \tilde{\Psi}_n \right\rangle + \tilde{E}_{dc} + E_{dc}^1 - \tilde{E}_{dc}^1 + U(\mathbf{R}, Z_{ion}) . \quad (7.31)$$

Hierbei sind die einzelnen DC-Beiträge als

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{dc} = & -E_H[\tilde{n}_v + \hat{n}_v] + E_{xc}[\tilde{n}_v + \hat{n}_v + \tilde{n}_c] \\ & - \int v_{xc}[\tilde{n}_v + \hat{n}_v + \tilde{n}_c](\tilde{n}_v + \hat{n}_v) d\mathbf{r} , \end{aligned} \quad (7.32)$$

$$E_{dc}^1 = -\overline{E_H[n_v^1]} + \overline{E_{xc}[n_v^1 + n_c]} - \int_{\Omega_r} v_{xc}[n_v^1 + n_c] n_v^1 d\mathbf{r} \quad (7.33)$$

und

$$\tilde{E}_{dc}^1 = - \overline{E_H[\tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v]} + \overline{E_{xc}[\tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v + \tilde{n}_c]} \quad (7.34)$$

$$- \int_{\Omega_r} v_{xc}[\tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v + \tilde{n}_c](\tilde{n}_v + \hat{n}_v) d\mathbf{r} \quad (7.35)$$

gegeben [60].

## 7.6 Der overlap-Operator und Orthonormalität

In der PAW-Methode müssen die P-Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}_n$  die Orthonormalitätsbedingung

$$\langle \tilde{\Psi}_n | S | \tilde{\Psi}_m \rangle = \delta_{nm} \quad (7.36)$$

erfüllen. Der *overlap*-Operator  $S$  ist dabei als

$$S[\{\mathbf{R}\}] = 1 + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle q_{ij} \langle \tilde{p}_j| \quad (7.37)$$

definiert, und die  $q_{ij}$  sind durch

$$q_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle \quad (7.38)$$

gegeben.

## 7.7 Der Hamilton-Operator

Um den Hamilton-Operator für das modifizierte PAW-Dichtefunktional der totalen Energie zu erhalten, muss die totale Energie bezüglich des P-Ladungsdichteoperators  $\tilde{\rho} = \sum_n f_n |\tilde{\Psi}_n\rangle \langle \tilde{\Psi}_n|$  variiert werden:

$$\frac{dE}{d\tilde{\rho}} = H . \quad (7.39)$$

Der P-Ladungsdichteoperator  $\tilde{\rho}$  beeinflusst die totale Energie direkt über die kinetische Energie und indirekt über die P-Ladungsdichte  $\tilde{n}$  und die *augmentation*-Kanäle  $\rho_{ij}$ :

$$\frac{dE}{d\tilde{\rho}} = \frac{\partial E}{\partial \tilde{\rho}} + \int \frac{\partial E}{\partial \tilde{n}(\mathbf{r})} \frac{\partial \tilde{n}(\mathbf{r})}{\partial \tilde{\rho}} d\mathbf{r} + \sum_{(i,j)} \frac{\partial E}{\partial \rho_{ij}} \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \tilde{\rho}} \quad (7.40)$$

mit  $\frac{\partial \tilde{n}(\mathbf{r})}{\partial \tilde{\rho}} = |r\rangle \langle r|$  und  $\frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \tilde{\rho}} = |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|$  [60]. Der Ausdruck für den Hamilton-Operator besitzt dann eine recht einfache Form:

$$H[\rho, \{\mathbf{R}\}] = -\frac{1}{2} \Delta + \tilde{v}_{eff} + \sum_{(i,j)} |\tilde{p}_i\rangle (\hat{D}_{ij} + D_{ij}^1 + \tilde{D}_{ij}^1) \langle \tilde{p}_j| \quad (7.41)$$

In  $\tilde{E}$  tragen die Besetzungen  $\rho_{ij}$  nur über die Kompensationsladung  $\hat{n}$  bei. Die einzelnen Korrekturterme  $\hat{D}_{ij}$ ,  $D_{ij}^1$  und  $\tilde{D}_{ij}^1$  zu den Projektoren  $\tilde{p}_j$  sind nach [60] als

$$\hat{D}_{ij} = \sum_L \int \tilde{v}_{eff}(\mathbf{r}) \hat{Q}_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7.42)$$

$$D_{ij}^1 = \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}^1 \right| \phi_j \right\rangle \quad (7.43)$$

und

$$\tilde{D}_{ij}^1 = \left\langle \tilde{\phi}_i \left| -\frac{1}{2} \Delta + \tilde{v}_{eff}^1 \right| \tilde{\phi}_j \right\rangle + \sum_L \int_{\Omega_r} \tilde{v}_{eff}(\mathbf{r}) \hat{Q}_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7.44)$$

gegeben. Die hierbei verwendeten effektiven Potentiale sind als

$$v_{eff}^1[n_v^1] = v_H[n_v^1 + n_{Zc}] + v_{xc}[n_v^1 + n_c] \quad (7.45)$$

und

$$\tilde{v}_{eff}^1[\tilde{n}_v^1] = v_H[\tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v + \tilde{n}_{Zc}] + v_{xc}[\tilde{n}_v^1 + \hat{n}_v + \tilde{n}_c] \quad (7.46)$$

definiert.

Der erste Term  $\hat{D}_{ij}$  tritt insbesondere dann auf, wenn die P-Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}_n$  nicht die gleichen Momente wie die AE-Wellenfunktion  $\Psi_n$  aufweist und somit das langreichweitige Verhalten von  $\tilde{\Psi}_n$  korrigiert wird. Die beiden Terme  $D_{ij}^1$  und  $\tilde{D}_{ij}^1$  werden ausschließlich auf dem radialen Gitter innerhalb der *augmentation*-Regionen berechnet und garantieren den korrekten Verlauf der Wellenfunktionen in Kernnähe.

## 7.8 Die Kräfte

Die Kräfte auf die Ionen sind üblicherweise nach dem Hellmann-Feynman Theorem [59] als die totale Ableitung der Energie nach den Ionenpositionen definiert:

$$\mathbf{F} = -\frac{dE}{d\mathbf{R}}. \quad (7.47)$$

In der PAW-Methode treten einige Komplikationen auf, weil sich die *augmentation*-Sphären und Kompenstationsladungen mit den Ionen mitbewegen können, was im Vergleich zu Standard-Ebene-Wellen-Codes zu zusätzlichen Termen führt. Diese Terme werden manchmal Pulay-Kräfte genannt, was im ursprünglichen Sinne nicht korrekt ist, da der Ebene-Wellen-Basissatz von Ionenpositionen unabhängig ist. Eine weitere Schwierigkeit ist durch den *overlap*-Operator begründet, dessen Abhängigkeit von den Ionenpositionen ebenfalls berücksichtigt werden muss [60]. Nach [62] können die Kräfte als

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}} = \sum_n f_n \left\langle \tilde{\Psi}_n \left| \frac{\partial(H[\rho, \{\mathbf{R}\}] - \epsilon_n S[\{\mathbf{R}\}])}{\partial\mathbf{R}} \right| \tilde{\Psi}_n \right\rangle \quad (7.48)$$

$$+ \frac{\partial U(\mathbf{R}, Z_{ion})}{\partial\mathbf{R}} \quad (7.49)$$

geschrieben werden. Die zweite Zeile beschreibt die Kräfte zwischen den Ionenkernen, die so genannten Ewald-Kräfte. Die  $\epsilon_n$  sind die KS-Eigenwerte, wobei angenommen wird, dass die Grundzustandswellenfunktion ermittelt wurde und die Wellenfunktion die Orthogonalitätsbedingung und die KS-Gleichungen  $H|\tilde{\Psi}_n\rangle = \epsilon_n S|\tilde{\Psi}_n\rangle$  erfüllt.

## 7.9 Zusammenfassung von Kapitel 7

In diesem Kapitel wurde die PAW-Methode vorgestellt. Unter den in dieser Arbeit beschriebenen Pseudopotentialen sind die PAW-Pseudopotentiale die genauesten, da sie auch Kern-Wellenfunktion mit berücksichtigen, siehe Abbildung 7.1 am Beispiel von Mn aus [53]. Für die Erstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse für He und Li wurden sie PAW-Pseudopotentiale verwendet, die mit dem Programmpaket VASP mitgeliefert wurden.

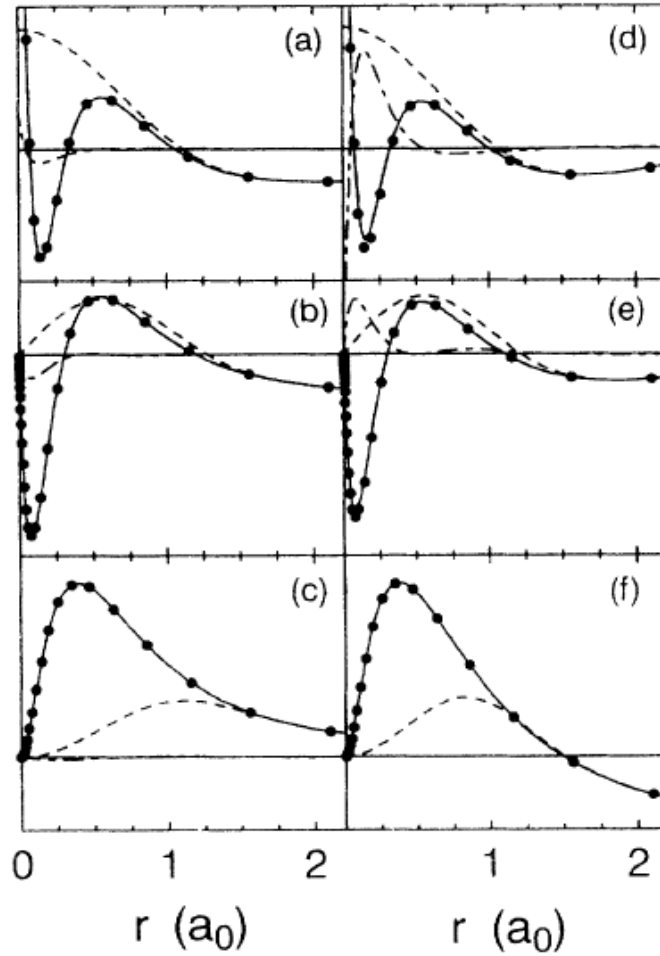


Fig. 7.1: Vergleich der atomaren Wellenfunktion aus der PAW-Methode mit den exakten Resultaten für Mn aus [53]. Jedes Kästchen zeigt die PAW-Wellenfunktion (durchgezogene Linie), die exakte AE-Wellenfunktion (Punkte), deren Differenzen mit einem Faktor von 10 multipliziert (Punkt-Strich-Linien) und die P-Wellenfunktion (gestrichelte Linie) für gegebene Energien (linke Spalte: -8,16 eV; rechte Spalte +13,61 eV) und Drehmomente (erste Zeile: s-Wellenfunktion; zweite Zeile: p-Wellenfunktion; dritte Zeile: d-Wellenfunktion).

## 8. QUANTEN-MOLEKULARDYNAMIK

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden mittels QMD-Simulationen des Programmpaketes VASP gewonnen. Zurzeit ist VASP neben dem Ab-Init-Code und dem FHI98MD-Code das am weitesten verbreitete und am häufigsten verwendete DFT-Programm zur Berechnung der Eigenschaften von Festkörpern und Flüssigkeiten in der Physik. Allein das von Kresse und Furthmüller 1996 publizierte Paper [58] zur Beschreibung von VASP wurde mehr als 2600 mal zitiert. Das Programmpaket VASP wurde bereits in [38] und [58] ausführlich dargestellt, so dass in diesem Kapitel nur die wichtigsten der Methoden und Näherungen, die in VASP zur Anwendung kommen, vorgestellt werden.

### 8.1 Die Molekuldynamik-Schleife als Ablaufschema

Der Kern der QMD-Simulation unter Verwendung von VASP ist die selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (SC-Schleife), bei der die Ladungsdichte und Wellenfunktion getrennt voneinander optimiert werden, bis ein bestimmtes Abbruchkriterium erreicht ist, siehe Abschnitt 8.3.

Die Molekuldynamik-Schleife (MD-Schleife) läuft prinzipiell so ab, wie man es aus den Standardwerken zur MD-Simulation kennt [63, 64], siehe Abbildung 8.1. Die Startelektronendichte wird aus überlappenden atomaren Wellenfunktionen der Teilchen in der Simulationsbox berechnet. Für die Startwellenfunktion empfiehlt sich eine per Zufallsverfahren erzeugte Wellenfunktion. Es hat sich gezeigt, dass die hiernach ablaufende SC-Schleife konvergente Ergebnisse liefert, bei denen ein globales Minimum der freien Energie erreicht wird. Andere Verfahren haben den Vorteil, schneller zu konvergieren, enden dann aber eventuell im falschen Minimum [38]. Aus der konvergenten Energie lassen sich mittels Hellmann-Feynman-Theorem und bei zusätzlicher Berücksichtigung der Ewald-Kräfte die Kräfte auf die Ionen berechnen, siehe 8.2. Die Simulation der Ionenbewegung erfolgt über die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen mit einem Predictor-Korrektor-Verfahren [63, 64], während die Temperatur der Ionen über einen Nosé-Hoover-Thermostaten (Abschnitt 8.2) geregelt wird. Nach dem Verschieben der Ionen werden neue Ladungsdichten und Wellenfunktionen extrapoliert, wobei Informationen aus vorherigen Iterationsschritten berücksichtigt werden. Mit der extrapolierten Ladungsdichte und Wellenfunktion wird die selbstkonsistente Schleife erneut durchlaufen.

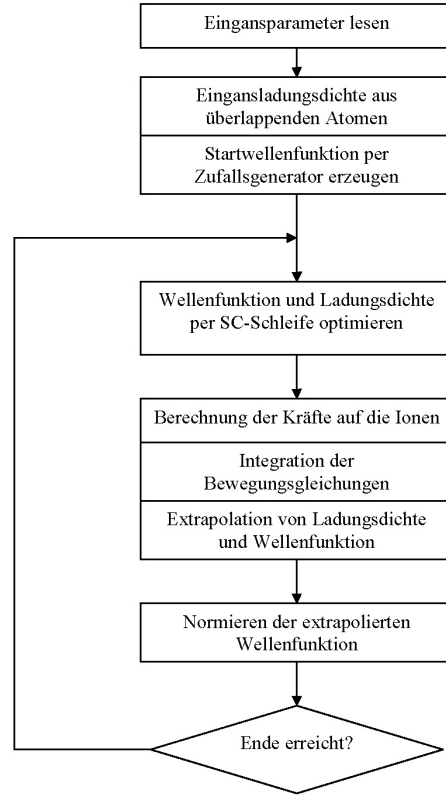


Fig. 8.1: MD-Schleife.

## 8.2 Ionenbewegung und Nosé-Thermostat

In adiabatischer Näherung lässt sich die Energie des Systems aus Elektronen und Ionen als

$$E(\mathbf{R}_k, \dot{\mathbf{R}}_k) = \sum_k \frac{M_k |\dot{\mathbf{R}}_k|^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} + \mathcal{F}, \quad (8.1)$$

schreiben. Hierbei sind  $\mathcal{F}$  die freie Energie der Elektronen und  $\mathbf{R}_k, \dot{\mathbf{R}}_k, M_k$  die Koordinaten, Geschwindigkeiten sowie Massen der einzelnen Ionen. Für die Bewegungsgleichungen der Ionen im mikrokanonischen Ensemble folgt somit

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = \mathbf{F}_k^{HF} + \mathbf{F}_k^{ewald}, \quad (8.2)$$

wobei  $\mathbf{F}_k^{HF}$  die Hellmann-Feynman-Kräfte sind. Die Ewald-Kräfte  $\mathbf{F}_k^{ewald}$  resultieren aus der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen der Simulationsbox und den Ionen aus den periodisch fortgesetzten Nachbarzellen [63, 64] und spielen somit nur in Systemen mit periodischen Randbedingungen eine Rolle.

Für MD-Simulationen ist es sinnvoll, im kanonischen Ensemble zu rechnen, wo die Teilchendichte über das feste Volumen der Simulationszelle sowie die vorgegebene



Teilchenzahl und eine bestimmte Durchschnittstemperatur Erhaltungsgrößen sind. Auf diese Weise können die QMD-Rechnungen direkt in der Dichte-Temperatur-Ebene durchgeführt werden, ohne den Umweg über die Dichte-Energie-Ebene (mikrokanonisches Ensemble) nehmen zu müssen. Das Einhalten der vorher definierten Temperatur während der MD-Simulation ist eine besondere Herausforderung, die in VASP durch den Einsatz eines Nosé-Thermostaten bewältigt wird. Dabei werden die ionischen Freiheitsgrade an den Thermostaten gekoppelt, welcher über einen zusätzlichen, zunächst unphysikalischen Parameter  $s$  und dessen Ableitung in der Zeit  $\dot{s}$  beschrieben wird. Die Gesamtenergie des Systems aus Elektronen und Ionen hat im kanonischen Ensemble die folgende Form:

$$E(\mathbf{R}_k, \dot{\mathbf{R}}_k, s, \dot{s}) = \sum_k \frac{M_k |\dot{\mathbf{R}}_k|^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} + \mathcal{F} + \frac{Q \dot{s}^2}{2s^2} + 3N_{ions} k_B T \ln s, \quad (8.3)$$

siehe [65, 66]. Der zusätzliche Term in Gleichung (refGl:7.3) steht für die Energie eines virtuellen Wärmebades, welches kinetische Energie der Ionen reguliert. Im Vergleich zu Gleichung (8.2) tritt ein zusätzlicher Term in den Bewegungsgleichungen auf

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = \mathbf{F}_k^{HF} + \mathbf{F}_k^{ewald} - M_k \dot{\mathbf{R}}_k \frac{\dot{s}}{s}, \quad (8.4)$$

wobei die Bewegungsgleichung für  $s$  als

$$Q \ddot{s} = s \sum_k M_k |\dot{\mathbf{R}}_k|^2 - 3N_{ions} k_B T s + \frac{\dot{s}}{s} \quad (8.5)$$

geschrieben werden kann.

In dem so beschriebenen System oszilliert die kinetische Energie der Ionen um den Wert  $(3/2)gk_B T$ , wobei der verwendete Parameter  $Q$  die Schwingungsfrequenz beeinflusst:

$$\omega_{Nose}^2 \approx \frac{6gk_B T}{Q}, \quad (8.6)$$

siehe [38]. Der Parameter  $g$  steht für die Anzahl der Freiheitsgrade und berücksichtigt, dass der Gesamtimpuls des Systems aus  $N$  Teilchen in der Simulationsbox Null ist. Dieses erfolgt durch eine Anpassung der Teilchengeschwindigkeiten und erfordert somit genau drei Freiheitsgrade, die dann nicht mehr der kinetischen Energie zugeschrieben werden können:

$$g = \frac{N-1}{N}, \quad (8.7)$$

siehe [66]. Die Kopplung an ein Wärmebad wird unter Benutzung des Nosé-Thermostaten genau dann gut beschrieben, wenn  $\omega_{Nose}$  aus Gleichung (8.6) in der Größenordnung der charakteristischen Systemfrequenzen liegt. Für Kristalle sollte beispielsweise  $\omega_{Nose} = \omega_{Phonon}$  gelten, wenn  $\omega_{Phonon}$  eine Phononfrequenz ist. In den Grundeinstellungen von VASP ist der Nosé-Thermostat so eingestellt, dass eine Nosé-Schwingungsperiode in 40 Zeitschritten stattfindet, so dass die Zeitschrittdauer in der Simulation so angepasst werden sollte, dass auch die System-Schwingungsperiode, z.B. die Phonon-Schwingungsperiode, ebenfalls 40 Zeitschritte beträgt.

### 8.3 Selbstkonsistente Bestimmung des elektronischen Grundzustandes

Die Grundidee der in VASP verwendeten SC-Schleife ist das Aufspalten der Berechnung des KS-Grundzustandes in zwei unabhängige Unterprobleme:

- Berechnung der Gesamtwellenfunktion und Energieeigenwerte durch die Minimierung der Bandstrukturenergie für eine fixierte Ladungsdichte oder ein festes Potential.
- Berechnung der selbstkonsistenten Ladungsdichte oder des selbstkonsistenten Potentials.

Der wichtigste Grund für diese Aufspaltung besteht darin, dass beide Unterprobleme getrennt voneinander „vorkonditioniert“ werden können, womit sich die Effizienz der Energieminimierung entscheidend verbessert.

Man beginnt mit einer geeigneten Test-Wellenfunktion  $\Phi_{test}$  und einer sinnvollen Eingangsladungsdichte  $\rho_{ein}$ . Die hierbei verwendete Test-Wellenfunktion  $\Phi_{test}$  kann eine geeignete per Zufallsgenerator generierte Wellenfunktion oder eine per Extrapolationsverfahren aus den vorherigen Wellenfunktionen berechnete Wellenfunktion sein, siehe Abschnitt 8.5.

Die Input-Ladungsdichte  $\rho_{ein}^0$  des nullten MD-Schrittes kann z.B. durch Überlagerung von Ladungsdichten isolierter Atome berechnet werden. Die Ladungsdichten späterer MD-Schritte werden durch ein spezielles „Mixing“-Verfahren gewonnen, siehe Abschnitt 8.5, was insbesondere die Konvergenzgeschwindigkeit der SC-Schleife erhöht. Zu diesen Ladungsdichten  $\rho_{ein}$  werden die Kohn-Sham-Gleichungen  $((H - \epsilon_{n\mathbf{k}}S)|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle = 0)$  mit einem iterativen Verfahren gelöst, siehe Abschnitt 8.4. Dieses Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen ist bei weitem der rechenaufwendigste Schritt der QMD-Rechnung, so dass es sich lohnt, das Problem zu unterteilen und zu optimieren. In [38] und [58] wird beschrieben, welcher Aufwand betrieben wurde, um genaue Ergebnisse bei akzeptabler Rechenzeit erzielen zu können. Die Kohn-Sham-Gleichungen werden für konstante Potentiale ( $V^{sc}(\rho_{ein}^0) = V^{ion} + V^H(\rho_{ein}^0) + V^{xc}(\rho_{ein}^0)$ ) mit der jeweiligen Input-Ladungsdichte  $\rho_{ein}$  gelöst, woraus man dann mit

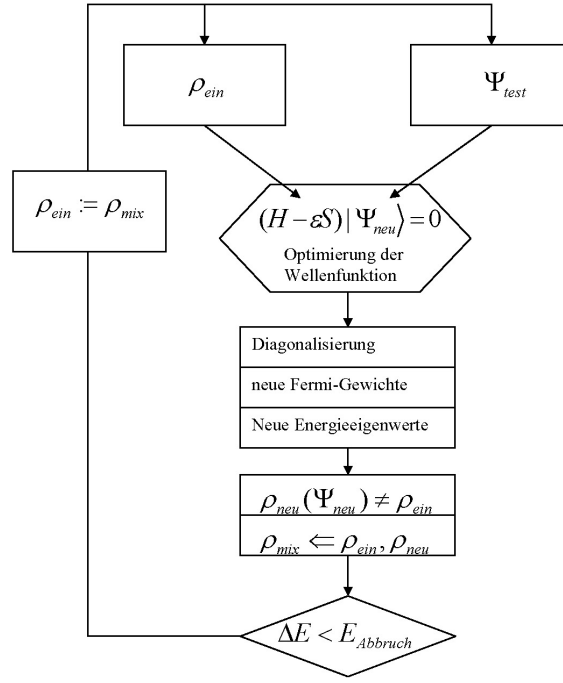


Fig. 8.2: Selbstkonsistente Schleife zur Bestimmung des Grundzustandes.

den sich hieraus abgeleiteten Partialwellenfunktionen die neue Ladungsdichte

$$\rho_{neu}(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} |\langle \mathbf{r} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle|^2 \quad (8.8)$$

berechnen kann. Aus Stabilitätsgründen ist ein Mischen von  $\rho_{ein}$  und  $\rho_{neu}$  notwendig, siehe Abschnitt 8.5.

## 8.4 Iterative Methoden für die Diagonalisierung des Kohn-Sham Hamilton-Operators

Weil das iterative Lösen der KS-Gleichungen (SC-Schleife) den rechenaufwändigsten Bestandteil in VASP darstellt, ist ein schneller Lösungsalgorithmus von essenzieller Bedeutung für eine effiziente SC-Schleife. Bei den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen wurden zwei verschiedene Iterationsmethoden verwendet:

- Konjugierte Gradienten-Methode
- Davidson-Methode

Die Methode der konjugierten Gradienten basiert auf der *steepest descent*-Mimierung.

#### 8.4.1 SD-Minimierung (*steepest descent*)

Die Minimierung einer Funktion, z.B. totale Energie  $E(\{\phi_i\})$  mit  $i = 1..N$ , ist ein wohl bekanntes und viel untersuchtes Problem [67, 68]. Bei Fehlen irgendwelcher zusätzlicher Informationen ist die SD-Methode die beste Wahl. Hierbei ist die Suchrichtung zur Erreichung des globalen Minimums in  $E$ , startend beim Anfangspunkt  $\Psi_i^0$ , durch die Richtung des steilsten Gradienten (*steepest descent*) am Punkt  $\Psi_i^0$

$$g_i^0 = -\left.\frac{\partial E}{\partial \Psi_i}\right|_{\Psi_i=\Psi_i^0} \quad (8.9)$$

gegeben. Der so ermittelten Suchrichtung folgend erreicht man den Punkt

$$\Psi_i^1 = \Psi_i^0 + \alpha^1 g_i^0, \quad (8.10)$$

der natürlich stark von der Wahl der Funktion  $\alpha^1$  abhängt. Der Punkt  $\Psi_i^1$  wird als neuer Startwert genommen, so dass man sich nach einer Reihe von Iterationsschritten dem Minimum nähert.

Bei der SD-Methode wird allerdings nicht garantiert, dass das Minimum überhaupt erreicht wird, d.h. die Stabilität der Konvergenz ist nicht ausreichend. Deshalb wurde die SD-Methode zur CG-Methode (*conjugate gradient*) weiterentwickelt.

#### 8.4.2 CG-Minimierung (*conjugate gradient*)

Bei der CG-Minimierung werden nicht nur der aktuelle Punkt  $\Psi_i$  und die entsprechenden Gradienten  $\partial E/\partial \Psi_i$  berücksichtigt, sondern auch die vorherigen Punkte und deren Gradienten, soweit vorhanden. Diese zusätzlichen Informationen können dazu genutzt werden, eine geeignetere Suchrichtung im Vergleich zum steilsten Gradienten zu finden und somit das Minimum in weniger Iterationsschritten zu finden. Tatsächlich wurde gezeigt, dass mit der CG-Methode ein Erreichen des näherungsweise quadratischen Minimums in  $N$  Schritten garantiert ist [69, 67, 68], wobei  $N$  die Anzahl der Variablen ist, von denen  $E(\{\Psi_i\})$  mit  $i = 1..N$  abhängt. Die spezielle Form des in VASP verwendeten CG-Algorithmus kann in [70] nachgelesen werden.

#### 8.4.3 Iterative Methoden zur Lösung der KS-Gleichungen

Iterative Methoden sind auf das Lösen spezieller Klassen von Unterproblemen optimiert, z.B. das Diagonalisieren von Energie-Eigenwertgleichungen. Bei allen iterativen Methoden besteht die Gemeinsamkeit, dass die ursprüngliche Hamilton-Matrix durch iterative Gleichungen für die Wellenfunktionen  $\Psi_i$  in einem iterativen Unterraum (Krylov-Raum) ersetzt wird. Insbesondere bei der Verwendung von ebenen Wellen als Basissatz, so wie sie in dieser Arbeit ausschließlich verwendet wurden, ist der Einsatz von iterativen Methoden durch die Benutzung von FFT-Operationen (*fast Fourier transforms*) mit deutlichen Gewinnen in der Rechenzeit verbunden.

## 8.4.4 Die Jacobi-Methode

Eine der ersten iterativen Methoden zur Matrixdiagonalisierung wurde 1939 von Jacobi vorgestellt. Die Grundidee der Jacobi-Methode ist das iterative Lösen der Gleichung

$$(H - \epsilon^n) |\Psi^n\rangle = |R[\Psi^n]\rangle . \quad (8.11)$$

Hierbei ist  $|\Psi^n\rangle$  der genäherte Energie-Eigenvektor,  $\epsilon^n$  der approximierte Energie-Eigenwert und  $|R[\Psi^n]\rangle$  der *residual*-Vektor (Restvektor) des  $n$ -ten Iterationsschrittes.

Durch Umformulieren des Energie-Eigenwertproblems  $(H - \epsilon) |\Psi\rangle = 0$  zu

$$|\Psi\rangle = D^{-1}(H - \epsilon) |\Psi\rangle + |\Psi\rangle \quad (8.12)$$

und unter Benutzung einer nicht singulären Matrix  $D$  ist ein Aufstellen einer Iterationsvorschrift

$$\Psi^{n+1} = \Psi^n + \delta\Psi^{n+1} \quad (8.13)$$

möglich, wobei

$$\delta\Psi^{n+1} = D^{-1}(H - \epsilon^n)\Psi^n \quad (8.14)$$

und

$$\epsilon^n = \frac{\langle \Psi^n | H | \Psi^n \rangle}{\langle \Psi^n | \Psi^n \rangle} \quad (8.15)$$

verwendet werden. Des Weiteren gilt

$$D\delta\Psi^{n+1} = R^n \quad (8.16)$$

oder anders geschrieben

$$\Psi^{n+1} = D^{-1}R^n \equiv KR^n , \quad (8.17)$$

mit  $R^n$  als *residual*-Vektor des  $n$ -ten Iterationsschrittes und  $K \equiv D^{-1}$ .

Damit diese Methode effizient arbeitet, muss die Matrix  $D$  einerseits einfacher zu invertieren sein als die Originalmatrix  $(H - \epsilon)$  und andererseits so gewählt werden, dass die Änderung  $\delta\Psi^{n+1}$  möglichst nahe an den korrekten Eigenvektor heranzuführt. Aus Störungsrechnungen ist bekannt, dass falls der Hamilton-Operator diagonal dominant ist, der diagonale Teil des Hamilton-Operators eine gute Wahl für die Matrix  $K$  ist [40]. Die Matrizen  $K$  und  $D$  werden auch vorkonditionierende Matrizen genannt, da sie das allgemeine Problem der Matrixdiagonalisierung auf ein bestimmtes Gebiet von Teilproblemen einschränken.

### 8.4.5 Iterative Davidson-Algorithmen

Ein Verfahren, das sich die Vorteile der iterativen Methoden zu Nutze macht und insbesondere für die Berechnung von elektronischen Strukturen im Rahmen der Quantenmechanik immer Verwendung findet, ist die Methode nach Davidson, siehe [40]. Davidson-Algorithmen zeichnen sich dadurch aus, dass sie für Probleme mit stark diagonal dominanten Matrizen besonders gut geeignet sind und umso höhere Konvergenzgeschwindigkeiten aufweisen, je diagonal dominanter die zu diagonalisierenden Matrizen sind, was insbesondere bei DFT-Rechnungen mit ebenen Wellen als Basisfunktionen der Fall ist.

Der diagonale Teil einer Hamilton-Matrix kann als

$$D_{mm'} = H_{mm'}\delta_{mm'} \quad (8.18)$$

geschrieben werden, so dass das Energie-Eigenwertproblem  $H\Psi = \epsilon\Psi$  zu

$$(H - D)\Psi = (\epsilon I - D)\Psi \quad (8.19)$$

oder

$$\Psi = (\epsilon I - D)^{-1}(H - D)\Psi \quad (8.20)$$

umformuliert werden kann, wobei  $I$  die unitäre Matrix ist. Die spezielle in VASP verwendete Form des Davidson-Algorithmus kann in [70] nachgelesen werden.

## 8.5 Das Mischen der Ladungsdichten

Das effiziente Mischen der Ladungsdichten ist von entscheidender Bedeutung für eine schnelle Konvergenz der einzelnen selbstkonsistenten Schritte. Die zentrale Größe ist dabei der Ladungsdichte-Residual-Vektor

$$R[\rho_{in}] = \rho_{out}[\rho_{in}] - \rho_{in} . \quad (8.21)$$

### 8.5.1 Lineares Mischen der Ladungsdichten

Lineares Mischen mit Faktor  $A$  oder auch *steepest descent mixing*:

$$\rho_{in}^{m+1} = \rho_{in}^m + AR[\rho_{in}^m] . \quad (8.22)$$

Für gewöhnlich weist das lineare Mischen eine eher geringe Konvergenzgeschwindigkeit auf. Deshalb wurde in dieser Arbeit die Methode des Pulay-Mischen verwendet.

### 8.5.2 Pulay-Mischen der Ladungsdichten

Beim Mischen der Ladungsdichten nach Pulay (Pulay-Mischen) werden die Input-Ladungsdichten und die Residual-Vektoren für mehrere Iterationsschritte gespeichert. Daraus lässt sich eine neue optimale Input-Ladungsdichte bestimmen

$$\rho_{in}^{opt} = \sum_i \alpha_i \rho_{in}^i . \quad (8.23)$$

Unter der Annahme von Linearität des Residual-Vektors bezüglich der Input-Ladungsdichten lässt sich  $R[\rho_{in}^{opt}]$  als

$$R[\rho_{in}^{opt}] = R\left[\sum_i \alpha_i \rho_{in}^i\right] = \sum_i \alpha_i R[\rho_{in}^i] \quad (8.24)$$

angeben. Wie in [58] beschrieben, muss die optimale Input-Ladungsdichte die Norm des Residual-Vektors

$$\langle R[\rho_{in}^{opt}] | R[\rho_{in}^{opt}] \rangle \quad (8.25)$$

minimieren unter Berücksichtigung der Bedingung

$$\sum_i \alpha_i = 1 , \quad (8.26)$$

welche die Ladungserhaltung garantiert. Die optimalen  $\alpha_i$  sind dabei als

$$\alpha_i = \frac{\sum_j A_{ji}^{-1}}{\sum_{kj} A_{kj}^{-1}} \quad (8.27)$$

mit

$$A_{ij} = \langle R[\rho_{in}^j] | R[\rho_{in}^i] \rangle \quad (8.28)$$

gegeben.

## 8.6 Berechnungsaufwand, Konvergenz und Anzahl der Iterationen

Für einen ebene-Wellen-Code entspricht die Lösung der Kohn-Sham Energie-Eigenwert-Gleichung der Diagonalisierung einer  $N_{plw} \times N_{plw}$ -Matrix, wobei  $N_{plw}$  die Anzahl der verwendeten ebenen Wellen ist. Zur Diagonalisierung sind im Allgemeinen mindestens  $N_{plw}^3$  Rechenoperationen notwendig. Eine Beschleunigung der Rechengeschwindigkeit erreicht man, indem statt aller  $N_{plw}$  Energie-Eigenwerte nur die niedrigsten  $N_{band}$  Energie-Eigenwerte berechnet werden, womit sich die Anzahl der Operationen im Allgemeinen auf  $N_{band} \times N_{plw}^2$  reduziert. Zur weiteren Reduzierung des Rechenaufwands werden iterative Methoden (CG- und Davidson-Methode) verwendet, die auf die Lösung der Kohn-Sham Gleichungen optimiert sind, siehe Unterabschnitt 8.4.2 und 8.4.5 . Beide Verfahren werten  $(H - \epsilon_{\mathbf{k}} S) |\phi_{\mathbf{k}}\rangle = 0$  aus, so dass

nicht die gesamte Hamiltonmatrix gespeichert werden muss. Außerdem ist somit eine Aufteilung in verschiedene Unterprobleme möglich. So ist z.B. der Anteil der kinetischen Energie in ebener-Wellen-Darstellung als  $\langle \mathbf{G} + \mathbf{k} | T | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{2} (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}}$  im Impulsraum angegeben. Die Auswirkung des lokalen Pseudopotentials auf die Wellenfunktion im Ortsraum kann als  $\langle \mathbf{r} | V | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle = V(\mathbf{r}) \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  geschrieben werden und muss noch in den Impulsraum Fourier-transformiert werden, wobei unter Benutzung einer FFT  $N_{FFT} \ln N_{FFT}$  Operationen benötigt werden.

Wegen der Kleinman-Bylander Faktorisierung, siehe Kapitel 6 und 7, kann der nichtlokale Anteil des Pseudopotentials  $\sum_{i,j} D_{ij} |\beta_j\rangle \langle \beta_i| \phi_{n\mathbf{k}}\rangle$  wie folgt ausgewertet werden:

$$\begin{aligned} C_{in\mathbf{k}} &= \langle \beta_i | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle \\ &= \frac{\Omega}{N_{FFT}} \sum_{\mathbf{r}} \langle \beta_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle = \frac{\Omega}{N_{FFT}} \sum_{\mathbf{r}} \beta(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \langle \beta_i | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} \bar{\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} . \end{aligned}$$

Da Partialwellenfunktionen die Orthogonalitätsbedingung erfüllen müssen, wird diese in einem Orthogonalisierungsverfahren, das mit  $N_{band}^2 \times N_{plw}$  skaliert, explizit gewährleistet.

Für die physikalischen Fragestellungen dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die Orthogonalisierung der Wellenfunktion den dominanten Teil eines jeweiligen selbstkonsistenten Schrittes ausmacht und der gesamte Algorithmus mit mindestens  $N_{band}^2 \times N_{plw}$  skaliert.

## 8.7 Zusammenfassung von Kapitel 8

Es wurde in diesem Kapitel die Methode QMD-Simulation, wie sie im Programmpaket VASP implementiert ist, vorgestellt. Dabei wurde auf die verschiedenen verwendeten Näherungen und insbesondere auf die benutzten Lösungsalgorithmen für die Kohn-Sham Gleichungen eingegangen. Die Abhängigkeit des Rechenaufwandes von den verschiedenen Parametern wurde dargestellt, wobei festgestellt wurde, dass die QMD-Rechnungen mindestens mit  $N_{band}^2 \times N_{plw}$  skalieren. Für die Erstellung der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse der QMD-Simulationen wurde ausschließlich das Programmpaket VASP verwendet.



## 9. RUBIDIUM UND CÄSIUM

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Quanten-Molekulardynamik-Simulationen für expandierte fluide Alkalimetalle Rb und Cs durchgeführt. Die so gewonnenen Paar-korrelationsfunktionen werden mit Resultaten aus Röntgenstreu- und Röntgenbeugungsexperimenten verglichen. Die in den Experimenten beobachteten strukturellen Änderungen entlang der thermischen Expansion wurden reproduziert. Zustandsdichten und Ladungsdichten, die aus den Rechnungen gewonnen wurden, liefern Hinweise auf einen kontinuierlichen Übergang vom Metall nahe dem Tripelpunkt hin zum Nichtmetall nahe dem kritischen Punkt durch eine zunehmende Lokalisierung der quasifreien Elektronen an den Ionen entlang der thermischen Expansion.

### 9.1 *Einleitung*

Die physikalischen Eigenschaften von fluiden Alkalimetallen und Quecksilber wurden sowohl experimentell als auch theoretisch intensiv untersucht [71]. Der bei fluiden Metallen im Vergleich zu Lennard-Jones-Systemen interessanteste Effekt ist die Dichteabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen den geladenen und neutralen Teilchen. Dies führt zu einer starken Abhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften vom jeweiligen Zustand, wobei ein Metall-Nichtmetall-Übergang in der Nähe des kritischen Punktes parallel zum Flüssigkeit-Gas-Phasenübergang stattfindet. Dieser simultane elektronische und thermodynamische Übergang führt zu einer Reihe von Besonderheiten, wie z.B. der Asymmetrie der Koexistenzkurve.

Die strukturellen Änderungen im Fluid entlang der Schmelzlinie wurden mittels Neutronenstreuung-, Röntgenstreuung- und Röntgenbeugung-Experimenten gemessen für Cs [72] und Rb [73, 74]. Diese Experimente sagen einen kontinuierlichen Übergang vom metallischen Fluid, das durch eine kurzreichweitige abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung charakterisiert ist, in der Nähe und über dem Schmelzpunkt zu einem atomaren Gas voraus, welches mit Lennard-Jones-artigen Potentialen beschrieben werden kann. Der sich daraus ableitende Metall-zu-Nichtmetall-Übergang ist eine Folge der Relokalisierung freier Leitungselektronen an den Ionen mit ansteigender Expansion. Dieses einfache Bild beschreibt den qualitativen Verlauf. Zur quantitativ exakten Beschreibung ist allerdings die Behandlung von fundamentalen Problemen der Vielteilchenphysik, wie Unordnung und Korrelationen notwendig. Des Weiteren ist das dichte Gas der expandierten Alkalimetalle nicht monoatomar wie in Edelgasen, sondern besteht vielmehr auch aus Dimeren und anderen sowohl neutralen als auch geladenen Clustern, wie es bereits in Experi-

menten [75] nachgewiesen und einigen chemischen Modellen [76, 77] vorhergesagt wurde. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Ionisationsgrad entlang der Koexistenzlinie wurde in chemischen Modellen untersucht und qualitativ gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten erzielt [78].

Allerdings benötigen chemische Modelle genaue Informationen über die dichte- und temperaturabhängigen Ionisationsenergien, Potentiale sowie Streuquerschnitte der einzelnen Partikel. Des Weiteren kann in der Nähe der Metall-Nichtmetall-Übergangsregion die Unterscheidung zwischen *gebundenen* und *freien* Elektronen nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Auf Grund der Restriktionen der chemischen Modelle können Simulationstechniken und Integralgleichungsmethoden, die auf dem physikalischen Bild basieren, einen genaueren Blick auf die dichte- und temperaturabhängigen Änderungen der elektronischen Bindungen und der damit verbundenen physikalischen Eigenschaften gewähren. Klassische Molekulardynamikstudien wurden für flüssige Alkalimetalle unter Benutzung von empirischen Pseudopotentialen [79, 80] oder effektiven Paarpotentialen bereits durchgeführt. Die effektiven Pseudopotentiale können z.B. aus gemessenen statischen Strukturfaktoren unter Benutzung der *Inversen Methode* [81, 82] abgeleitet werden.

Unter Anwendung der DFT kann ein Satz von Integralgleichungen zur Berechnung von Paarkorrelationsfunktionen in dichten Plasmen abgeleitet werden [83, 84]. Diese *Quantal Hypernetted Chain*-Näherung wurde auf verschiedene Systeme, einschließlich komprimiertes flüssiges Rb [85] erfolgreich angewendet.

Die Methode der orbitalfreien MD-Simulationen [86] basiert auf einfachen kinetischen Energiefunktionalen, wie z.B. dem Thomas-Fermi Funktional, welche den rechen-technischen Aufwand im Vergleich zu vollen DFT-Rechnungen deutlich reduzieren. Dadurch können Simulationen mit großen Teilchenzahlen und großen Anzahlen von Simulationsschritten durchgeführt werden, womit dann dynamische Größen wie z.B. der dynamische Strukturfaktor ermittelt werden können. Die orbitalfreien MD-Simulationen haben sich insbesondere für hohe Temperaturen ( $T > 10\text{eV}$ ) bewährt, während diese Näherung bei niedrigeren Temperaturen zu physikalisch nicht sinnvollen Lösungen führt.

Moderne *state of the art*-QMD-Simulationen kombinieren hoch entwickelte statische Strukturberechnungen unter Verwendung der DFT mit klassischen MD-Simulationen, womit sie zu einem leistungsfähigen Werkzeug zur Behandlung der statischen und dynamischen physikalischen Eigenschaften von Coulomb-Systemen innerhalb des physikalischen Bildes werden, siehe [49] für einen Überblick. QMD-Simulationen benötigen massive Parallelisierung und wurden auf viele fundamentale Fragestellungen auf dem Gebiet der warmen dichten Materie wie z.B. Al [1], H [2] und Cu [4] angewendet.

Die ersten QMD-Simulationen für expandiertes flüssiges Rb und Cs wurden unter Verwendung der Born-Oppenheimer Näherung im Rahmen der lokalen Dichtennäherung der DFT [87, 88] durchgeführt. Wegen des großen Rechenaufwandes konnten zur damaligen Zeit nur wenige (2-3) Dichte-Temperatur-Punkte untersucht

werden. Dabei war der Punkt mit der geringsten Dichte ungefähr die dreifache kritische Dichte. Weitere Rechnungen wurden entlang der Schmelzlinie von Rb [89, 90] durchgeführt und mit experimentellen Daten [91] verglichen, wobei eine qualitative Übereinstimmung festgestellt wurde.

Die Verwendung von GGA-Funktionalen ist im Allgemeinen besser zur Berechnung von Zuständen nahe dem kritischen Punkt geeignet als LDA-Funktionale, da starke Inhomogenitäten in der Elektronendichte auftreten können und somit die lokale Dichtenäherung unpräzise wird. Vor den 2006 in [5] veröffentlichten Resultaten wurden GGA-Funktionale zur Berechnung von flüssigem Rb und Cs nur einmal verwendet, um einen Dichte-Temperatur-Punkt nahe dem kritischen Punkt von Rb zu untersuchen. Dabei wurde die Existenz von kurzlebigen Dimeren unter diesen Bedingungen postuliert [92], welche vorhergesagt wurden, um den inelastischen Peak aus Experimenten [73] zur Bestimmung des dynamischen Strukturfaktors zu erklären. In unseren Simulationen haben wir eher Trimere, Tetramere und kleinere Cluster in dieser Dichte-Temperatur-Region gefunden, welche den inelastischen Peak in Rb ebenfalls erklären können.

In diesem Kapitel werden umfassende Studien, basierend auf QMD-Simulationen unter Benutzung von GGA-Funktionalen im Rahmen der DFT, vorgestellt, um strukturelle Eigenschaften von expandierten Rb- und Cs-Fluiden zu erklären. Dazu wurden mehrere Punkte vom Schmelzpunkt bis hin zum kritischen Punkt, welche den nahezu gesamten Bereich der Dichte-Temperatur-Ebene der in [74, 73] publizierten Experimente abdecken, berechnet. Dabei wurde der Fokus auf die Gewinnung von Strukturinformationen durch die Interpretation der Paarkorrelationsfunktionen gerichtet. Zur Bestimmung der physikalischen Ursachen der strukturellen Änderungen parallel zum Metall-Nichtmetall-Übergang entlang der thermischen Expansion wurden die Zustandsdichte (*density of states* DOS) und die Elektronendichte (*electronic charge density* ECD) ausgewertet.

## 9.2 QMD-Simulationen für Rb und Cs-Fluide

QMD-Simulationen nutzen die Vorteile von *state of the art*-Rechnungen zur Bestimmung der elektronischen Struktur im Rahmen der DFT für eine bestimmte Anzahl von Ionenkonfigurationen. Das Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen für ein effektives und gut getestetes Pseudopotential berücksichtigt die Beiträge der Ionen, den klassischen Hartree-Term der Elektronen und die quantenmechanischen Austausch- und Korrelationsbeiträge. Die Kräfte auf die Ionen werden für jeden QMD-Schritt durch Auswertung der Elektronendichte der jeweiligen Ionenkonfiguration neu berechnet. Bei der Erstellung dieser Arbeit wurden *ab initio* Molekulardynamik-Simulationen im Rahmen von Mermin's *finite temperature*-DFT [36] durchgeführt. Dazu wurde der Code VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) verwendet [93, 58, 66, 94], der ein Ebene-Wellen-DFT-Code ist und an der Universität Wien entwickelt wurde, siehe Kapitel 8. Um den Rechenaufwand zu minimieren, wurde die *frozen core*-Näherung angewendet, wobei nur die äußeren aktiven Elektronen, normalerweise die Valenz-

elektronen, quantenmechanisch auf dem Level der DFT behandelt werden. Die elektronische Wellenfunktion, bestehend aus den Kohn-Sham-Partialwellenfunktionen, wird bei jedem MD-Schritt neu in den quantenmechanischen Grundzustand relaxiert, was im Vergleich zur Car-Parrinello-Methode den Vorteil hat, dass die ionischen und elektronischen Freiheitsgrade entkoppeln und somit auch bei Konfigurationen mit kleiner Bandlücke keinen Transfer von der kinetischen Energie der Ionen auf die Elektronen existiert. Zur Strukturuntersuchung von Rb- und Cs-Fluiden wurde in dieser Arbeit eine Simulationsbox mit 32 bis 64 Atomen und periodische Randbedingungen gewählt, wobei 7 Elektronen pro Atom in DFT-Rechnung mit eingeflossen sind. Die Kern-Wellenfunktionen wurden unter Benutzung von Vanderbilt [52] US-Pseudopotentialen modelliert, siehe Kapitel 6. Diese US-Pseudopotentiale sind Bestandteil des VASP-Codes und werden seit einigen Jahren weltweit verwendet und, falls erforderlich, verbessert. Die US-Pseudopotentiale reduzieren den Rechenaufwand, da sie mit einer deutlich geringeren Anzahl ebener Wellen ebenso exakte Resultate ermöglichen wie NC-Pseudopotentiale. Dieser Vorteil wird aber durch eine kompliziertere Erstellung der US-Pseudopotentiale erkauft, da mehr Parameter unter einer relativ großen Anzahl von Nebenbedingungen optimiert werden müssen, siehe Kapitel 6. Als Dichtefunktionale der Austausch-Korrelationswechselwirkung wurden GGA- und LDA-Funktionale verwendet, siehe Kapitel 4. Dabei hat sich gezeigt, dass die Verwendung von GGA-Funktionalen mit der Parametrisierung von Perdew und Wang [29] bei einem Ebene-Wellen-Energie-Cutoff  $E_{\text{cut}}$  von 100 eV präzise Ergebnisse ermöglichen. Für die Darstellung der Brillouin-Zone wurde nur der  $\Gamma$ -Punkt benutzt.

Bei diesen QMD-Läufen ist die Teilchendichte durch die Größe der Superzelle und Teilchenanzahl fixiert. Es wird ein kanonisches Ensemble simuliert, wobei Teilchenzahl, mittlere Temperatur und das Volumen der Superzelle Erhaltungsgrößen sind. Während der einzelnen Simulationsläufe wird die Iontemperatur auf einem vordefinierten Niveau gehalten, indem ein Nosé-Hoover Thermostat die kinetische Energie der Ionen und somit deren Temperatur reguliert. Die Temperatur der Elektronen wird durch eine Fermi-Verteilung der partiellen Besetzungszahlen der einzelnen Energiebänder fixiert [66]. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung werden die Ionen klassisch behandelt. Durch die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen mit einem *Predictor-Corrector*-Algorithmus vierter Ordnung werden die Ionenbewegungen ausgewertet. Durch die Anwendung des Hellmann-Feynman-Theorems werden die Kräfte auf die Ionen quantenmechanisch auf dem Niveau der DFT berechnet. Nach einigen hundert Simulationsschritten ist das System im thermodynamischen Gleichgewicht, woraufhin der eigentliche QMD-Lauf mit 500 bis 1000 Simulationsschritten gestartet wird.

Die Zeitschritte werden für jeden QMD-Lauf fixiert. Für thermisch expandiertes Rb und Cs haben sich Zeitschritte von 10 bis 20 fs als sinnvoll erwiesen. Die Paarkorrelationsfunktionen werden durch Mittelung über alle Gleichgewichtstrajektorien eines QMD-Laufes berechnet.

Die Wellenfunktionen werden in ebene Wellen entwickelt, so dass der Rechenaufwand

mit abnehmender Dichte steigt, wenn die Teilchenzahl konstant ist und sich somit die Größe der Simulationsbox bei sinkender Teilchendichte erhöht. So benötigte beispielsweise 2005 ein typischer QMD-Lauf 30 bis 50 Tage auf einem PC. Es war somit unerlässlich auf massiv parallelen Computernetzwerken wie z.B. dem HLRN zu arbeiten, um die Rechenzeit zu reduzieren.

### 9.3 Resultate für die Paarkorrelationsfunktionen

In diesem Abschnitt werden die Paarkorrelationsfunktionen  $g(r)$  für Rb (Abbildung 9.2) und Cs (Abbildung 9.1) bei verschiedenen Dichten und Temperaturen entlang der thermischen Expansion vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt und in [5] veröffentlicht wurden. Des Weiteren werden die QMD-Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Die Koordinationszahlen  $N_1$ , die durch

$$N_1 = 2\rho \int_0^{R_1} 4\pi r^2 g(r) dr \quad (9.1)$$

definiert sind, und die Nächste-Nachbar-Abstände  $R_1$ , welche die Position des ersten Peaks in  $g(r)$  beschreiben, wurden aus den QMD-Paarkorrelationsfunktionen ermittelt und sind in Abbildung 9.3 dargestellt.

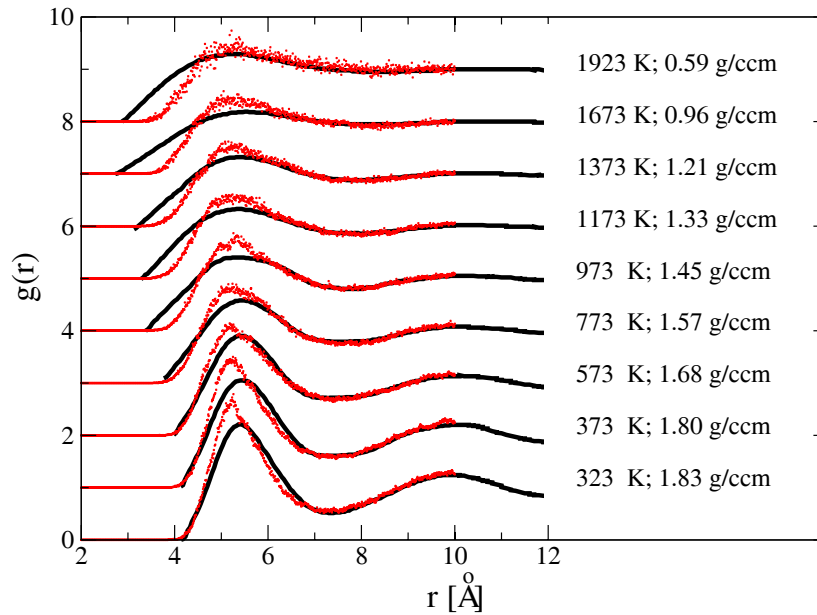


Fig. 9.1: Paarkorrelationsfunktion für expandiertes fluides Cs: QMD Simulationen (rote Datenpunkte) im Vergleich zu Neutronenstreu-Experimenten (schwarze Linien) [72].

Der Vorteil der hier gezeigten QMD-Daten im Vergleich zu den eingangs erwähnten schon älteren QMD-Daten aus [87, 88, 89, 90] ist die umfassende Anwendung von US-Pseudopotentialen in GGA-PW91-Parametrisierung, wodurch effiziente und präzise

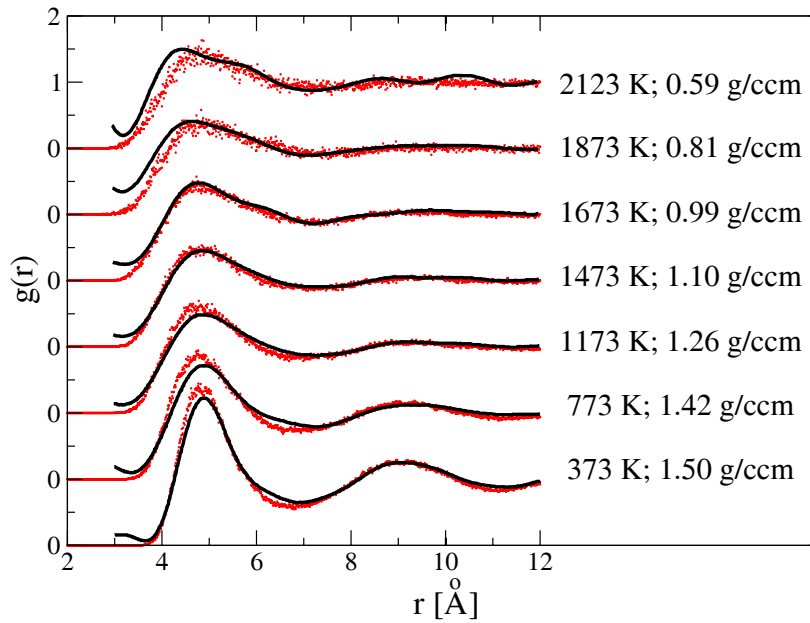


Fig. 9.2: Paarkorrelationsfunktion für expandiertes fluides Rb: QMD Simulationen (rote Datenpunkte) im Vergleich zu Röntgenstreu- und Röntgenbeugungsexperimenten (schwarze Linien) [74].

Simulationen für expandierte Alkalimetalle möglich werden. So führt einerseits die Verwendung von GGA-Funktionalen zu genaueren Resultaten als die Benutzung von LDA Funktionalen (insbesondere bei den dünnen Fluiden in der Nähe des kritischen Punktes), während andererseits die US-Pseudopotentiale Effizienzvorteile im Vergleich zu den herkömmlichen NC-Pseudopotentialen ermöglichen. Insbesondere für Elemente der ersten Hauptgruppe kann die Reduzierung der Rechenzeit durch den Einsatz von US-Pseudopotentialen enorm sein [51].

Aus Abbildung 9.1 und 9.2 erkennt man, dass die QMD-Paarkorrelationsfunktionen mit den experimentellen Resultaten gut übereinstimmen. Demnach ist die QMD-Methode mit dem hier verwendeten Satz an Parametern und Pseudopotentialen hervorragend geeignet, um die Struktur von Rb- und Cs-Fluiden für einen weiten Dichte- und Temperaturbereich vom Schmelzpunkt bis in die Nähe des kritischen Punktes zu reproduzieren und zu erklären.

Eine typische Besonderheit von strukturellen Änderungen entlang der thermischen Expansion von flüssigen Alkalimetallen hin zum Gaszustand ist das abnehmende Maximum des ersten und des zweiten Peaks der Paarkorrelationsfunktion bei gleichzeitig konstanter Position des ersten Peaks, so wie es bereits in den Experimenten [72, 74] zu erkennen war. In einer ersten Vermutung könnte man annehmen, dass die Struktur bei der thermischen Expansion im Wesentlichen erhalten bleibt und sich nur die interatomaren Abstände ändern. Die Analyse der Paarkorrelationsfunktion führt allerdings zu dem Schluss, dass der interatomare Abstand nahezu gleich bleibt, während sich die Struktur signifikant ändert. Diese Änderung kann als

ein Bindungsnetzwerkproblem behandelt werden und wurde mit dem *reverse*-Monte-Carlo-Algorithmus [95] untersucht. Bei hohen Dichten und niedrigen Temperaturen ist das Bindungsnetzwerk dicht mit einer hohen Koordinationszahl  $N_1$ . Entlang der thermischen Expansion hin zum kritischen Punkt bleibt der Nächste-Nachbar-Abstand konstant, während die Koordinationszahl  $N_1$  stetig abnimmt von 8 (Cs) und 7 (Rb) beim Schmelzpunkt hinunter auf 3 (Cs) und 2 (Rb) für die niedrigsten hier untersuchten Dichten in der Nähe der kritischen Punktes, siehe Abbildung 9.3. Die Struktur ändert sich bei diesem Übergang von einem homogenen bcc-ähnlichen Fluid hin zu einem inhomogenen Fluid und endet bei sehr niedrigen Dichten in einem Gaszustand, wobei das Gas dann nur noch aus ungebundenen Atomen und stabilen Molekülen besteht. Der Zustand des verdünnten Gases wurde mit den QMD-Simulationen noch nicht erreicht, da in der Nähe des kritischen Punktes ein dichtes Gas besteht. Beim Übergang vom bcc-ähnlichen Fluid hin zum dünnen Gas treten kurzlebige Trimere, Tetramere und kleinere Cluster im dichten Gas auf. Der interatomare Abstand bei diesen lokalen Unterstrukturen entspricht dem des bcc-Grundzustandes bei Normalbedingungen.

Bei Dichten kleiner als  $1.0 \text{ g/cm}^3$  zeigt die Paarkorrelationsfunktion von Rb, dargestellt in Abbildung 9.2, im Vergleich zur Normaldichte eine leichte Änderung der Form beim ersten und zweiten Peak. Diese Änderung wurde mit einer beginnenden Dimerisation in flüssigem Rb [74] in Verbindung gebracht.

Das Entstehen von Dimeren sowie geladenen und neutralen Clustern in expandierenden flüssigen Metallen wurde mit Hilfe von chemischen Modellen bereits 1989-1993 vorhergesagt [76, 77, 78]. Frühere QMD-Simulationen [92] haben in der Übergangsregion zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt ergeben, dass Rb-Trimere häufiger auftreten als Rb-Dimere, siehe auch Abschnitt 9.4. Eine genaue Auswertung der QMD-Ionenkonfigurationen an den einzelnen Dichte- und Temperaturpunkten zeigt jedoch, dass sich die Zusammensetzung der auftretenden Cluster während der Expansion ändert. Beim Schmelzpunkt startend treten eher größere aber instabile, kurzlebige Cluster auf, die mit der Expansion immer kleiner werden. In der Nähe des kritischen Punktes herrschen dann stabile Dimere vor, siehe [96].

Die Abweichungen zwischen den QMD-Resultaten und der experimentell bestimmten Paarkorrelationsfunktionen, siehe Abbildung 9.1, nehmen entlang der Expansion zu. Um diese Abweichungen zu erklären, wurden drei mögliche Ungenauigkeitsursachen identifiziert. Als erstes muss erwähnt werden, dass sowohl die Experimente als auch die QMD-Simulationen bei zunehmender Expansion immer schwieriger werden und die möglichen Ungenauigkeiten und Abweichungen zunehmen. Dazu wäre es interessant, Cs noch einmal mit einer Röntgenmethode zu untersuchen, denn natürlich haben die frühen wegweisenden Neutronenstreuexperimente für Cs [72] nicht die Präzision heutiger Untersuchungsmethoden mit Hilfe von aus Synchrotronstrahlungsquellen gewonnenen Röntgenstrahlen, wie sie z.B. bei Rb in [74] verwendet wurden. Eine andere mögliche Erklärung der Abweichung ist die relativ hohe Atommasse von Cs, die dazu führt, dass relativistische Effekte berücksichtigt werden müssen. In der von uns gewählten Methode sind relativistische Effekte bereits im

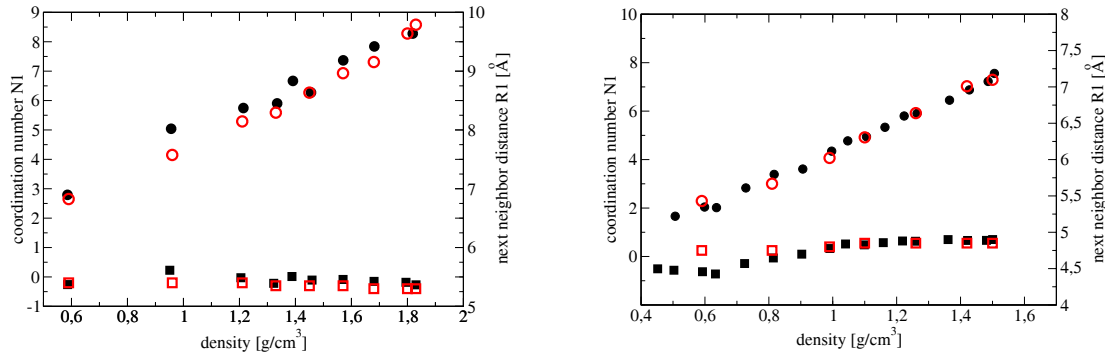


Fig. 9.3: Koordinationszahl (Kreise) und Nächste-Nachbar-Abstand (Quadrate) für expandiertes fluides Cs (links) und Rb (rechts). Die schwarzen Symbole repräsentieren die experimentellen Resultate, während die QMD-Ergebnisse rot dargestellt sind.

Pseudopotential näherungsweise enthalten, aber es stellt sich dennoch die Frage nach der Qualität und Gültigkeit der relativistischen Näherung in den Pseudopotentialen. Die dritte Quelle möglicher Ungenauigkeiten ist die Tatsache, dass Cs eine kleinere Ionisationsenergie aufweist als Rb. Das führt möglicherweise dazu, dass der Übergang von der metallischen Flüssigkeit hin zum nichtmetallischen Gas in Cs drastischer und abrupter erfolgt als in Rb. Bei Verwendung von Ebene-Wellen-Codes wie VASP, der ursprünglich für Rechnungen in periodischen Systemen bei Festkörperdichten entwickelt wurde, ist gerade die Behandlung der atomaren Zustände im dünnen isolierenden Gas mit stark lokalisierten Valenzelektronen prinzipiell schwierig, da hier „harte“ Pseudopotentiale mit einem recht hohen Ebene-Wellen-Energie-Cutoff  $E_{cut}$  verwendet werden müssen, was wiederum zu sehr langwierigen und aufwendigen Rechnungen führt. Deshalb wurden für [5] auch keine Zustände bei noch geringeren Dichten und höheren Temperaturen untersucht. Da aber auch neuere QMD-Simulationen die ausgeprägte Formänderung der ersten Peaks in Rb nicht nachvollziehen konnten [96], ist keineswegs klar, ob hier die QMD-Resultate oder die experimentellen Ergebnisse näher an der „wahren“ Paarkorrelationsfunktion liegen. Diese offene Frage kann nur durch neue Experimente geklärt werden.

#### 9.4 Zustandsdichte und Elektronendichte

Neben den Strukturinformationen sind auch elektronische Eigenschaften wie z.B. die Zustandsdichte (DOS) und die elektronische Ladungsdichte (ECD) über die QMD-Methode mit VASP zugänglich. Exemplarisch sind in Abbildung 9.4 die Zustandsdichten für typische Zustände von Rb entlang der Expansion dargestellt. Für diese Rechnungen wurden nicht nur der  $\Gamma$ -Punkt, sondern 32 verschiedene  $k$ -Punkte für verschiedene repräsentative „Schnappschüsse“ verwendet. Das Maximum der DOS ist relativ zur Fermi-Energie in Richtung niedrigerer Energien leicht verschoben, und die Absolutwerte der DOS reduzieren sich entlang der Expansion. Daraus wird



ersichtlich, dass das *nearly free electron*-Verhalten der „einfachen“ Alkalimetalle nahe dem Tripelpunkt zunehmend verschmierter wird, je näher sich das System am kritischen Punkt befindet. Eine strikte Lokalisierung der Elektronen im Sinne eines atomaren Gases hat auch bei der niedrigsten hier untersuchten Dichte noch nicht stattgefunden, weshalb sich in der DOS noch kein entsprechendes Pseudogap geöffnet hat.

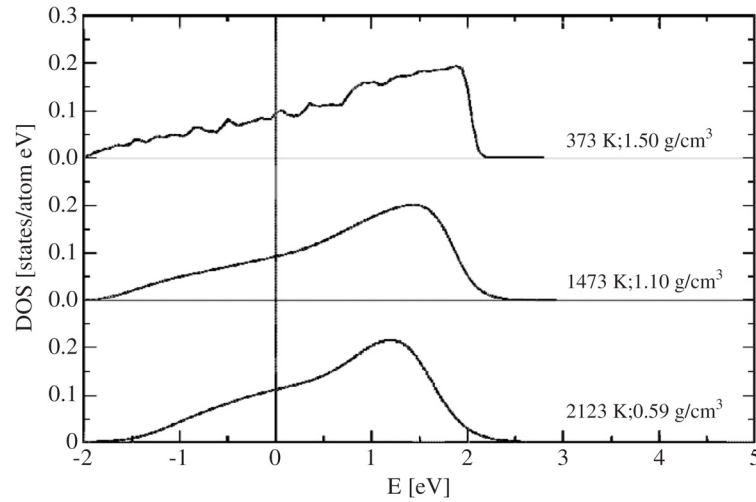


Fig. 9.4: Elektronische Zustandsdichte für Rb. Die vertikale Linie kennzeichnet die Fermi-Energie.

Des Weiteren zeigen wir Konturplots der Elektronendichte (*electronic charge density* ECD) in Rb für die zwei berechneten Grenzfälle nahe dem Tripelpunkt (Abbildung 9.5) und dem kritischen Punkt (Abbildung 9.6), ähnlich wie in [88, 92]). Diese „Schnappschüsse“ repräsentieren die ECD in der Simulationsbox entlang 9 äquidistanter Ebenen vom Boden (1) bis zur Spitze (9) für eine typische Gleichgewichtskonfiguration. Man erkennt sehr deutlich, dass mit zunehmender Expansion die Elektronendichte stark inhomogen wird, d.h. in der Nähe des kritischen Punktes entstehen größere Lücken in der Elektronenverteilung, währenddessen nahe dem Tripelpunkt eine eher gleichmäßigen Verteilung (homogenes Elektronengas) auftritt. In der Nähe des kritischen Punktes tritt eine verstärkte Formierung von Zwei- und Dreipartikelclustern auf, wohingegen größere Clustern kaum noch zu finden sind. Diese „Schnappschüsse“ der Elektronendichteverteilung auswertend kann geschlussfolgert werden, dass überwiegend kurzlebige Dimere und Trimere entstehen und neben den nicht gebundenen Ionen vorherrschend sind. Dieser Trend stimmt mit dem Verhalten der Koordinationszahl, siehe Abbildung 9.3, und den Resultaten aus [92] überein. Mit abnehmender Dichte ist eine zunehmende Lokalisierung der Elektronen an den Ionen zu beobachten, was wiederum als ein starker Indikator für einen Übergang vom metallischen hin zum nichtmetallischen Verhalten entlang der Expansion gewertet werden kann, welcher sich in einer abnehmenden Leitfähigkeit manifestieren sollte, so wie es auch im Experiment z.B. für Cs [97] beobachtet wurde. Dieses prinzipielle

Verhalten wurde 1992 unter Verwendung chemischer Modelle von R. Redmer *et al.* in [78] bereits vorhergesagt.

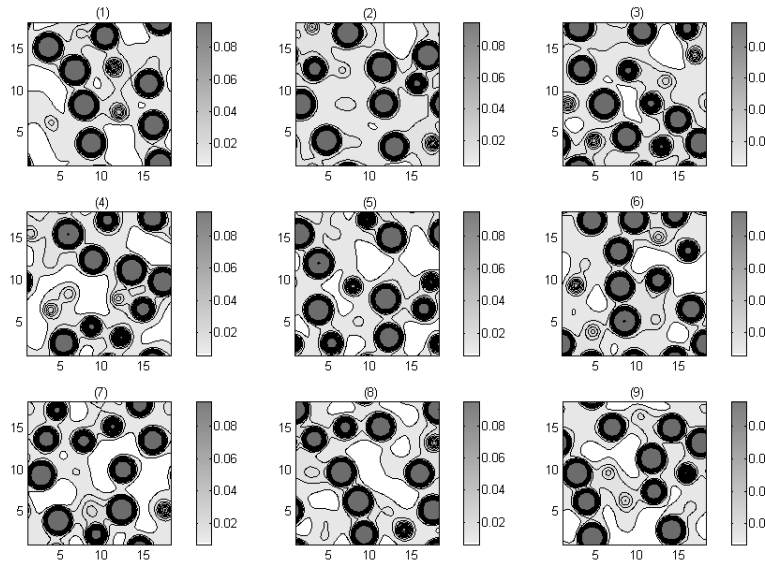


Fig. 9.5: Konturplots der ECD in Rb nahe dem Tripelpunkt bei 373 K und  $1.5 \text{ g/cm}^3$  entlang 9 äquidistanter Ebenen in der Simualtionsbox von der Spitze (1) bis zum Boden (9). Die x- und y-Achse der Ebenen sind in Å gegeben, während der Farbcode für die elektronische Ladungsdichte in Einheiten von  $e/\text{Å}^3$  steht.

## 9.5 Zusammenfassung

Es wurden QMD-Simulationen für expandiertes flüssiges Rb und Cs durchgeführt. Die Übereinstimmung der berechneten Paarkorrelationsfunktionen mit den experimentellen Ergebnissen ist sehr gut für Rb und qualitativ gut für Cs. Die aus den QMD-Rechnungen extrahierten Koordinationszahlen und Nächste-Nachbar-Abstände folgen den experimentell ermittelten. Dieses Verhalten von abnehmender Koordinationszahl bei nahezu konstanten Nächste-Nachbar-Abständen entlang der Expnsion kann innerhalb des Netzwerkproblems erklärt werden [95] und wird durch eine Auswertung der Ionenpositionen während der QMD-Läufe bestätigt. Eine Besonderheit ist die Bildung von kurzlebigen Dimeren ( $\text{Rb}_2$ ) und Trimeren ( $\text{Rb}_3$ ) nahe dem kritischen Punkt, welche in Übereinstimmung mit chemischen Modellen [76, 77] und anderen QMD-Simulationen [92] stehen. Dazu wurde in [5] vorhergesagt, dass sich dieses Verhalten auch bis zum kritischen Punkt fortsetzen wird, was wiederum durch neue QMD-Simulationen von M. Ross *et al.* in [96] bestätigt werden konnte. Die aus den QMD-Simulationen ermittelten DOS und ECD zeigen qualitativ den Übergang vom metallischen hin zum nichtmetallischen Zustand entlang der thermischen Expansion vom Tripelpunkt hin zum kritischen Punkt. Die sehr interessante Frage zum Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit konnte noch nicht beantwortet werden, ist

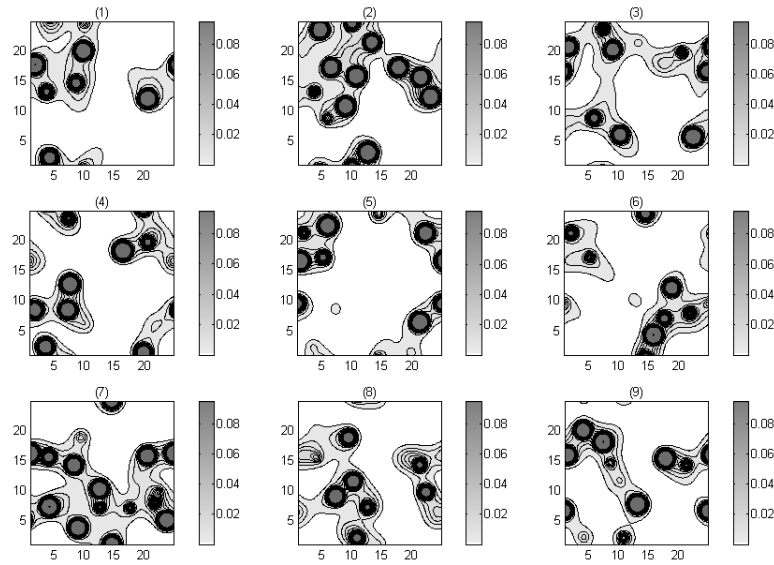


Fig. 9.6: Darstellung wie in Abb. 9.5 aber für Bedingungen nahe dem kritischen Punkt für Rb bei 2123 K und  $0.59 \text{ g/cm}^3$ .

somit also ein Themengebiet zukünftiger Forschungen. Am Beispiel des Alkalimetalls Li konnte aber gezeigt werden, dass eine *ab initio*-Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit prinzipiell möglich ist, siehe Kapitel 11.



## 10. HELIUM

In diesem Kapitel werden QMD-Rechnungen für dichtes Helium vorgestellt, wobei insbesondere auf den Nichtmetall-Metall-Übergang bei hohen Drücken ( $p > 100 \text{ kbar}$ ) Wert gelegt wurde. Dazu werden neue Ergebnisse zur thermischen Zustandsgleichung (EOS) und zu den Hugoniot-Kurven in der *warm dense matter*-Region (WDM-Region) vorgestellt. Die optische Leitfähigkeit wurde mit Hilfe der Kubo-Greenwood-Formel aus der *linear response theory* (LRT) berechnet, aus welcher wiederum die statische Leitfähigkeit ermittelt wurde. Der Nichtmetall-Metall-Übergang wird bei einer Dichte von rund  $1 \text{ g/cm}^3$  identifiziert. Dazu werden die QMD-Daten sowohl mit experimentellen Werten als auch mit anderen theoretischen Daten aus chemischen Modellen verglichen.

### 10.1 Einleitung

Die Untersuchung des Phasendiagramms von Wasserstoff und Helium insbesondere unter extremen Bedingungen bei hohen Dichten und Temperaturen ist nicht nur von fundamentalem Interesse sondern auch unverzichtbar für die Astrophysik. So bestimmen z.B. die thermophysikalischen Eigenschaften von Wasserstoff-Helium-Gemischen die Struktur und Evolution von Sternen, Weißen Zwergen und Riesenplaneten [98, 99, 100]. Des Weiteren hat die Entdeckung von jupiterähnlichen Planeten im nahen Orbit ihrer Muttergestirne [101] ein neues Interesse an Planetenphysik hervorgebracht. Alle Planetenmodelle benötigen genaue Zustandsdaten zur Lösung der hydrostatischen Gleichungen. Während die Grenzfälle (ideales Gas bei niedrigen Dichten sowie ideales Plasma für hohe Dichten) gut verstanden sind und im chemischen Bild sowie mit Plasmamodellen hinreichend genau beschrieben werden können, sind die Systeme in der dazwischen liegenden WDM-Region wesentlich schwieriger zu beschreiben. Beispielsweise findet ein Nichtmetall-Metall-Übergang in H- und He-Fluiden bei Drücken von einigen  $Mbar$  und Temperaturen von wenigen  $eV$  statt, was dazu führt, dass eine starke Zustandsabhängigkeit der Teilchenwechselwirkungen und den damit verbundenen thermodynamischen Größen auftritt. In [6] wurde genau diese Region der *warmen dichten* Materie untersucht, in der die Unsicherheiten der EOS-Daten bei Experimenten und Theorien am größten sind.

Das Verhalten des *warmen dichten* Wasserstoffs wurde sowohl experimentell als auch theoretisch sehr intensiv untersucht [102, 103]. Einerseits ist H das einfachste Element im Periodensystem der Elemente, wobei der Übergang von der molekularen und nichtleitenden Flüssigkeit hin zum plasmaähnlichen und leitenden Fluid bei hohen

Drücken nicht vollständig geklärt werden konnte [104, 105, 106, 107]. Andererseits ist He für Studien bei extrem hohen Drücken gut geeignet, da kein Dissoziationsgleichgewicht zwischen Molekülen und Atomen zusätzlich zum Ionisationsgleichgewicht berücksichtigt werden muss. Hinzu kommt, dass die erste (24.6 eV) und die zweite Ionisationsenergie (54.4 eV) gut voneinander separiert sind. Überraschenderweise waren bis 2006 nur wenige experimentelle und theoretische Studien für He im WDM-Bereich [108, 109, 110] bekannt.

In [6] wurden erstmals umfassende *ab initio*-Studien für das Verhalten von hochdichten He-Fluiden unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit vorgestellt, welche in den folgenden Abschnitten nochmals ausführlich beschrieben und mit neuesten QMD-Ergebnissen aus [111] verglichen werden. Dazu wurde die EOS in der WDM-Region mittels QMD-Rechnungen ermittelt, woraus dann die Hugoniot-Kurve bestimmt und sowohl mit experimentellen Punkten [112], anderen Rechnungen [113] als auch Resultaten aus chemischen Modellen [108, 109, 110] verglichen wurde. Um den Nichtmetall-Metall-Übergang zu lokalisieren, wurde zusätzlich zur EOS erstmals für *warmes dichtes* He die statische Leitfähigkeit *ab initio* mittels Kubo-Greenwood Formel [114] berechnet und mit Stoßwellenexperimenten [115] sowie Resultaten aus chemischen Modellen [116] verglichen. Diese im Jahr 2007 publizierten Rechnungen werden im Abschnitt 10.4 erläutert und erstmals neuesten QMD-Ergebnissen aus [111] gegenüber gestellt.

## 10.2 QMD-Simulationen für He

QMD-Studien sind sehr nützlich, um die strukturellen, thermodynamischen und optischen Eigenschaften von Systemen im WDM-Bereich mit einer Kombination aus *first principles*-Rechnung und MD-Simulation zu berechnen. Einzelheiten zu dieser Methode können in [1, 2, 3, 4] und im Kapitel 8 nachgelesen werden. Für die in [6] veröffentlichten Resultate wurden QMD-Simulationen mit einer Fermi-Verteilung der elektronischen Zustände unter Verwendung von Mermin's *finite temperature*-Näherung für die DFT (FT-DFT) [36] durchgeführt, welche in dem von uns verwendeten Ebene-Wellen-DFT-Code VASP [93, 66, 58] implementiert ist. Für die He-Rechnungen sind ein Parametersätze mit 32 bis 64 Atomen in der Simulationsbox und periodische Randbedingungen verwendet worden. Pro Atom gehen zwei Elektronen in die Dichtefunktionalrechnung ein, so dass auf die für schwerere Elemente übliche *frozen core*-Näherung, welche beispielsweise für Rb und Cs zum Einsatz kam, siehe Kapitel 9, verzichtet werden konnte. Die elektronische Wellenfunktion wurden mittels PAW-Methode [53, 60] mit den in VASP [93, 66, 58] mitgelieferten PAW-Pseudopotentialen berechnet, siehe Kapitel 7 und 8. Die Austausch-Korrelationswechselwirkung wurde in GGA-Näherung mit der Parametrisierung von PBE [30], siehe Abschnitt 4.5, berechnet.

In den QMD-Simulationen ist das Konvergenzverhalten der thermodynamischen Größen von herausragender Bedeutung [49]. Für die in [6] vorgestellten Ergebnisse ist eine *cutoff*-Energie der Ebene-Wellen-Basis von  $E_{\text{cut}} = 700\text{eV}$  benutzt worden,

so dass der Druck im betrachteten Dichte- und Temperaturbereich bis auf eine Genauigkeit von 2% konvergiert war. Des Weiteren wurde das Konvergenzverhalten bezüglich des **k**-Punktsatzes überprüft, indem die Anzahl der zur Repräsentation des Systems im Impulsraum benutzten **k**-Punkte systematisch erhöht wurde. Für die betrachteten Dichte- und Temperaturpaare wurde im Vergleich mit den Einpunktergebnissen festgestellt, dass **k**-Punktsätze höherer Ordnung die EOS-Daten um bis zu 2% und die Resultate zur statischen Leitfähigkeit um maximal 10% ändern. Deshalb waren die endgültigen Rechnungen zur EOS auf den  $\Gamma$ -Punkt und die Rechnungen zur Leitfähigkeit auf den Baldereschi-Mean-Value-Punkt  $(1/4, 1/4, 1/4)$  [117] beschränkt.

Die Simulationen wurden für kanonische Gesamtheiten durchgeführt, bei denen die Temperatur, das Volumen der Simulationsbox und die Partikelzahl in der Box Erhaltungsgrößen sind. Die Ionentemperatur wurde durch einen Nosé-Hoover-Thermostat geregelt, der eine Kopplung des Systems an ein Wärmebad mit vorgegebener Temperatur simuliert. Für die Elektronen wird eine temperaturabhängige partielle Besetzung der Zustände einer Fermi-Verteilung folgend vorgenommen [93]. Nach etwa 500-2000 Simulationsschritten ist das System im thermodynamischen Gleichgewicht, woraufhin der eigentliche Lauf mit 500 bis 1000 Zeitschritten gestartet wird. Die thermodynamischen Größen werden als laufende Mittelwerte aus den QMD-Läufen extrahiert.

### 10.3 Die Zustandsgleichung von Helium

Die Ergebnisse der QMD-EOS für WDM-He sind in Abbildung 10.1 dargestellt. Die Druckisothermen verhalten sich sowohl für die Temperatur als auch für die Dichte systematisch und zeigen keine Anzeichen für einen Plasmaphasenübergang erster Ordnung, was wiederum den Resultaten widerspricht, die mit Hilfe des chemischen Bildes [108, 109, 110] gewonnen wurden.

Zum Beispiel basiert die EOS von Winisdoerffer und Chabrier (WC) [110] auf einem Minimierungsschema der freien Energie für Gemische aus He-Atomen sowie einfach bzw. doppelt geladenen Ionen und freien Elektronen. Korrelationen werden durch effektive Zweiteilchenpotentiale berücksichtigt. Die WC-Resultate stimmen im Rahmen der zweiprozentigen statistischen Ungenauigkeit bis zu einer Dichte von rund  $1 \text{ g/cm}^3$  und für ultrahohe Dichten ab ungefähr  $50 \text{ g/cm}^3$  mit den QMD-Ergebnissen sehr gut überein. In der Zwischenregion, also im Bereich der WDM, die durch starke Korrelationen, Entartung und Temperatureffekte gekennzeichnet ist, tendieren die Ergebnisse des chemischen Modells (WC) zu niedrigeren Drücken als die QMD-Daten. Natürlich können Quanteneffekte nur als Näherung in die effektiven Paarpotentiale einfließen, z.B. als Vermeidung der Singularität des Coulombpotentials bei  $r = 0$  durch Verwendung des Kelbg-Potentials oder ähnlicher Quanten-Potentiale. Hierbei ist bemerkenswert, dass durch die Verwendung effektiver Potentiale der effektive Korrelationsparameter  $\Gamma_{eff} = E_{correl}/E_{therm}$  verglichen zum idealen Korrelationsparameter  $\Gamma_{ideal} = E_{Coulomb}/E_{therm}$  abgesenkt wird. Für bestimmte Me-

thoden, wie z.B. klassische MD-Simulationen oder *hyper netted chain*-Rechnungen (HNC-Rechnungen), ist dieses Absenken des Korrelationsparameters ( $\Gamma_{eff}$ ) von entscheidender Bedeutung, da somit das Auftreten von numerischen Instabilitäten bei den Integrationen unterdrückt bzw. verhindert werden kann. Mit höher werdenden Dichten zeigen die QMD-Druckisothermen ein zunehmend temperaturunabhängiges Verhalten, so wie es für entartete Plasmen typisch ist. Diese Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung von *ab initio*-Rechnungen im WDM-Bereich und werden somit Eingang in die Planetenphysik [118] finden. Des Weiteren können die Regionen der Dichte-Temperatur-Ebene identifiziert werden, welche durch chemische Modelle hinreichend genau beschrieben werden können, womit in diesen Regionen auf zeitintensive *ab initio*-Rechnungen verzichtet werden kann.

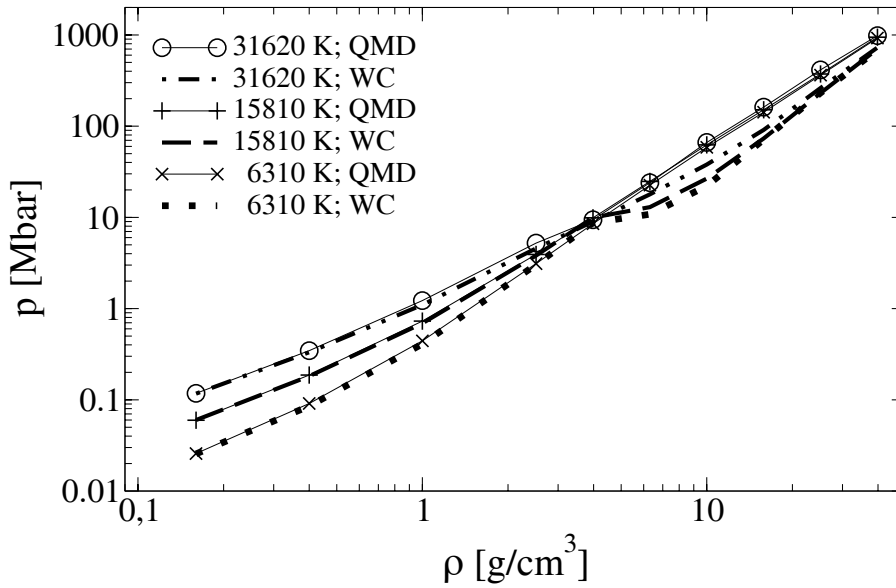


Fig. 10.1: Druckisothermen im Vergleich mit dem Modell nach Winisdoerffer und Chabrier der freien Energie [110].

Basierend auf den EOS-Daten wurden Hugoniot-Kurven mit Hilfe der Rankine-Hugoniot-Gleichung

$$(E - E_0) = \frac{1}{2}(P + P_0)(V_0 - V) \quad (10.1)$$

berechnet, welche die Endzustände eines Stoßwellenexperiments zu Anfangsbedingungen  $P_0, V_0, E_0$  ins Verhältnis setzt. Für die QMD-Simulationen in [6] wurden dazu die Anfangszustände  $E_0 = 20$  J/g,  $T_0 = 4$  K,  $P_0 = 1$  bar  $\ll P$ , und  $V_0 = 32.4$  cm<sup>3</sup>/mol ( $\rho_0 = 0.1235$  g/cm<sup>3</sup>) für die erste Stoßwelle und  $E_1 = 57$  kJ/g,  $T_1 = 15.000$  K,  $P_1 = 190$  kbar, und  $V_1 = 9.76$  cm<sup>3</sup>/mol ( $\rho_1 = 0.41$  g/cm<sup>3</sup>) für die zweite Stoßwelle benutzt. In Abbildung 10.2 werden die QMD-Resultate mit Doppelstoßwellenexperimenten von Nellis *et al.* [112], DFT-MD-Rechnungen von



Militzer [113] und mit Ergebnissen aus zwei chemischen Modellen [110, 119] verglichen.

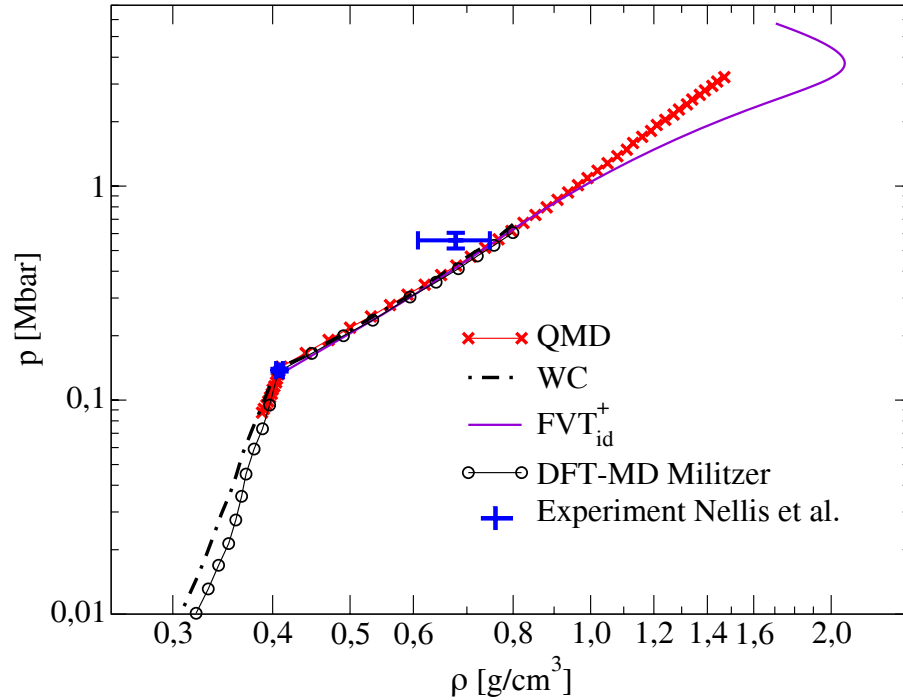


Fig. 10.2: Hugoniot-Kurven für Helium: QMD-Resultate im Vergleich mit *double shock*-Experimenten [112], DFT-MD-Resultate [113] und zwei chemische Modelle WC [110] und  $FVT_{id}^+$  [119].

Es ist eine sehr gute Übereinstimmung sowohl mit den *double shock*-Experimenten als auch mit anderen theoretischen Hugoniot-Kurven bis zu einer Dichte von rund  $1 \text{ g/cm}^3$  zu erkennen, was darauf zurückzuführen ist, dass, wie schon oben gezeigt, die EOS-Daten der verschiedenen Modelle in diesem Bereich kaum differieren. Ein zentrales Problem im Kontext der Hugoniot-Kurven ist der Wert und die Position der maximalen Kompression  $\eta_{\max}$ . Das chemische Modell  $FVT_{id}^+$  [119], das auf der *fluid variational theory* (FVT) basiert und das ideale Ionisationsgleichgewicht mitberücksichtigt, ergibt einen Wert von  $\eta_{\max} = 5.5$  bei 375 GPa und 50.000 K mit den Anfangsbedingungen des zweiten Stoßes. Militzer [113] ermittelte eine maximale Kompression von 5.24 bei 360 GPa und 150.000 K unter Verwendung einer kombinierten EOS die in einem zweistufigen DFT-MD-Verfahren für die tieferen Temperaturen und einer Path-Integral-Monte-Carlo-Simulation (PIMC) für höhere Temperaturen bestimmt wurde. Für die tieferen Temperaturen wurde in [113] zunächst eine DFT-MD ( $T = 0 \text{ K}$ ) durchgeführt, aus denen danach für einige repräsentative Ionenkonfigurationen extrahiert und für diese wenigen Konfigurationen dann eine FT-DFT-Rechnung für endliche Temperaturen  $T \gg 0 \text{ K}$  gestartet. Die sich aus dieser Vorgehensweise ergebenden Änderungen im Vergleich zur reinen DFT-MD ( $T = 0 \text{ K}$ ),

wurden in die EOS mit einbezogen. Militzer [113] zeigt, dass im betrachteten Dichte- und Temperaturbereich in den He-Hugoniot-Kurven die FT-DFT-Rechnungen erst für Zustände mit  $T > 10000\text{K}$  von Bedeutung sind, siehe Abbildung 10.3. Allerdings sind die so durchgeführten DFT-MD ( $T = 0\text{ K}$ )-Simulationen mit einer nachträglichen Berücksichtigung angeregter Zustände keine FT-DFT-Rechnungen im herkömmlichen Sinne, so wie sie beispielsweise in [6] veröffentlicht wurden, wobei der wesentliche Unterschied darin besteht, dass die Gleichgewichtsionenvverteilungen in der 0 K-DFT-MD-Simulation im Vergleich zur vollen FT-DFT-Simulation voneinander abweichen können und dieser Effekt natürlich einen Einfluss auf die EOS hat, siehe [120] am Beispiel für Wasser.

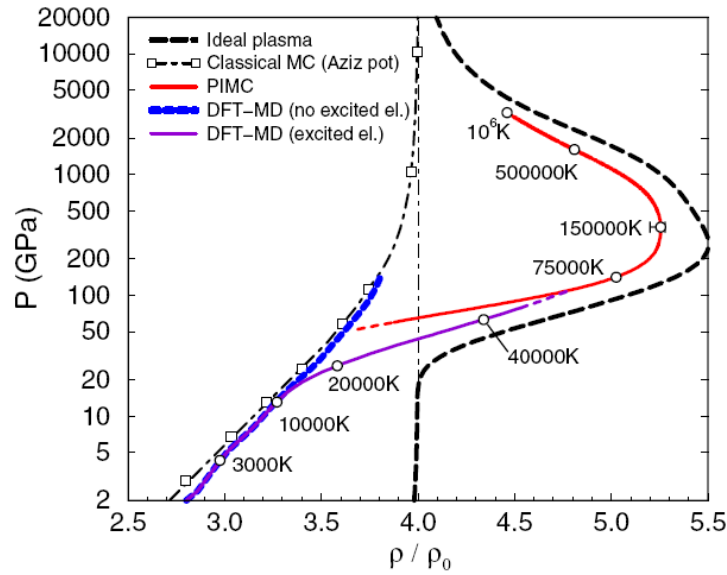


Fig. 10.3: Die Hugoniot-Kurve von stoßwellenkomprimierten He-Fluiden aus [113] wird als Funktion der Kompressionsrate dargestellt, woraus eine zusammengefügte Kurve aus PIMC- und DFT-MD-Rechnungen resultiert.

Die in [6] vorgestellten QMD-Simulationen zur Bestimmung der Hugoniot-Kurve enden bei  $1.5\text{ g/cm}^3$ ,  $350\text{ GPa}$ , und  $60.000\text{ K}$ , wo die maximale Kompression noch nicht erreicht ist, siehe Abbildungen 10.2 und 10.3. Hierbei ist die Temperatur der limitierende Parameter, da in einer vollen FT-DFT-Rechnung die Anzahl der zur Konvergenz notwendigen Bänder exponentiell mit der Temperatur zunimmt. Für Temperaturen mit  $T < 60.000\text{ K}$  steigt die notwendige Bänderanzahl derart drastisch an, dass die Rechnerkapazitäten (2006) erreicht waren. In der Hochtemperatur-Region müssen Verfahren wie z.B. *path integral Monte Carlo*-Simulationen (PIMC) [113] oder *orbital free*-DFT-Methoden (OF-DFT) [121] angewendet werden.

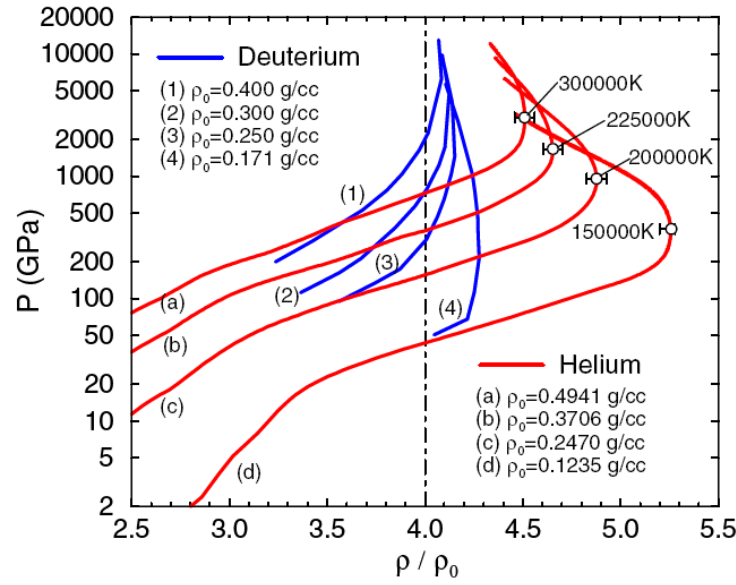


Fig. 10.4: Prinzipielle Hugoniot-Kurven entnommen aus [113] für vorkomprimierte He- und H-Fluide zu verschiedenen Anfangszuständen.

## 10.4 Dynamische Leitfähigkeit von He

Die dynamische Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  wird unter Verwendung der Kubo-Greenwood Formel [114] berechnet.

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m^2 \omega \Omega} \sum_{\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 [F(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - F(\epsilon_{j,\mathbf{k}})] \times |\langle \Psi_{j,\mathbf{k}} | \nabla_{\alpha} | \Psi_{i,\mathbf{k}} \rangle|^2 \times \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (10.2)$$

wobei  $e$  die Elektronenladung und  $m$  die Elektronenmasse sind. Die Summe für  $i$  und  $j$  geht über  $N$  diskrete Bänder, die für die relevanten Kohn-Sham-Orbitale für das Volumen der Superzelle  $\Omega$  stehen. Die drei Raumrichtungen werden durch die  $\alpha$  Summe gemittelt. Der Faktor  $F(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$  beschreibt die Besetzung des  $i$ -ten Bandes, welches zur Kohn-Sham-Eigenenergie  $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$  und Kohn-Sham-Wellenfunktion  $\Psi_{i,\mathbf{k}}$  bei  $\mathbf{k}$  gehört. Die  $\delta$ -Funktion muss verbreitert werden, weil das Energiespektrum auf Grund der finiten Simulationszelle [1] diskret ist. Die Integration über die Brillouinzone erfolgt durch eine Mittelung über spezielle  $\mathbf{k}$ -Punkte [122], wobei  $W(\mathbf{k})$  der zum jeweiligen  $\mathbf{k}$ -Punkt gehörende Wichtungsfaktor ist. Für die in [6] veröffentlichten Resultate führte die Restriktion auf den Baldereschi-Mean-Value-Punkt [117] zu Leitfähigkeiten mit einer Genauigkeit besser als 10% im Vergleich zu  $\mathbf{k}$ -Punktsätzen, welche mit einer größeren Anzahl von  $\mathbf{k}$ -Punkten berechnet wurden, siehe Abschnitt 10.1. Die Rechnungen auf den Baldereschi-Mean-Value-Punkt zu beschränken, stellte den optimalen Kompromiss aus Rechenzeit und Genauigkeit dar, denn es hat sich bei

verschiedenen Testrechnungen gezeigt, dass eine signifikante Verbesserung der Genauigkeit um den Faktor zwei mit einer Erhöhung der Rechenzeit um mindestens den Faktor vier verbunden ist.

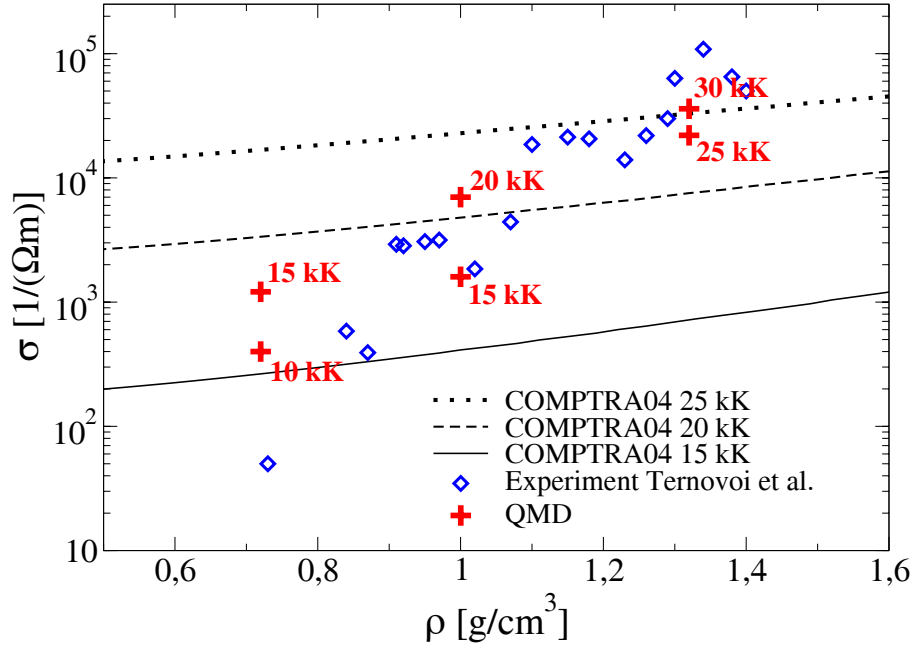


Fig. 10.5: QMD-Resultate für die statische Leitfähigkeit  $\sigma(0)$  im Vergleich mit Stoßwellenexperimenten von Ternovoi *et al.* [115] zwischen  $(15-25) \times 10^3$  K und Isothermen des COMPTRA04 Modells [116].

Die statische Leitfähigkeit folgt aus Gleichung (10.2) für den Grenzfalle  $\omega \rightarrow 0$ . In Abbildung 10.5 werden die QMD-Resultate einerseits mit Stoßwellenexperimenten von Ternovoi *et al.* [115], die einem Bereich von rund  $(15 - 25) \times 10^3$  K durchgeführt wurden, und andererseits mit Kurven, die unter Benutzung des partiell-ionisierten-Plasma-Modells COMPTRA04 [123, 116] gewonnen wurden, verglichen. Die experimentellen Punkte zeigen einen starken Anstieg der Leitfähigkeit zwischen 0,7 und 1,4 g/cm<sup>3</sup>, wobei die explizite Temperaturabhängigkeit in den einzelnen quasiisentropen Stoßwellenexperimenten aus [115] nicht ersichtlich wird. Der starke Anstieg lässt auf einen Nichtmetall-Metall-Übergang schließen. Unter Zuhilfenahme des Mott-Kriteriums für die minimale metallische Leitfähigkeit von Wasserstoff bei  $T = 0$  K ( $\sigma_{min} = 20000/\Omega m$ ), auch für finite Temperaturen, kann dieser Übergang bei ungefähr 1.3 g/cm<sup>3</sup> lokalisiert werden. Die QMD-Resultate reproduzieren den experimentell gefundenen starken Anstieg sehr gut im nahezu gesamten Bereich bis auf den experimentellen Punkt bei der niedrigsten Dichte von 0.72 g/cm<sup>3</sup> und der niedrigsten Temperatur ( $T < 15000$  K), bei dem der experimentelle Wert um den Faktor fünf niedriger ist als das QMD-Resultat.

Im Gegensatz zu den QMD-Rechnungen, die auf das physikalische Bild zurückgehen, arbeitet das COMPTRA04-Modell [123, 116] im chemischen Bild und berech-

net simultan den Ionisationsgrad sowie die elektrische Leitfähigkeit unter Berücksichtigung aller Streuprozesse durch freie Elektronen im partiell ionisierten Plasma. Mit diesem Modell wird das prinzipielle Verhalten der Leitfähigkeit in Abhängig von der Temperatur und der Dichte qualitativ gut reproduziert, siehe [124]. Die COMPTRA04-Isothermen, die in Abbildung 10.5 dargestellt sind, decken fast den gesamten Temperaturbereich der experimentellen Punkte ab und stimmen auch mit den QMD-Daten qualitativ gut überein, so dass der Nichtmetall-Metall-Übergang recht gut reproduziert wurde. Da die Temperaturbestimmungen in Stoßwellenexperimenten, insbesondere in *multi shock*-Experimenten mit quasiisentroper Kompression, im Allgemeinen sehr schwer auszuführen sind und der Temperaturbereich in [115] für alle experimentellen Punkte nur sehr vage mit  $(15 - 25) \times 10^3$  K angegeben wurde, war es sinnvoll, den Temperaturbereich für die QMD-Simulationen auf  $(10 - 30) \times 10^3$  K zu erweitern. Unter Berücksichtigung des sehr systematischen Verlaufs der COMPTRA04-Kurven kann vermutet werden, dass eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment hätte erreicht werden können, wenn zusätzlich noch die Isothermen für 10.000 K und 30.000 K berechnet worden wären.

Tab. 10.1: Vergleich der EOS-Daten aus QMD-Simulation und Experiment [115]

$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$T$ [K]	$p_{\text{Exp}}$ [kbar]	$p_{\text{QMD}}$ [kbar]
0.73	16700	500	478
1.02	19400	900	892
1.38	23500	1685	1639

Der starke Einfluss der Temperatur auf die statische Leitfähigkeit in dieser Übergangsregion wird deutlich, wenn die QMD-Resultate für jeweils zwei Temperaturen bei einer Dichte betrachtet werden, siehe Abbildung 10.5. Um systematische Fehler in der Temperaturbestimmung in den Experimenten auszuschließen, werden die EOS-Daten des Experiments [115] mit QMD-EOS-Daten in Tabelle 10.1 verglichen. Eine sehr gute Übereinstimmung kann beobachtet werden, so dass in [6] vermutet wurde, dass die Diskrepanzen zwischen den QMD-Resultaten und den Experimenten bei den niedrigsten Dichten wahrscheinlich vom *band gap*-Problem der DFT stammen. Um dieses Problem zu lösen, sind DFT-Rechnungen jenseits der GGA notwendig, wobei z.B. auf EXX-LDA-Funktionale [125] oder Quasiteilchenrechnungen [126, 127] zurückgegriffen werden kann, was aber auf Grund des enormen Rechenaufwands dieser Methoden extrem schwierig ist. Kowalski *et al.* haben diese Idee aufgegriffen und überraschende Ergebnisse zur Leitfähigkeit in [111] veröffentlicht. Dabei konnten unter Verwendung von *band gap*-Korrekturen, die aus Quasiteilchenrechnungen gewonnen wurden, weder der Verlauf des Experiments [115] oder des COMPTRA04-Modells [123, 116] noch der QMD-Daten aus [6] reproduziert werden. Diese qualitativen Unterschiede zu klären, ist ein wichtiger Punkt zukünftiger Arbeiten. Neuere Rechnungen haben aber gezeigt, dass die GGA-Methode noch genauere Resultate auch für geringe Dichten und niedrige Leitfähigkeiten erzielen kann, wenn alle relevanten Parameter ständig optimiert werden. Hier ist insbesondere die

Bedeutung der korrekten Verbreiterung der Energiezustände, beschrieben durch die  $\delta$ -Funktion in Gleichung (10.2), hervorzuheben.

Der Ursprung des in Abbildung 10.5 sichtbaren Nichtmetall-Metall-Übergangs kann bestimmt werden, indem die Variation der Zustandsdichte (DOS) entlang des Pfades des Stoßwellenexperiments untersucht wird, siehe Abbildung 10.6. Für die niedrigste Dichte von  $0.72 \text{ g/cm}^3$  existiert bei der Fermi-Energie eine Lücke (*gap*) in der DOS, so dass ein thermisch aktivierter Elektronentransport wie in Halbleitern stattfinden kann. Mit steigender Dichte reduziert sich die *gap*-Region. Als Haupteffekt kann identifiziert werden, dass elektronische Zustände die *gap*-Region bei der Fermi-Energie mit steigender Temperatur auffüllen, so dass eine höhere metallische Leitfähigkeit auftritt, siehe auch [106].

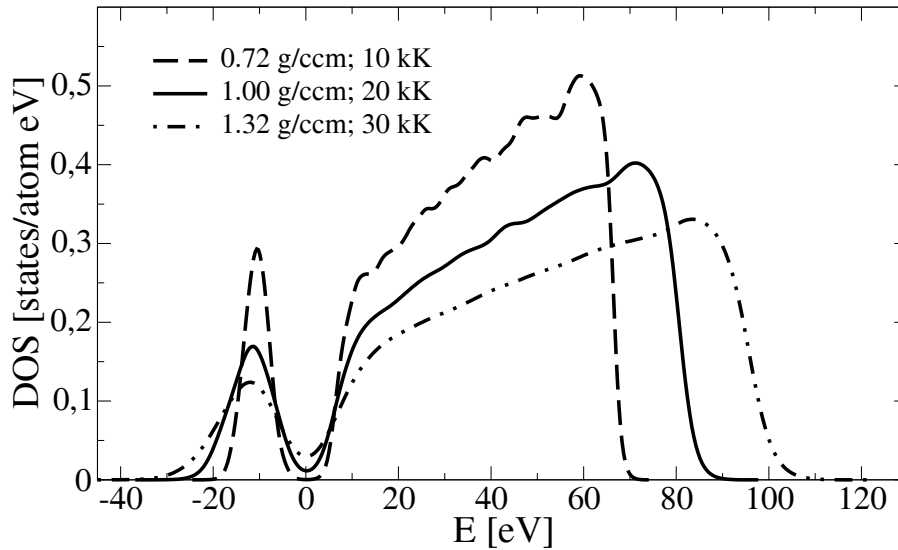


Fig. 10.6: DOS als Funktion der Energie für drei typische Situationen in Stoßwellenexperimenten. Die Fermi-Energie ist bei  $E = 0$  lokalisiert.

Dieses Verhalten zeigt sich ebenfalls in der Änderung der Ladungsdichte mit zunehmender Dichte, wie es in Abbildung 10.7 zu erkennen ist. Die Elektronen sind für die geringere Dichte im Sinne eines atomaren Fluids lokalisiert (linke Grafik in Abbildung 10.7), während für die höhere Dichte kurzlebige Filamente und Cluster auftreten (rechte Grafik in Abbildung 10.7), was wiederum ein Indiz für eine metallische Leitfähigkeit ist. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die expandierten sowie fluiden Alkalimetalle Rb und Cs gefunden [5], siehe Kapitel 9.

### 10.5 Zusammenfassung von Kapitel 10

Die thermophysikalischen Eigenschaften von Helium wurden mit einem *ab initio*-Zugang unter Benutzung des Programmpaketes VASP berechnet. Die Resultate zeigen einen klaren Einfluss von Quanten- und Korrelationseffekten in der WDM-Region.

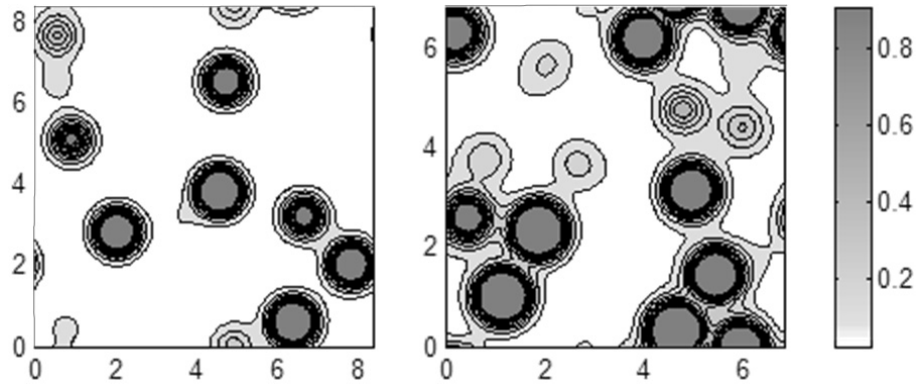


Fig. 10.7: Typische Konturdarstellungen der Ladungsdichte in Einheiten von  $e/\text{\AA}^3$  für  $0.72 \text{ g/cm}^3$  bei  $10.000 \text{ K}$  (links) und  $1.32 \text{ g/cm}^3$  bei  $30.000 \text{ K}$  (rechts) entlang eines Schnittes durch die Simulationsbox, wobei die x- und y-Achsen in Einheiten von  $\text{\AA}$  gegeben sind.

Der Nichtmetall-Metall-Übergang findet für den betrachteten Dichte- und Temperaturbereich entlang einer quasiisentropen Kompression bei rund  $1,3 \text{ g/cm}^3$  in Übereinstimmung mit Stoßwellenexperimenten und dem COMPTRA04-Modell statt. Die Diskrepanz zwischen den QMD-Resultaten aus [6] und [111] ist Gegenstand aktueller Forschung. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen und in [6] vorgestellten Resultate sind von großer Bedeutung für Planetenmodellierungen und sind teilweise auch schon in die Modellierung von Jupiter und Saturn mit eingeflossen [128].





## 11. LITHIUM

Lithium ist auf Grund seines einzelnen Außenelektrons und seiner geringen Ordnungszahl im Periodensystem der Elemente nicht nur der Prototyp der simplen Metalle, es ist auch aus astrophysikalischer Sicht eines der wichtigsten und interessantesten Elemente. Theorien zur Entstehung der Materie, siehe [129] und darin enthaltene Zitate, sagen einen gewissen Anteil ( $< 1\%$ ) von Lithium im frühen Universum voraus, welches neben Wasserstoff und Helium als eines ersten Elemente im Universum bei der Nukleosynthese entstanden ist. In diesem Kapitel soll nicht auf die Entstehung von Lithium eingegangen, sondern dessen Eigenschaften in der *warm dense matter*-Region (WDM-Region) untersucht werden. Einfache Metalle, wie z.B. Lithium, Natrium und Kalium bei Normalbedingungen, können durch das NFE-Modell (*nearly free electron gas*) gut beschrieben werden. Bei Änderung der Dichte beginnend bei der Normaldichte zu expandierten oder komprimierten Zuständen zeigt die Leitfähigkeit starke und teilweise überraschende Variationen. In diesem Kapitel sollen *ab initio*-QMD-Rechnungen vorgestellt werden, in denen Lithium über einen weiten Bereich von Dichten und Temperaturen untersucht wird, um die thermische Zustandsgleichung (EOS), die elektrische Leitfähigkeit und strukturelle Änderungen bei Kompression oder Expansion zu bestimmen. Basierend auf diesen Resultaten wird erstmals eine konsistente Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit vom nichtmetallischen Gas bis hin zur entarteten Elektronenflüssigkeit (*degenerate electron liquid*) bei ultrahohen Dichten präsentiert, die in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen steht und durch andere Theorien zur elektrischen Leitfähigkeit ergänzt wird.

### 11.1 Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit von Materie variiert über einen weiten Bereich. Wenn man die Leitfähigkeit von reinen Metallen mit der von nahezu idealen Isolatoren vergleicht, so beträgt der Unterschied 31 Größenordnungen, womit die Leitfähigkeit neben dem Druck die physikalische Observable mit der größten Variabilität ist, siehe [130]. Die Untersuchung des Übergangs zwischen Metall und Isolator ist ein wichtiges Ziel aktueller Forschung, weil Korrelationen, Unordnungseffekte, thermische Anregungen und quantenmechanische Effekte simultan in einer konsistenten Beschreibung des quantenphysikalischen Vielteilchenproblems berücksichtigt werden müssen, siehe [131].

Vor diesem Hintergrund ist die Bestimmung der Leitfähigkeit von simplen Metal-

len unter Normalbedingungen ein elementares und überschaubares Problem, welches innerhalb des NFE-Modells erfolgreich beschrieben werden kann [9]. Sobald jedoch der Bereich der Normalbedingungen in Richtung Expansion oder Kompression verlassen wird, zeigt sich eine überraschend starke Variabilität der elektrischen Leitfähigkeit, welche nicht im Rahmen des einfachen NFE-Modells beschrieben werden kann. So vollzieht sich ein Metall-Nichtmetall-Übergang bei der thermischen Expansion vom Schmelzpunkt hin zum kritischen Punkt [71]. Dieser Übergang kann durch eine zunehmende Lokalisation der quasifreien Elektronen an den Ionenrümpfen in Übereinstimmung mit Mott [132] erklärt werden. Quasiisentrope Kompressionen von Li-Fluiden beginnend bei Normalbedingungen bis hin zu extremen Drücken von einigen  $Mbar$  [133, 134, 135] haben ergeben, dass die elektrische Leitfähigkeit nicht, wie zunächst erwartet, mit der Dichte ansteigt sondern vielmehr absinkt.

Dieses überraschende Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit steht in enger Beziehung zu den bereits prognostizierten, komplizierten Phasendiagrammen der Alkalimetalle Li und Na bei großen Dichten, insbesondere in der Festkörperphase. Untersuchungen dieser hochdichten Festkörperstrukturen haben ergeben, dass verschiedene Gittertypen auftreten [136], wobei ein dimerisierter Grundzustand, der von Neaton und Ashcroft vorhergesagt und berechnet wurde [137], einer der interessantesten und exotischsten Beispiele ist. Hanfland *et al.* ist der experimentelle Nachweis der Paarungsinstabilität bei den Hochdruckphasen unter Verwendung der Diamantstempel-Methode (DAC-Methode) gelungen [138].

Diese starken Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit bei einfachen Alkalimetallfluiden zu klären, ist eine aktuelle Herausforderung für die gängigen vielteilchentheoretischen Ansätze der modernen Physik. In [7] wurden die Ergebnisse aus extensiven *ab initio*-QMD-Rechnungen für Li dargestellt, welche in den nächsten Abschnitten ausführlich erläutert werden. Dazu wurde fluides Li als der Prototyp simpler Metalle in einer breiten Dichte- und Temperaturregion untersucht, die sich von expandierten bis hin zu komprimierten Zuständen erstreckt, wobei sich die Dichte um mehrere Größenordnungen im Bereich von  $\varrho = (0, 15 \dots 20) \times \varrho_0$  ändert und die Normaldichte bei  $\varrho_0 = 0,54 \text{ g/cm}^3$  liegt. Die betrachteten Temperaturen reichen dabei von einigen Hundert bis zu  $10^4 K$ .

## 11.2 QMD-Simulation für Li

In den vergangenen Jahren wurde gezeigt, dass die genaue Berechnung von strukturellen, elektronischen, thermodynamischen und optischen Eigenschaften von *warmer dichter* Materie im Rahmen einer *first principles*-Methode mittels QMD-Simulationen auf eine sehr effiziente Weise möglich ist, siehe [1, 2, 3, 4]. Die hier vorgestellten und in [7] dargestellten QMD-Simulationen beruhen auf Mermins FT-DFT-Ansatz [36], der wiederum in dem hier verwendeten Ebene-Wellen-DFT-Code VASP [93] implementiert ist. Während eines typischen QMD-Laufes wurden 32 bis 128 Ionen mit jeweils 3 Elektronen in der Simulationsbox betrachtet. Die elektronischen Wellenfunktionen wurden mittels PAW-Methode [53, 60] berechnet, wobei die im VASP-Paket

mitgelieferten PAW-Pseudopotentiale benutzt wurden. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass Potentiale benutzt werden, die von einer ganzen Reihe von Forschern weltweit verwendet und weiterentwickelt werden. Des Weiteren kommt im PAW-Formalismus eine Methode zur Anwendung, die insbesondere für *ab initio* Leitfähigkeitsberechnungen präzisere Ergebnisse als andere Pseudopotential-Methoden liefert. Die Austausch-Korelationswechselwirkung wurde unter Benutzung einer GGA-Näherung mit der Parametrisierung von PBE [30] berechnet, weil sich diese Parametrisierung insbesondere für QMD-Studien von H und He als sehr erfolgreich erwiesen haben. In [49] schreiben Mattsson *et al.*, dass das PBE-Funktional konsistenter erzeugt wird als das zweite in VASP zur Verfügung stehende GGA-Funktional in der Parametrisierung PW91 [29], siehe Kapitel 4. Weitere Funktionale in LDA-Parametrisierung wurden nicht in Betracht gezogen, weil auf Grund der zu erwartenden starken örtlichen Variation der Elektronendichte die Näherung des homogenen Elektronengases, die der LDA-Parametrisierung zu Grunde liegt, nicht anwendbar ist. Hybrid- oder EXX-Funktionale wurden bis 2008 von VASP nicht unterstützt und wurden somit auch nicht in dieser Arbeit berücksichtigt.

Das Sicherstellen der Konvergenz der thermodynamischen Größen in den QMD-Simulationen ist ein wichtiger Punkt [49]. In [7] wurde ein Ebene-Wellen-Energie-Cutoff von  $E_{\text{cut}} = 900$  eV gewählt, so dass der Druck mit einer Genauigkeit von 2% im Vergleich zu Testrechnungen mit  $E_{\text{cut}} = 1200$  eV berechnet werden konnte. Des Weiteren wurde die Konvergenz in Abhängigkeit von einer systematischen Erhöhung der Anzahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte überprüft und festgestellt, dass eine höhere Anzahl die Genauigkeit der EOS-Ergebnisse um nur 2% verbessert. Deshalb wurden die QMD-Rechnungen zur Bestimmung der EOS auf den  $\Gamma$ -Punkt beschränkt.

Die Simulationen wurden für Li in [7] wie auch schon für He in [6] für kanonische Ensembles durchgeführt, bei denen die Temperatur, das Volumen der Simulationsbox und die Anzahl der Teilchen in der Simulationsbox voreingestellte Erhaltungsgrößen sind. Die Iontemperatur wird über einen Nosé-Hoover-Thermostaten geregelt, siehe Kapitel 8. Nach einigen hunderte Simulationsschritten (500-2000) ist das System im Gleichgewicht, was durch eine Auswertung der Verteilungsfunktionen (Paarkorrelationsfunktion und Geschwindigkeitsverteilungsfunktion) verifiziert werden kann. Die eigentliche Hauptrechnung wird für die vorher erzeugte Gleichgewichtssituation mit 400 bis 1000 Zeitschritten gestartet. Aus deren Auswertung folgen die thermodynamischen Größen wie schon für He im Kapitel 10 als laufende Mittelwerte.

Die Leitfähigkeitsberechnung wurde wie im Kapitel 10 für He über die Auswertung der Kubo-Greenwood-Formel durchgeführt, siehe Formel 10.2. Dabei haben Konvergenztests ergeben, dass für den überwiegenden Teil der untersuchten Dichte-Temperatur-Punkte eine Verwendung des Baldereschi-Mean-Value-Punkt  $(1/4, 1/4, 1/4)$  [117] mit einer Genauigkeit von 10% ausreichend ist. Es wurde weiterhin festgestellt, dass insbesondere beim Übergang von der fluiden in die feste Phase entlang der Schmelzlinie Konfigurationen mit nur einem  $\mathbf{k}$ -Punkt zu ungenauen Ergebnissen führen können. Das ist insofern auch nachvollziehbar, wenn man beachtet, dass insbesondere bei den Alkalimetallen in der fluiden Phase nahe der Schmelzli-

nie Anzeichen der festen Phase (bcc, fcc, cI16) auftreten können und das komplexe Fluid somit nicht mehr isotrop ist [139]. Für diesen Fall hat sich die Verwendung von  $\mathbf{k}$ -Punktsätzen mit mindestens 4  $\mathbf{k}$ -Punkten als notwendig erwiesen. Für größere Temperaturen im ungeordneten Fluid, wie z.B. auch in [6] für He bereits gezeigt, war die Verwendung von  $\mathbf{k}$ -Punktsätzen mit nur einem  $\mathbf{k}$ -Punkt ausreichend.

### 11.3 Ergebnisse zur statischen Leitfähigkeit

Die statische Leitfähigkeit folgt aus dem Grenzfall der dynamischen Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  für  $\omega \rightarrow 0$ . Zunächst werden die QMD-Daten mit Resultaten aus Stoßwellenexperimenten von Fortov *et al.* [133, 134] und Bastea/Bastea [135] in den Abbildungen 11.1 und 11.2 verglichen. Die in [7] enthaltenen QMD-Ergebnisse zeigen eine exzellente Übereinstimmung mit den Experimenten von Bastea/Bastea [135] im gesamten Dichte- und Temperaturbereich des Experiments ( $\varrho = (2 \dots 4) \times \varrho_0$  und  $T = (2000 \dots 7000)$  K), wobei  $\varrho_0 = 0,54 \text{ g/cm}^3$  die Standarddichte von festem Li bei Normalbedingungen ist. Die Übereinstimmung der QMD-EOS-Daten mit den Experimenten ist besser als 10%.

Tab. 11.1: Vergleich der EOS-Daten aus den QMD-Simulationen im Vergleich mit experimentellen Werten aus dem Bastea/Bastea-Stoßwellenexperiment [135].

$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$	$T \text{ [K]}$	$p_{\text{ExpBastea}} \text{ [Mbar]}$	$p_{\text{QMD}} \text{ [Mbar]}$
1.06	2000	0.26	0.27
1.55	4000	0.76	0.78
1.95	5500	1.36	1.39
2.12	7000	1.75	1.74

Der steile Abfall der Leitfähigkeit entlang der quasiisentropen Kompression bis hin zu 1 Mbar kann einer ansteigenden Streuung der Leitungselektronen an den Ionenrümpfen zugeordnet werden, da mit steigender Dichte der interatomare Abstand abnimmt. Bastea/Bastea [135] vermuteten als Ursache hierfür ein Anwachsen der effektiven Masse  $m^*$ . Indem sie ihre experimentellen Werte an die Ziman-Formel mit  $m^*$  als freien Parameter anpassten, konnten Bastea/Bastea den Verlauf ihres Experiments nachvollziehen. Das an den Leitfähigkeitsabfall anschließende Plateau wurde dadurch erklärt, dass die auf Grund der abnehmenden interatomaren Abstände weiterhin ansteigende Streuung mit einer Abnahme der Ionengröße kompensiert werden könnte. Diese Annahme konnte mit Hilfe der QMD-Daten nicht verifiziert werden. Vielmehr scheint sich die Ionengröße im von Bastea/Bastea beschriebenen Bereich nicht wesentlich zu ändern, siehe Abbildung 11.6 .

Des Weiteren konnte mit den QMD-Ergebnissen der kleine Abfall der Leitfähigkeit, der sich in den Bastea/Bastea-Daten an das Plateau bei ungefähr 1,6 Mbar anschließt, nicht verifiziert werden, siehe Abbildung 11.1 . Dieser kleine Leitfähigkeitsabfall wurde von Bastea/Bastea als ein Anzeichen für die Paarungsinsta-

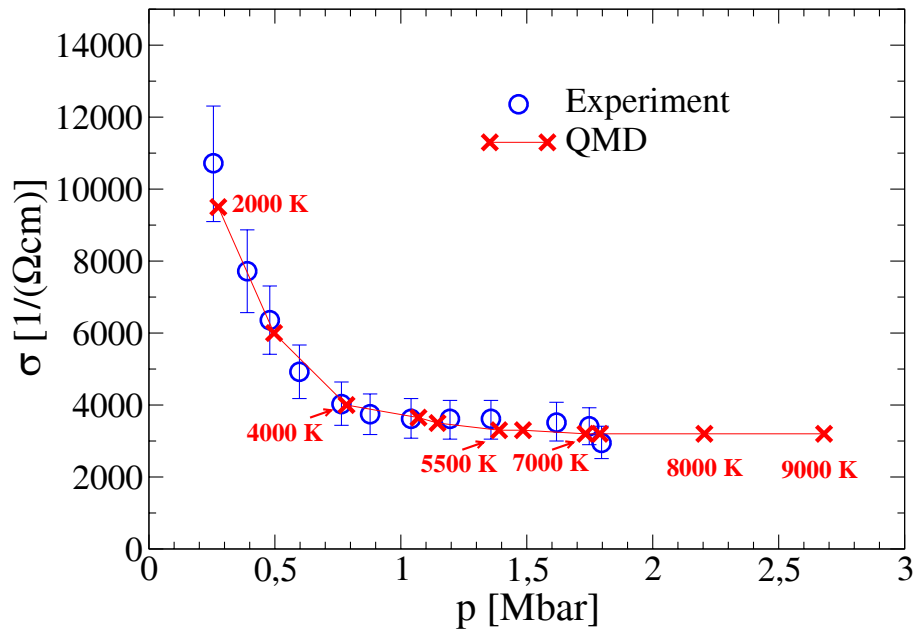


Fig. 11.1: Statische elektrische Leitfähigkeit des Stoßwellenexperiments für Li von Bastea/Bastea [135] im Vergleich mit *ab initio* QMD-Ergebnissen. Einige Temperaturen sind eingezeichnet.

bilität im warmen fluiden Bereich interpretiert, so wie sie von Neaton und Ashcroft für festes komprimiertes Li vorhergesagt und berechnet wurde [137]. Im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen zeigen die QMD-Resultate einen eher glatten Verlauf des Plateaus entlang der quasiisentropen Kompression bis hin zu 5 Mbar.

Neben den Stoßwellenexperimenten von Bastea/Bastea wurden die QMD-Daten mit experimentellen Werten aus Stoßwellenexperimenten von Fortov *et al.* [133, 134] verglichen, siehe Abbildung 11.2. Die Experimente von Fortov *et al.* decken für verschiedenste experimentelle Anordnungen und Anfangsbedingungen einen Dichtebereich von  $\rho = (1 \dots 4) \times \rho_0$  ab, während die maximale Kompression bei Temperaturen von unter 3000 K erreicht wird. Die Temperaturen liegen damit bei den jeweiligen Dichten deutlich niedriger als die der Bastea/Bastea-Experimente. Um so wichtiger war die Klärung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im experimentell zugänglichen Dichtebereich durch QMD-Daten. So wurde eine sehr gute Übereinstimmung der QMD-Ergebnisse mit den experimentellen Werten aus [133, 134] bis zu einer Dichte von  $1.6 \text{ g/cm}^3$  festgestellt, siehe Abbildung 11.2. Das Ansteigen des elektrischen Widerstandes, welches einem Abfallen der Leitfähigkeit entspricht, kann, wie schon oben für das Bastea/Bastea-Experiment, als ein Ansteigen der Streuung der Leitungselektronen an den Ionenrümpfen interpretiert werden. In [133, 134] wurde das Abfallen des Widerstandes, im Widerspruch zum leichten Abfall der Leitfähigkeit in [135], ebenfalls als Anzeichen einer möglichen Paarungsinstabilität gedeutet. Allerdings konnte in den QMD-Simulationen das Abfallen des

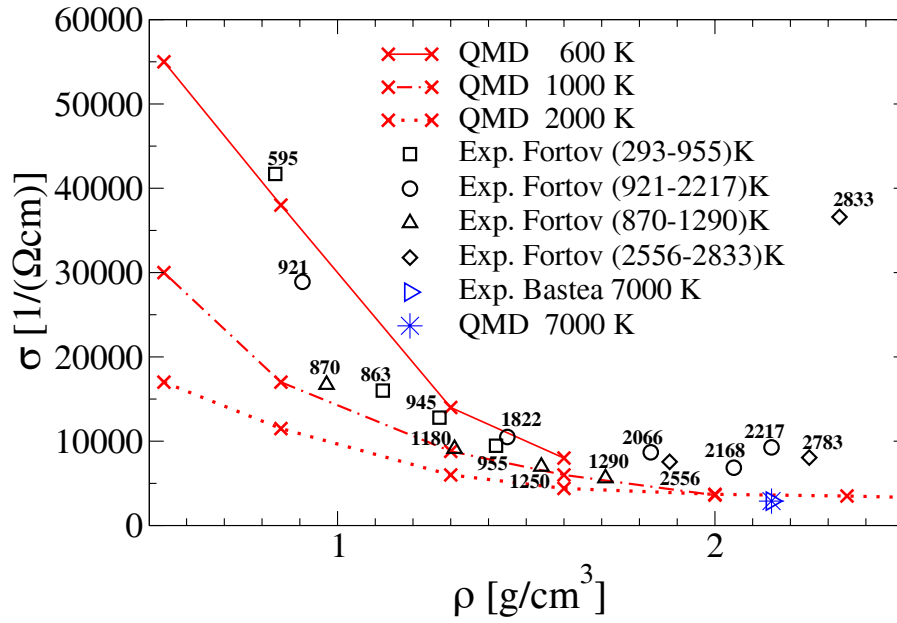


Fig. 11.2: Elektrische Leitfähigkeit aus Stoßwellenexperimenten für Li [133, 134] im Vergleich mit QMD-Resultaten [7].

elektrischen Widerstandes in der von Fortov *et al.* untersuchten Dichte- und Temperaturregion, insbesondere bei den höheren Dichten ( $\rho > 1,8 \text{ g/cm}^3$ ), nicht reproduziert werden. Es zeigt sich in den QMD-Daten vielmehr, in Übereinstimmung mit den Bastea/Beatea-Daten, ein leichter Anstieg des Widerstandes auf  $(30 - 35) \times R_0$  bei fünffacher Kompression ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ). Zur Illustration dieser Diskrepanz zwischen den Experimenten wurde der 7000 K-Punkt des Bastea/Bastea-Experiments in Abbildung 11.2 eingefügt. Genau in dem kritischen Dichtebereich von  $\rho > 1,8 \text{ g/cm}^3$  werden in [133, 134] allerdings Schwierigkeiten mit dem experimentellen Aufbau und dem Erfassen der korrekten Leitfähigkeitsdaten eingeräumt [133, 134]. Diese Werte sind also schon von der experimentellen Seite her mit einem deutlich größerem Fehler behaftet als die Resultate bei niedrigeren Drücken.

Wie bereits erwähnt, interpretieren sowohl Bastea/Bastea ihren gemessenen Abfall der Leitfähigkeit als auch Fortov *et al.* ihren gemessenen Anstieg der Leitfähigkeit, der in [133, 134] als ein Abfall des Widerstandes dargestellt ist, als ein Anzeichen von beginnender Paarungsinstabilität. Damit deutet sich also schon eine spannende Frage an, nämlich ob die vorhergesagte Paarungsinstabilität mit einem Abfall oder einem Anstieg der Leitfähigkeit in der fluiden Phase verbunden ist. Die experimentellen Untersuchungen von Hanfland *et al.* [138] für hochdichtes Li in der cI16-Phase mittels DAC-Methode haben keine Anzeichen auf ein Absinken der Leitfähigkeit ergeben. Insbesondere wurde keine Schwärzung der Probe in der cI16-Phase festgestellt, was ein Anzeichen für eine schlechte Reflektivität und damit einer nichtmetallischen Leitfähigkeit gewesen wäre.

Des Weiteren wurden QMD-Rechnungen für einen ausgedehnten Dichte- und Tem-

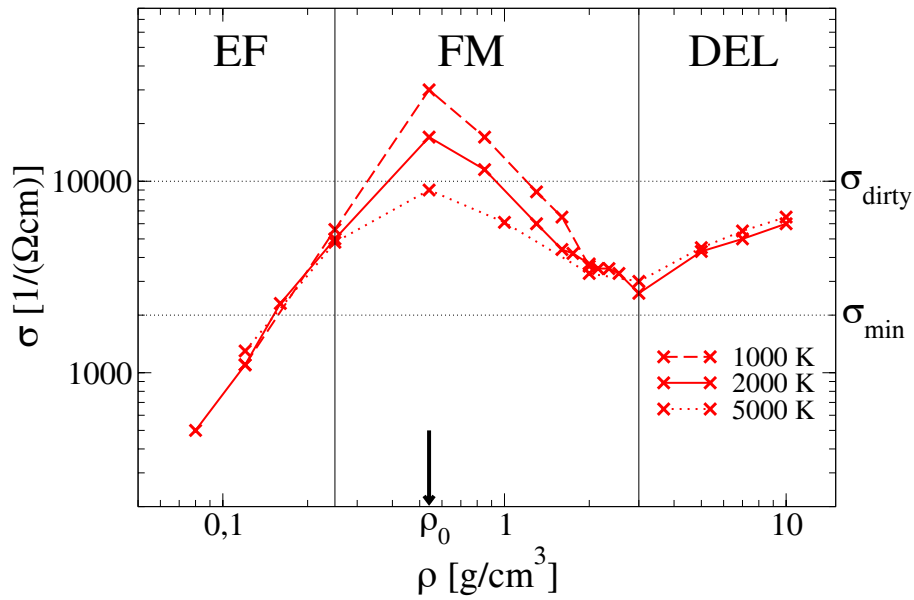


Fig. 11.3: Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit von fluidem Li beginnend bei niedrigen Dichten in der Gasphase bis zu ultrahohen Dichten in der Plasmaregion.

peraturbereich, der weit über den der bekannten Experimente hinausreicht, durchgeführt, um die elektrische Leitfähigkeit, die Zustandsdichte (*density of states* DOS), die Ion-Ion-Paarkorrelationsfunktion (*pair correlation function* PCF) und elektronische Ladungsdichte (*electronic charge density* ECD) zu bestimmen, siehe Abbildungen 11.3-11.6. Dabei konnten drei verschiedene Regionen identifiziert werden: expandiertes Fluid (EF), fluides Metall (FM) und entartete Elektronenflüssigkeit (*degenerate electron liquid* DEL). Bei der Bezeichnung der Bereiche wird sich hier an die in [7] eingeführten Abkürzungen gehalten.

(i) Das expandierte Fluid (EF) ist bei niedrigen Dichten  $\rho \leq \rho_0/2$  lokalisiert und stellt somit den Übergang vom metallischen Fluid zum nichtmetallischen Gas dar. Die Leitfähigkeit zeigt ein nahezu temperaturunabhängiges aber deutliches Ansteigen mit der Dichte, was in Übereinstimmung mit dem Mott-Effekt darauf zurückzuführen ist, dass in dem hier betrachteten Temperatur- und Dichtebereich die quasifreien Elektronen mit sinkender Dichte an den Ionenrümpfen lokalisieren, siehe Abbildung 11.6. Die DOS in diesem Bereich hat die Form eines typischen NFE-Gases (*nearly free electron gas*), siehe Abbildung 11.4. Unter Anwendung des Mott-Kriteriums für die minimale elektrische Leitfähigkeit nicht nur für Grundzustands-situationen ( $T = 0 \text{ K}$ ) sondern auch für die hier betrachteten finiten Temperaturen ( $T \gg 0 \text{ K}$ ), welches für Alkalimetalle einen Wert von  $\sigma_{\min} = 2000/\Omega\text{cm}$  vorher-sagt [130, 71], kann ein Nichtmetall-Metall-Übergang bei ungefähr  $0,15 \text{ g/cm}^3$  identifiziert werden. Es ist anzumerken, dass dieser Nichtmetall-Metall-Übergang in der Region stattfindet, in der auch der kritische Punkt vermutet wird ( $\rho_c = 0,105 \text{ g/cm}^3$  und  $T_c = 3223 \text{ K}$  [140]). In der EF-Region delokalisieren die Elektronen mit zu-

nehmender Dichte wegen des Mott-Effekts, welcher in chemischen Modellen zur Leitfähigkeits- und EOS-Berechnung eine zentrale Rolle spielt und zu einer Druckionisation führt [141]. Wie aus den Abbildungen 11.5 und 11.6 ersichtlich wird, besteht das expandierte Li-Fluid zu einem gewissen Anteil aus kurzlebigen (*transient*) Dimeren ( $\text{Li}_2$  und  $\text{Li}_2^+$ ) und anderen kleinen geladenen sowie neutralen Clustern, wobei sich die genaue Zusammensetzung mit der Dichte ändern kann. Es ist zu vermuten, dass im extrem dünnen Gas ( $p \ll 1 \text{ bar}$ ) dann nur noch stabile und neutrale Atome, Dimere bzw. Tetramere existieren, so wie es in [75] für Na-, K- und Cs-Gase bereits experimentell nachgewiesen wurde. Dieser Effekt wurde mittels QMD-Studien [5, 96] für Rb gezeigt, für Rb und Cs bereits mit chemischen Modellen vorhergesagt [77] und in Kapitel 9 für Rb- und Cs-Fluide beschrieben.

(ii) Das flüssige Metall (*fluid metal*, FM) kann im Bereich von  $\varrho_0/2 \leq \varrho \leq 5,5\varrho_0$  identifiziert werden und zeigt eine starke Variation der Leitfähigkeit mit der Dichte. Der Abfall der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur in dieser FM-Region ist typisch für Metalle. Die Leitungselektronen sind delokalisiert und die Leitfähigkeit kann durch die Anwendung der Ziman-Formel unter Verwendung eines schwachen Pseudopotentials in Born-Näherung beschrieben werden. Nach dem Durchschreiten eines Maximums bei Normaldichte  $\varrho_0$  fällt die Leitfähigkeit auf Werte ab, die für schlechte Metalle (*dirty metals*) mit Leitfähigkeiten kleiner als  $\sigma_{\text{dirty}} = 10.000/\Omega\text{cm}$  typisch sind, siehe [142].

Im FM-Bereich führt ein Ansteigen der Dichte und der damit verbundenen Verringerung der interatomaren Abstände zu einer verstärkten Elektronenstreuung an den Ionenrümpfen, siehe Abbildungen 11.5 und 11.6.

Das zeigt sich auch in Abbildung 11.4, wo zu erkennen ist, dass die elektronische Zustandsdichte (DOS) bei der Fermi-Energie stark reduziert ist, so wie es auch schon in [138] für festes Li herausgefunden wurde. Beide Effekte zusammen sind die Ursache für das Absinken der elektrischen Leitfähigkeit in der FM-Region.

(iii) In der hochdichten Region über  $3 \text{ g/cm}^3$ , d.h. mehr als sechsfache Kompression, steigt die elektrische Leitfähigkeit mit der Dichte systematisch an, wobei sich dann wiederum ein nahezu temperaturunabhängiger Verlauf einstellt, siehe Abbildung 11.3. Dieses Verhalten ist typisch für entartete Elektronenflüssigkeiten (*degenerate electron liquid*, DEL). Der DEL-Bereich zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass einerseits die Elektronenstreuung an den Ionenrümpfen durch zunehmende Abschirmungseffekte immer geringer wird und andererseits der quantenmechanische Charakter der Elektronen verstärkt in Erscheinung tritt, wobei sich die quasifreien Elektronen auf die von den gebundenen 1s-Elektronen noch nicht blockierten Zustände zwischen den Ionen verteilen müssen. Der Phasenraum, in den die Elektronen beim elektrischen Transport hineinstreuen könnten, ist durch die extrem hohen Dichten und die deshalb geringen interatomaren Abstände in seiner räumlichen Ausdehnung sehr eingeschränkt. D.h. auf Grund des Pauli-Prinzips ist eine Streuung in bereits besetzte Endzustände verboten. In diesem DEL-Bereich überwiegt das Pauli-Blocking alle anderen Effekte, so dass ein stark korrelierter Zustand auch bei hohen Temperaturen von einigen Tausend Kelvin entsteht. Somit kann



sich eine weitestgehend geordnete Struktur bereits in im Bereich der dichten Fluide bilden, welche insbesondere durch eine *multi-center bonding*-Situation, vergleichbar mit der cI16-Struktur für festes Li, gekennzeichnet ist, siehe Abbildungen 11.5 und 11.6. Diese besondere Eigenschaft der hochdichten DEL-Phase wurde bereits von Neaton und Ashcroft, basierend auf den Ergebnissen für den gepaarten Grundzustand von festem Li bei hohen Drücken, vorhergesagt [137]. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass die DOS in der DEL-Region relativ klein ist und bei der Fermi-Energie  $E_F$  ein schwaches Pseudogap bildet, siehe Abbildung 11.4. Dennoch ist eine metallische Leitfähigkeit zu erkennen, so dass der von Neaton und Ashcroft vorhergesagte nichtleitende und komplette gepaarte Zustand im hochdichten Bereich nur in der festen Phase bei viel niedrigeren Temperaturen ( $T < 1000$  K) möglich sein kann.

Die drastischen strukturellen Änderungen im fluiden Li mit steigender Dichte können durch die Paarkorrelationsfunktion (PCF) dargestellt werden, siehe Abbildung 11.5. Der Nächste-Nachbar-Abstand sinkt systematisch mit steigender Dichte. In der EF-Region können Dimere  $\text{Li}_2$  und molekulare Ionen  $\text{Li}_2^+$  mit Bindungslängen von 2.7 Å und 3.1 Å, siehe [141], identifiziert werden, welche sich durch schwache Auswölbungen (Peak oder Schulter) in der PCF identifizieren lassen. Der erste Peak in der PCF wird, startend in der EF-Region mit einem Nächste-Nachbar-Abstand von  $r_{0,EF} \approx 3$  Å, mit steigender Dichte zu kleineren Abständen, z.B.  $r_{0,DEL} \approx 1$  Å im DEL-Bereich, verschoben. Der Nächste-Nachbar-Peak wird mit steigender Dichte flacher bis hin zum Anfang der DEL-Region. Bei DEL-typischen Dichten treten so starke Korrelationen bereits in der fluiden Phase auf, so dass sich eine Struktur, bestehend aus lose miteinander verbundenen Dimeren, ausbildet, welche durch einen stark ausgeprägten ersten Peak mit mehreren Nebenmaxima in der PCF zu identifizieren ist. Diese Strukturierungen in der fluiden Phase bei DEL-Dichten können als Hinweise auf die bei tieferen Temperaturen in der Festkörperphase existierende *multi-center bonding*-Situation interpretiert werden. Mit steigenden Temperaturen gehen diese *multi-center bonding*-Strukturen in der fluiden Phase verloren. Somit stellt die stark korrelierte DEL-Region ein hochinteressantes Forschungsgebiet dar, wobei insbesondere das Verhalten bei tieferen Temperaturen mit dem Übergang zu den cI16- und oC8-Phasen [138] in der Region der Paarungsinstabilität noch weiter untersucht werden muss, siehe auch [139] für Na.

Die drei Regionen zeigen unterschiedliche physikalische Eigenschaften, welche wiederum unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten bedingen. In der Abb. 11.4 sind die elektronischen Zustandsdichten (DOS) bei für die vier Regionen typischen Dichten und einer Temperatur von 2000 K dargestellt.

## 11.4 Zusammenfassung von Kapitel 11

Zum ersten Mal wurde die elektrische statische Leitfähigkeit von fluidem Li im Rahmen einer umfassenden QMD-Studie für einen weiten Dichte- und Temperaturbereich bestimmt. Die zunächst sehr überraschende Komplexität in der Variation der

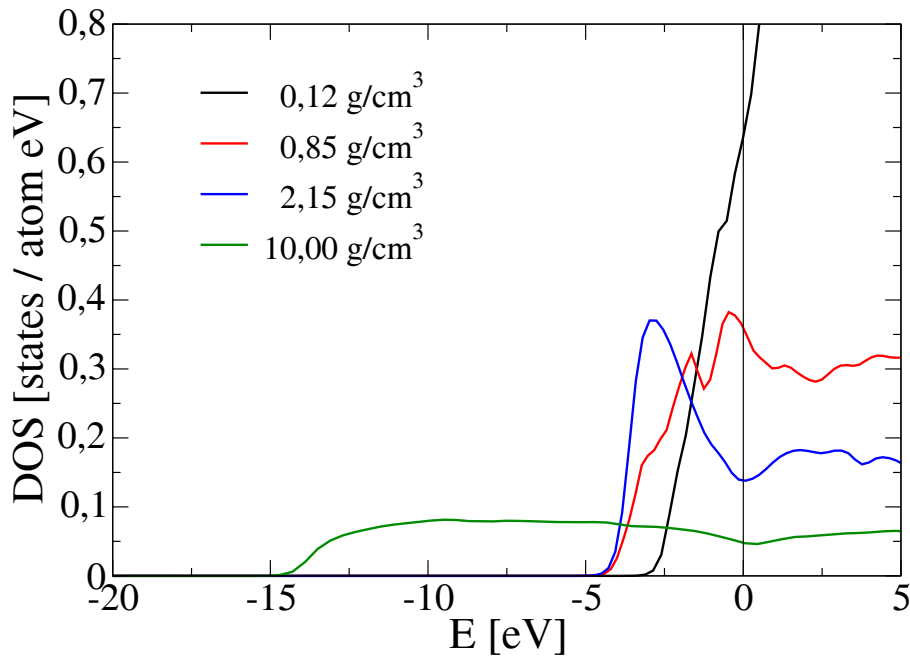


Fig. 11.4: Elektronische Zustandsdichte in Li für typische Dichten bei 2000 K zeigen ein NFE-Verhalten in der expandierten Fluidregion. Mit steigender Dichte verschiebt sich das in der Region der simplen Metalle bei der Fermi-Energie lokalisierten Maximum hin zu kleineren Energien in der Region der schlechten Metalle. Im hochdichten Grenzfall ist die DOS auf Grund des Pauli-Blockings in dieser hochkorrelierten Region und der damit verbundenen geringen Anzahl möglicher Zustände nahezu konstant.

Leitfähigkeit konnte durch genaue Analyse der Ion-Ion-Paarkorrelationsfunktion, der elektronischen Zustandsdichte und der strukturellen Änderungen erklärt werden. Die Übereinstimmung der berechneten QMD-Daten mit aktuellen *multiple shock compression*-Experimenten ist ausgezeichnet für Dichten bis zu  $1,7 \text{ g/cm}^3$  [133, 134] und  $2,15 \text{ g/cm}^3$  [135].

Des Weiteren konnten drei grundlegend verschiedene Regionen des „einfachen“ Metalls Li identifiziert werden, die sich durch ihre spezifischen physikalischen Eigenschaften deutlich unterscheiden: das expandierte Fluid für die niedrigsten betrachteten Dichten ( $\rho < 0,28 \text{ g/cm}^3$ ), das fluide Metall bei ungefähr Normaldichte ( $0,28 \text{ g/cm}^3 < \rho < 3,0 \text{ g/cm}^3$ ) und die entartete Elektronenflüssigkeit bei den höchsten Dichten ( $\rho > 3,0 \text{ g/cm}^3$ ). Die elektrische Leitfähigkeit zeigt startend in der EF-Region kontinuierliche Übergänge vom nichtmetallischen zum metallischen Verhalten, gefolgt von einem Abfall in der FM-Regionen auf für schlechte Metalle (*dirty metals*) typische Werte und endend mit einem nahezu temperaturunabhängigen Verhalten in der hochdichten DEL-Region.

Am interessantesten ist der DEL-Bereich, weil er am wenigsten erforscht ist und sehr überraschende Effekte auftreten können. So wurden für die höchsten Dichten

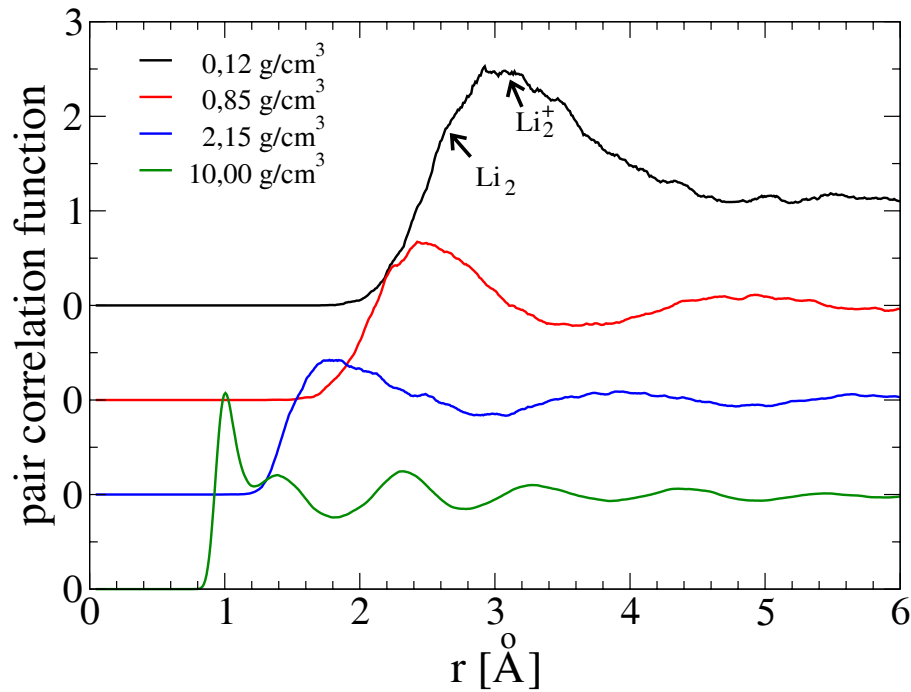


Fig. 11.5: Die Paarkorrelationsfunktionen in Li für typische Dichten bei 2000 K zeigen eindrucksvoll die strukturellen Änderungen im Verlaufe der Kompression. Der Abstand der nächsten Nachbarn, d.h. die Position des ersten Peaks, verringert sich systematisch mit fallender Dichte. Kleine kurzlebige Dimere  $\text{Li}_2$  und  $\text{Li}_2^+$  können in der Region der expandierten Fluide identifiziert werden.

um  $10 \text{ g/cm}^3$  Anzeichen einer komplexen Struktur aus lose miteinander verbundenen Ionenpaaren (ionisierte Dimere) schon in der fluiden Phase bei 2000 K gefunden. Daraus kann geschlossen werden, dass ein ähnliches Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit auch für andere Alkalimetalle bis hin zu Cs zu erwarten sind. Die Berechnung des zu Grunde liegenden Phasendiagramms einschließlich des exakten Verlaufs der Hochdichte-Schmelzlinie und der Berechnung der komplexen hochdichten Strukturen in Abhängigkeit von der Temperatur ist ein wichtiges Thema zukünftiger Arbeiten. Dazu könnte der bis hierhin betrachtete Dichtebereich durch die Anwendung chemischer Modelle (COMPTRA04) hin zu noch kleineren Dichten erweitert werden, so wie es in Abbildung 11.7, aus einer vorläufigen Rechnung stammend, zu sehen ist. Mit dem COMPTRA04-Modell kann insbesondere die Region des partiell ionisierten Plasmas (PIP) bei niedrigen Dichten gut beschrieben werden. Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse aus dem chemischen Bild fließend in die Resultate aus den QMD-Rechnungen übergehen. Natürlich muss die Interpolationsregion, welche in Abbildung 11.7 durch gestrichelte Linien dargestellt ist, durch weitere QMD-Rechnungen noch verkleinert werden, so dass dann Leitfähigkeitsrechnungen vom PIP bis zum DEL über 4 Größenordnungen vorliegen.

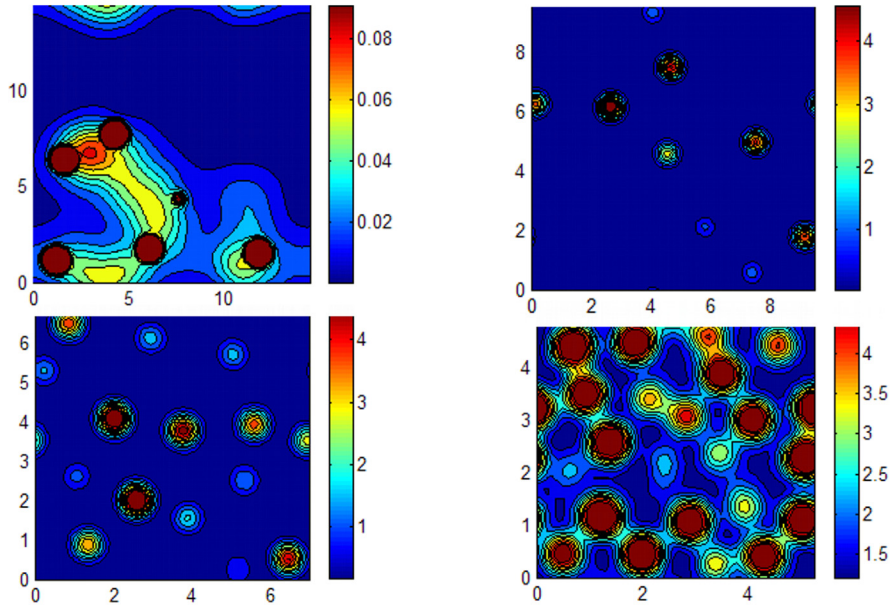


Fig. 11.6: Variation der elektronischen Ladungsdichte in Li für typische Dichten bei 2000 K. In der Region der expandierten Metalle (oben links) zeigen sich kleine transiente Cluster, Diskussion siehe Text. Der Bereich der simplen Metalle (oben rechts) ist charakterisiert durch einen nahezu homogenen Elektronensee, wo die Ionen keinerlei Tendenzen zur Bildung von Paaren oder komplexen Strukturen zeigen. Für die schmutzigen Metalle (unten links) zeigt sich ein ähnliches Bild wie für die simplen Metalle nur dass die interatomaren Abstände deutlich kleiner sind. In der hochdichten Region (unten rechts) sind Anzeichen einer cI16-Struktur aus verketteten Dimeren bereits in der fluiden Phase zu erkennen.

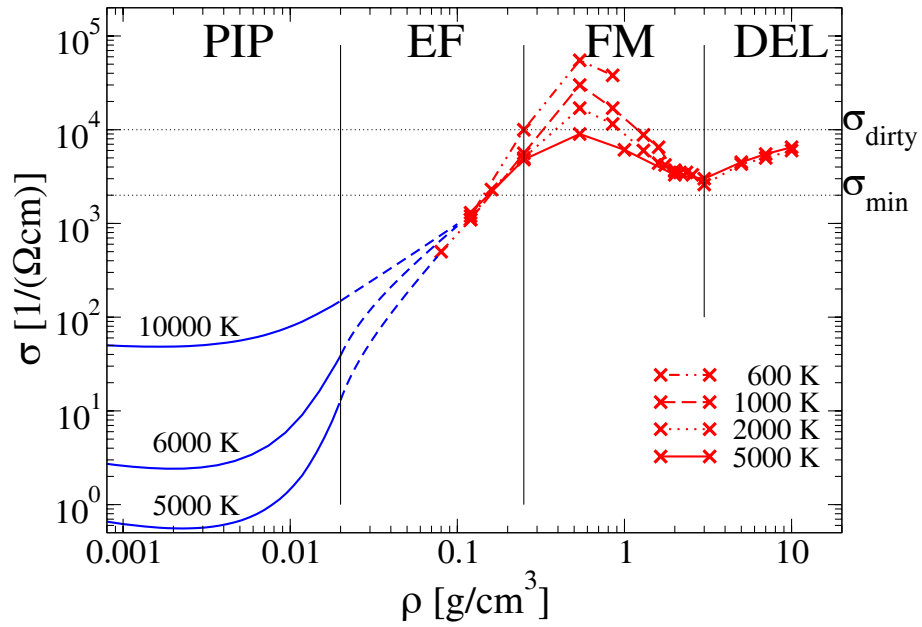


Fig. 11.7: Die statische elektrische Leitfähigkeit im erweiterten Dichtebereich. Die Leitfähigkeiten bei den niedrigsten Dichten wurden mit dem COMPTRA04-Modell berechnet, wobei der Übergangsbereich interpoliert wurde und gestrichelt dargestellt ist.



## 12. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION UND AUSBLICK

### 12.1 Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von dichten Fluiden mittels QMD-Simulationen. Dazu wurde die DFT-Methode verwendet, welche 1964 erstmals von Hohenberg und Kohn vorgestellt wurde [14]. In Kapitel 3 wurde am Beispiel von Levys *constrained search*-Methode gezeigt, dass die Anwendung des in der ursprünglichen DFT-Methode benutzten Variationsprinzips auf größere Systeme, bestehend aus mehreren Atomen, nicht möglich ist, solange auf weitere physikalische Näherungen verzichtet wird. Einen Ausweg bietet die Abbildung des voll wechselwirkenden Systems auf ein Referenzsystem wechselwirkungsfreier Elektronen in der Formulierung von Kohn und Sham (Kohn-Sham-Gleichungen) [17].

Insbesondere die Zusammenfassung der quantenmechanischen Austauschbeiträge und Korrelationswechselwirkungen im so genannten Austausch-Korrelationsbeitrag hat sich als hocheffizient und auf größere Systeme anwendbar erwiesen. In den letzten Jahrzehnten wurden enorme Fortschritte bei der Weiterentwicklung der Funktionale zur Austausch-Korrelationswechselwirkung erzielt. Die PBE-Parametrisierung in der generalisierten Gradientennäherung (GGA) ist eine der bewährtesten sowie am weitesten verbreiteten GGA-Parametrisierungen und wurde zur Erzeugung eines Großteils der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse benutzt.

In den Kapiteln zu den Pseudopotentialen, siehe Kapitel 5, 6 und 7, sollte vor allem demonstriert werden, dass erst durch den Einsatz modernster numerischer Methoden in Verbindung mit massiv parallelen Großrechnern und den in den Pseudopotentialen enthaltenen physikalischen Näherungen eine breite Anwendung auf physikalische und chemische Fragestellungen möglich geworden ist.

Als die wichtigsten Beispiele wurden die normerhaltenden, die ultrasoften und die PAW-Pseudopotentiale vorgestellt. In Kapitel 7 wurde darauf hingewiesen, dass die PAW-Methode von den vorgestellten Methoden die genaueste ist, da die Kernwellenfunktionen auf einem speziellen sphärischen Gitter um die Ionen herum behandelt und nicht wie in den NC- und US-Pseudopotentialen geglättet werden. Die neusten der hier vorgestellten Ergebnisse, insbesondere für He- und Li-Fluide, wurden deshalb ausschließlich unter Verwendung von PAW-Potentialen gewonnen. Dabei hat sich die Verwendung des ebenfalls hier vorgestellten Programmpakets VASP als äußerst effizient erwiesen, da in VASP die Nutzung einer ganzen Bibliothek von Pseudopotentialen möglich ist.

Des Weiteren stellt die hier verwendete und in VASP implementierte QMD-Methode

durch die Verbindung von Dichtefunktionaltheorie und klassischer Molekulardynamik-Simulation einen äußerst effizienten und präzisen Zugang zur Beschreibung dichter Fluide dar. Chronologisch gesehen wurden mittels DFT-Methode zunächst strukturelle Eigenschaften, wie z.B. Gitterkonstanten von Festkörpern und Bindungswinkel bei Molekülen, untersucht. Deshalb wurde zum Beginn der im Rahmen dieser Arbeit angefertigten QMD-Studien der Fokus auf die Berechnung der Struktur von thermisch expandierten Rb- und Cs-Fluiden gesetzt. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass sich die strukturellen Eigenschaften von thermisch expandiertem Rb und Cs in einem Dichtebereich vom Schmelzpunkt bis in die Nähe des kritischen Punktes unter Benutzung der QMD-Methode mittels VASP gut reproduzieren lassen. Die Form der Ion-Ion-Paarverteilungsfunktionen konnte in Übereinstimmung mit dem Bindungsnetzwerk-Problem und chemischen Modellen sowohl für Rb als auch für Cs geklärt werden. Wegen der guten Qualität der QMD-Ergebnisse zu den Paarverteilungsfunktionen konnte im Anschluss an die Strukturuntersuchungen die interne elektronische Struktur (DOS, Ladungsdichteverteilung) der fluiden Alkalimetalle Rb und Cs genauer untersucht werden. So ließen sich insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes Anzeichen eines Metall-Nichtmetall-Übergangs in Verbindung mit dem thermodynamischen Phasenübergang von der metallischen Flüssigkeit hin zum isolierenden Gas, bestehend aus Dimeren und Trimeren, finden. Diese Vermutung wurde durch neuere QMD-Rechnungen von Ross *et al.* bestätigt [96].

Aus den für fluides Rb und Cs gewonnen Erkenntnissen und wegen des großen Interesses an präzisen H- und He-Zustandsgleichungen für die Planetenforschung, siehe [128], war es nahe liegend mit QMD-Studien für komprimiertes He zu beginnen. Durch eine sehr ergiebige Zusammenarbeit mit Michael P. Desjarlais sowie Thomas R. Mattsson vom Sandia Natl. Lab in Albuquerque (New Mexico) war die Implementierung einer Methode zur *ab initio*-Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit möglich geworden.

Der von Ternovoi *et al.* experimentell gefundene Nichtmetall-Metall-Übergang in komprimierten He-Fluiden konnte mittels QMD-Methode eingehend untersucht werden. Die in Kapitel 10 vorgestellten und in [6] publizierten QMD-Daten sind die gegenwärtig einzigen *ab initio*-Rechnungen in denen die von Ternovoi *et al.* [115] experimentell gefundenen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit im erweiterten Temperaturbereich von 10 kK bis 30 kK reproduziert und erklärt werden konnten, siehe [111]. Der Nichtmetall-Metall-Übergang entlang der quasiisentropen Kompression von fluidem He konnte in Übereinstimmung mit dem Mott-Effekt bei einer Dichte von ungefähr  $1,3 \text{ g/cm}^3$  identifiziert werden, indem die Zustandsgleichung, die elektronische Zustandsdichte und die Ladungsverteilung ausgewertet wurden. Die aus den QMD-Simulationen resultierende präzise Zustandsgleichung und die Kenntnis der Lage des Nichtmetall-Metall-Übergangs sind in Planetenmodellierungen als elementare Bestandteile mit eingeflossen, siehe [128]. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass die in [111] angestoßene Diskussion über die Temperaturabhängigkeit des Nichtmetall-Metall-Übergangs in komprimierten He-Fluiden abschließend nur durch neue *multiple shock*-Experimente geklärt werden kann.



Die extensiven QMD-Studien zu Rb und Cs einerseits sowie He andererseits haben deutlich gezeigt, dass die QMD-Methode sehr gut auf Alkalimetalle (*simple metals*) und Elemente niedriger Ordnungszahlen, bei denen von einer Anwendung der *frozen core*-Näherung abgesehen werden kann, anwendbar ist. Deshalb war die logische Konsequenz daraus die Anfertigung einer QMD-Studie zu fluidem Li mit einer Fokussierung auf die elektrische Leitfähigkeit. Diese QMD-Rechnungen schlossen an Experimente von Hanfland *et al.* [138] und theoretische Vorhersagen von Neaton und Ashcroft [137] an, so dass einige offene Fragen zur hochdichten Region (*degenerate electron liquid*), z.B. Leitfähigkeit und Struktur im Fluid, geklärt werden konnten, wobei sich aber auch neue Fragen, insbesondere zu den strukturellen Übergängen, auftraten. Dabei konnten abhängig von der Dichte vier Regionen identifiziert werden: partiell ionisiertes Plasma, expandiertes Fluid, fluides Metall und entartete Elektronenflüssigkeit. Die Übereinstimmung der *ab initio*-Rechnungen zur elektrischen Leitfähigkeit mit den Experimenten war exzellent, so dass die grundlegenden Eigenschaften von Li-Fluiden unter extremen Bedingungen im WDM-Bereich bestimmt werden konnten. Das möglicherweise wichtigste Resultat der QMD-Studien zu Li-Fluiden ist die Erkenntnis, dass ein elektrisch nicht leitender Grundzustand aus stabilen Li-Dimeren nur bei tieferen Temperaturen in der Festkörperphase existieren kann. In den untersuchten fluiden Phasen bis hin zu  $10 \text{ g/cm}^3$  wurden stets metallische Leitfähigkeiten bestimmt.

## 12.2 Ausblick

Abschließend lässt sich also feststellen, dass die QMD-Methode mittels VASP sehr erfolgreich auf verschiedene Fluide sowohl im WDM-Bereich als auch in der Region dichter Gase angewendet wurde. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass mit dem zurzeit noch exponentiellen Wachstum der Rechengeschwindigkeit bei Parallelrechnern die Behandlung von immer komplexeren Systemen mittels QMD-Simulation möglich wird. Während mit den momentanen Großrechnern Systeme, bestehend aus einigen Hundert Teilchen, mittels QMD-Methode behandelbar sind, werden in den nächsten Jahren QMD-Simulationen mit einigen Tausend Teilchen pro Simulationsbox durchgeführt werden. Somit wird man in der Lage sein, die Phasengrenzen im WDM-Bereich noch genauer zu bestimmen und bisher noch nicht entdeckte Effekte der stark korrelierten Materie erforschen. Ein weiterer Punkt der stark gestiegenen Rechenleistung der letzten Jahre ist der Fakt, dass die Verwendung von Pseudopotentialen, wie z.B. NC- oder US-Pseudopotential, nicht mehr notwendig ist. So kann mit einer genügend hohen Anzahl ebener Wellen direkt mit den Coulomb-Potentialen gerechnet werden.

Eine Möglichkeit zur Weiterentwicklung der QMD-Methode ist die Implementierung von Basissätzen, bestehend aus lokalen Orbitalen, womit man nicht mehr auf eine große Anzahl ebener Wellen zur Beschreibung der Gesamtwellenfunktion angewiesen ist. Dies bietet die Möglichkeit, auch stark lokalisierte Systeme, wie z.B. Cluster und Makromoleküle, im Sinne einer *ab initio*-Rechnung behandeln zu können, so wie es

gerade von Stefan Gutzeit am Beispiel von Na-Clustern durchgeführt wird.

Auf Grund der partiellen Besetzung entsprechend einer Fermi-Verteilung wächst die Anzahl der zu berechnenden Bänder exponentiell mit der Temperatur an. Dieses führt zu einer Begrenzung der Temperatur in den zu beschreibenden Systemen auf zurzeit ungefähr 50 kK. Mit steigender Rechenleistung lässt sich die Temperaturgrenze auf 100 kK in den nächsten Jahren verdoppeln. Dennoch ist der Einsatz von anderen Methoden, wie z.B. PIMC oder OF-DFT, notwendig, um Systeme mit noch höheren Temperaturen berechnen zu können.

Die für die Beschreibung von Halbleitern und Isolatoren korrekte Bestimmung der Bandlücke hat für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme eine untergeordnete Rolle gespielt, da ausschließlich solche Bereiche der WDM-Region betrachtet wurden, in denen die Materialien nahezu metallische Leitfähigkeiten aufwiesen. Dennoch besteht kein Zweifel daran, dass für die Berechnung von Halbleitern und Isolatoren eine präzise Bestimmung der Bandlücke mittels Hybrid-Funktionalen notwendig ist, siehe [13]. Aktuelle Forschungen ermöglichen die Entwicklung neuer Austausch-Korrelationsfunktionale, wie z.B. AM05 [33], HSE06 [32] und PBE0 [34], welche eine noch größere Bandbreite an Einsatzgebieten aufweisen werden als die bisher verwendeten Funktionale. Hier sind in den nächsten Jahren enorme Fortschritte zu erwarten, was die Verwendung der DFT in der angewandten Forschung weiter vorantreiben wird.

Zur Berechnung von realistischen Planetenmodellen, wie sie von Nadine Nettelmann durchgeführt werden, sind die exakten Zustandsgleichungen von H (berechnet von Bastian Holst), H<sub>2</sub>O (berechnet von Martin French) und He, siehe Kapitel 10, nötig. Der nächste logische Schritt ist die Berechnung von Stoffgemischen aus He und H (Rechnungen begonnen von Winfried Lorenzen). Des Weiteren ist die *ab initio*-EOS für Methan von großem Interesse für die Planetenphysik, so dass auch hier in den nächsten Jahren einige Fortschritte zu erwarten sind.

Das zweite große Themengebiet, das der hochkomplexen Alkalimetallfluide, steht derzeit ebenfalls im Fokus der internationalen Forschungsgemeinschaft, was man an den aktuellen Arbeiten zu Na [139] und Li [137, 138] erkennen kann. Trotz der vielen hochwertigen Publikationen auf diesem Gebiet bleiben zahlreiche Fragen bisher noch ungeklärt. So konnte einerseits das komplexe Verhalten der Leitfähigkeit von Li-Fluiden für einen weiten Dichte- und Temperaturbereich geklärt werden, siehe Kapitel 11, andererseits aber das Phasendiagramm noch nicht zufrieden stellend berechnet werden. Hier sind die Fragen nach den verschiedenen Festkörperphasen, der Schmelzdrucklinie und den möglichen Flüssigkeit-Flüssigkeit-Übergängen noch immer von hoher Aktualität, so dass in den nächsten Jahren interessante Publikationen zu erwarten sind.

Am Beispiel des Alkalimetalls Li konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass eine präzise Beschreibung von stark korrelierter Materie vom dichten Gas bis hin zu *warmer dichter* Materie möglich ist. Somit können demnächst durch die Verwendung von chemischen Modellen im Bereich der dünnen Gase im Zusammenhang mit QMD-Resultaten für den Bereich höherer Dichten durchgehende und äußerst präzise

Zustandsgleichungen bestimmt werden.

Des Weiteren konnte mit den Ergebnissen dieser Arbeit, insbesondere am Beispiel von Li-Fluiden, gezeigt werden, dass die Berechnung von Metall-Nichtmetall-Übergängen mittels QMD-Methode unter Verwendung des VASP-Pakets in Verbindung mit der Leitfähigkeitsevaluationsroutine von Michael P. Desjarlais auch in bisher noch nicht betrachteten WDM-Bereichen bei ultrahohen Drücken sinnvoll ist. Deshalb werden zukünftig gerade in diesem WDM-Bereich noch weitere QMD-Studien zum komplexen Verhalten hochkorrelierter Fluide und Festkörper veröffentlicht werden.



## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Desjarlais M P, Kress J D and Collins L A 2002 *Phys. Rev. E* **66** 025401(R)
- [2] Desjarlais M P 2003 *Phys. Rev. B* **68** 064204
- [3] Laudernet Y, Cl  rouin J and Mazevet S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165108
- [4] Cl  rouin J, Renaudin P, Laudernet Y, Noiret P and Desjarlais M P 2005 *Phys. Rev. B* **71** 064203
- [5] Kietzmann A, Redmer R, Hensel F, Desjarlais M P and Mattsson T R 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 5597
- [6] Kietzmann A, Holst B, Redmer R, Desjarlais M P and Mattsson T R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 190602
- [7] Kietzmann A, Redmer R, Desjarlais M P and Mattsson T R 2008 *Phys. Rev. Lett.* *submitted*
- [8] Martin R M 1999 *Nature* **400** 117
- [9] Ashcroft N W and Mermin D N 2007 *Festkörperphysik* (Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München)
- [10] Zubarev D, Morozow V and Röpke G 1996 *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Akademie Verlag GmbH, Berlin)
- [11] Madelung O 1972 *Festk  pertheorie* (Springer-Verlag, Berlin)
- [12] Kohn W 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1253
- [13] Koch W and Holthausen M C 2000 *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim)
- [14] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Physical Review* **136** B864
- [15] Dreizler R M and Gross E K 1990 *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin)
- [16] Parr R G and Yang W 1989 *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York)

- [17] Kohn W and Sham L J 1965 *Physical Review* **140** A1133
- [18] Fitzer N *Dissertation, Universität Rostock*
- [19] Städele M 1998 *Dissertation, TU München*
- [20] Slater J C 1951 *Phys. Rev.* **81** 385
- [21] Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [22] Barth U and Hedin L 1972 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5** 1629
- [23] Ehrenreich H, ed 1969 *Solid State Physics* (Academic Press)
- [24] Hedin L and Lunquist S 1971 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4** 2064
- [25] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [26] Perdew J P and Kurth S 1998 *Summer School, Tulane (New Orleans)*
- [27] Perdew J P and Wang Y 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800
- [28] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [29] Perdew J P 1991 *Electronic Structure of Solids '91* (Akademie Verlag, Berlin)
- [30] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Zhang Y and Yang W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 890
- [32] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 154709
- [33] Armiento R and Mattsson A E 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085108
- [34] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 9982
- [35] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 891
- [36] Mermin N D 1965 *Phys. Rev.* **137** A1441
- [37] Collins L, Kwon I, Kress J, Troullier N and Lynch D 1995 *Phys. Rev. E* **52** 6202
- [38] Kresse G 1993 *Dissertation, TU Wien*
- [39] Loucks T L 1967 *Augmented Plane Wave Method* (W. A. Benjamin, Inc. , New York)
- [40] Martin R M 2005 *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge)

- 
- [41] Hamann D R 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2980
  - [42] Bachelet G B, Schlüter M and Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
  - [43] Bachelet G B, Hamann D R and Schlüter M 1982 *Phys. Rev. B* **26** 4199
  - [44] Vanderbilt D 1985 *Phys. Rev. B* **32** 8412
  - [45] Kleinman L and Bylander D M 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1425
  - [46] Gonze X, Stumpf R and Scheffler M 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8503
  - [47] Gonze X, Käckell P and Scheffler M 1990 *Phys. Rev. B* **41** 12264
  - [48] Rappe A M, Rabe K M, Kaxiras E and Joannopoulos J D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1227
  - [49] Mattsson A E, Schultz P A, Desjarlais M P, Mattsson T R and Leung K 2005 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **13** R1
  - [50] Mattsson A E, Armiento R, Paier J, Kresse G, Wills J M and Mattsson T R 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 084714
  - [51] Kresse G and Hafner J 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 8245
  - [52] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
  - [53] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
  - [54] Harrison W A 1966 *Pseudopotentials in Theory of Metals* (Benjamin, New York)
  - [55] Heine V and Weaire D 1970 *Solid State Physics 24* (Academic Press, New York)
  - [56] Phillips J C and Kleinman L 1959 *Phys. Rev.* **116** 880
  - [57] Blöchl P E 1990 *Phys. Rev. B* **41** 5414
  - [58] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
  - [59] Feynman R P 1939 *Phys. Rev.* **56** 340
  - [60] Kresse G and Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
  - [61] Louie S G, Froyen S and Cohen M L 1982 *Phys. Rev. B* **26** 1738
  - [62] Goedecker S and Maschke K 1992 *Phys. Rev. A* **45** 88
  - [63] Haberland R, Fritzsche S, Peinel G and Heinziger K 1995 *Molekulardynamik* (Vieweg, Wiesbaden)

- [64] Allen M P and Tildesley D J 1993 *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford)
- [65] Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [66] Kresse G and Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [67] Press W H and Teukolsky S A 2002 *Numerical recipes in C++ : the art of scientific computing* (Cambridge University Press, Cambridge)
- [68] Heath M T 2002 *Scientific computing : an introductory survey* (McGraw-Hill, New York)
- [69] Thijsen J M 1999 *Computational physics* (Cambridge University Press, Cambridge)
- [70] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>
- [71] Hensel F and Warren Jr W W 1999 *Fluid metals* (Princeton University Press, Princeton)
- [72] Winter R, Hensel F, Bodensteiner T and Gläser W 1987 *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91** 1327
- [73] Pilgrim W C, Ross M, Yang L H and Hensel F 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3685
- [74] Matsuda K, Inui M, Niwa H, Mukaimoto S, Tada H and Tamura K 2005 *J. Non-Cryst. Sol. (submitted)*
- [75] Ewing C T, Stone J P, Spann J R and Miller R R 1967 *J. Phys. Chem.* **71** 473
- [76] Redmer R and Röpke G 1989 *Contrib. Plasma Phys.* **29** 343
- [77] Redmer R and Warren Jr W W 1993 *Phys. Rev. B* **48** 14892
- [78] Redmer R, Reinholz H, Röpke G, Winter R, Noll F and Hensel F 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 1659
- [79] Kahl G and Kambayashi S 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 10897
- [80] Kahl G 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 10923
- [81] Munejiri S, Shimojo K, Hoshino K and Watabe M 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 3303
- [82] Munejiri S, Shimojo F and Hoshino K 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 4313



- 
- [83] Chihara J 1986 *Phys. Rev. A* **33** 2575
  - [84] Chihara J 1991 *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 8715
  - [85] Chihara J and Kahl G 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5314
  - [86] Gomez S, Gonzales L E, Gonzales D J, Stott M J, Dalgic S and Silbert M 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **250-252** 163
  - [87] Cabral B J C and Martins J L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 872
  - [88] Shimojo F, Zempo Y, Hoshino K and Watabe M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 9320
  - [89] Shimojo F, Zempo Y, Hoshino K and Watabe M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 5708
  - [90] Hoshino K and Shimojo F 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 9315
  - [91] Tsuji K, Katayama Y, Morimoto Y and Shimomura O 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **205-207** 295
  - [92] Alemany M M G, Martins J L and Cabral C 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **347** 100
  - [93] Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
  - [94] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
  - [95] Nield V M, Howe M A and McGreevy R L 1991 *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 7519
  - [96] Ross M, Yang L H and Pilgrim W C 2006 *Phys. Rev. B* **74** 212302
  - [97] Noll F, Pilgrim W C and Winter R 1988 *Z. Phys. Chem.* **156** 303
  - [98] Saumon D, Chabrier G and Van Horn H M 1995 *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **99** 713
  - [99] Ternovoi V Y, Kvintov S V, Pyalling A A, Filimonov A S and Fortov V E 2004 *JETP Letters* **79** 6
  - [100] Vorberger J, Tamblyn I, Militzer B and Bonev S A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 024206
  - [101] Perryman M A C 2000 *Rep. Prog. Phys.* **63** 1209
  - [102] Young D A and Cauble R, eds (2000) *Special issue on Hydrogen at High Pressure* (High Pressure Research 16)
  - [103] Nellis W J 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 1479

- [104] Ashcroft N W 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10963
- [105] Johnson K and Ashcroft N W 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 11135
- [106] Collins L A, Bickham S R, Kress J D, Mazevet S, Lenosky T J, Troullier N J and Windl W 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184110
- [107] Redmer R, Röpke G, Kuhlbrodt S and Reinholz H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 233104
- [108] Förster A, Kahlbaum T and Ebeling W 1992 *Laser Part. Beams* **10** 253
- [109] Schlanges M, Bonitz M and Tschttschjan A 1995 *Contrib. Plasma Phys.* **35** 109
- [110] Winisdoerffer C and Chabrier G 2005 *Phys. Rev. E* **71** 026402
- [111] Kowalski P M, Mazevet S, Saumon D and Challacombe M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075112
- [112] Nellis W J, Holmes N C, Mitchell A C, Trainor R J, Governo G K, Ross M and Young D A 1984 *Phys. Rev. Lett* **53** 1248
- [113] Militzer B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 175501
- [114] Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 570
- [115] Ternovoi V Y, Filimonov A S, Pyalling A A, Mintsev V B and Fortov V E 2002 *AIP Conf. Proc.* **620** 107
- [116] Kuhlbrodt S, Redmer R, Reinholz H, Röpke G, Holst B, Mintsev V B, Gryaznov V K, Shilkin N S and Fortov V E 2005 *Contrib. Plasma Phys.* **45** 61
- [117] Baldereschi A 1973 *Phys. Rev. B* **7** 5212
- [118] Saumon D and Guillot T 2004 *Astrophys. J.* **609** 1170
- [119] Schwarz V, Juranek H and Redmer R 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 1990
- [120] Mattsson T R and Desjarlais M P 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 017801
- [121] Lambert F, Clérrouin J and Zerah G 2006 *Phys. Rev. E* **73** 016403
- [122] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [123] Kuhlbrodt S, Holst B and Redmer R 2005 *Contrib. Plasma Phys.* **45** 73
- [124] Fortov V E, Ternovoi V Y, Zhernokletov M V, Mochalov M A, Mikhailov A L, Filimonov A S, Pyalling A A, Mintsev V B, Gryaznov V K and Iosilevskii I L 2003 *J. Exp. Theor. Phys.* **97** 259

- 
- [125] Muller R P and Desjarlais M P 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 054101
- [126] Rinke P, Qteish A, Neugebauer J, Freysoldt C and Scheffler M 2005 *New Journal of Physics* **7** 126
- [127] Faleev S V, van Schilfgaarde M, Kotani T, Léonard F and Desjarlais M P 2006 *Phys. Rev. B* **74** 033101
- [128] Nettelmann N, French M, Holst B, Kietzmann A, Redmer R and Blaschke D 2008 *Astrophys. J.*, *submitted*
- [129] Korn A J, Grundahl F, Richard O, Barklem P S, Mashonkina L, Collet R, Piskunov N and Gustafsson B 2006 *Nature* **442** 657
- [130] Edwards P P 1998 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356** 5
- [131] Logan D E, Szczech Y H and Tusch M A 1995 *Metal-Insulator Transitions Revisited* (Taylor & Francis, London)
- [132] Mott N F 1974 *Metal-Insulator Transitions* (Taylor & Francis Ltd., London)
- [133] Fortov V E, Yakushev V V, Kagan K L, Lomonosov I V, Postnov V I and Yakusheva T I 1999 *JETP Lett.* **70** 628
- [134] Fortov V E, Yakushev V V, Kagan K L, Lomonosov I V, Maksimov E G, Magnitskaya M V, Postnov V I and Yakusheva T I 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 10809
- [135] Bastea M and Bastea S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 193104
- [136] Rousseau R, Uehara K, Klug D D and Tse J S 2005 *ChemPhysChem* **6** 1703
- [137] Neaton J B and Ashcroft N W 1999 *Nature* **400** 141
- [138] Hanfland M, Syassen K, Christensen N E and Novikov D L 2000 *Nature* **408** 174
- [139] Raty J Y, Schwegler E and Bonev S A 2007 *Nature* **449** 448
- [140] Fortov V E, Dremin A N and Leontev A A 1975 *Teplofiz. Vys. Temp.* **13** 984
- [141] Redmer R 1997 *Phys. Rep.* **282** 35
- [142] Logan D E 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 628



# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

02.05.2008

André Kietzmann



# Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die an der Entstehung dieser Arbeit in der einen oder anderen Weise beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Ronald Redmer für die Möglichkeit und das Vertrauen, dieses interessante und anspruchsvolle Thema bearbeiten zu können. Seine uneingeschränkte Unterstützung auch in schwierigen Phasen hat wesentlich zum Vorankommen dieser Arbeit beigetragen. Sowohl beim gemeinsamen Beantragen von Rechenzeit als auch beim Schreiben der verschiedenen wissenschaftlichen Publikationen habe ich viel gelernt.

Außergewöhnlich dankbar bin ich Dr. Michael P. Desjarlais und Dr. Thomas R. Mattsson vom Sandia Natl. Lab. in New Mexico, ohne deren umfassende und tiefgründige Erfahrungen auf dem Gebiet der QMD-Simulationen diese Arbeit mit den damit verbundenen Publikationen nicht zustande gekommen wäre.

Für ihre vielen konstruktiven und kritischen Hinweise, die mir bei Auswertung und Interpretation der Rechnungen geholfen haben, möchte ich Prof. Gerd Röpke, Prof. em. Wolf-Dietrich Kraeft, Dr. Heidi Reinholz, Dr. Thomas Bornath, Dr. Thomas Fennel und Carsten Fortmann danken. Prof. em. Friedrich Hensel, Prof. Victor Mintsev, Prof. Vladimir E. Fortov, Dr. Marina Bastea und Dr. Vladimir Y. Ternovoi danke ich sowohl für die Bereitstellung teilweise unveröffentlichter experimenteller Daten als auch für die Hilfe bei deren Interpretation und Einordnung.

Nicht vergessen möchte ich meine netten Kollegen von den Theorie-Fluren mit den Arbeitsgruppen „Theoretische Vielteilchenphysik“ und „Statistische Physik“. Insbesondere Martin French, Bastian Holst, Winfried Lorenzen und Nadine Nettelmann als Mitglieder der Donnerstagsrunde durch viele Ideen und Denkanstöße haben mir weitergeholfen. Ohne dieses gute Arbeitsklima und der tollen Zusammenarbeit können solche Ergebnisse, wie wir sie publiziert haben, nicht entstehen.

Des Weiteren gilt mein Dank meinen Studienfreunden des Abschlussjahres 2003, insbesondere Fanny Geißler, Robert Thiele, Hilko Cords, Patrick Ludwig, Volker Schwarz und Jens Berdermann.

Ganz besonders danke ich Waltraud Dulinski und Marina Hertzfeldt, die mir bei kleinen und größeren verwaltungstechnischen Problemen immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Fanny Geißler, Martin French und Prof. em. Wolf-Dietrich Kraeft möchte ich besonders für die Hilfe beim Durchsehen der Arbeit danken.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Familie, insbesondere meinem Bruder und meinen Eltern, sowie meinen Freunden sowohl für die Geduld als auch die seelische und moralische Unterstützung während meiner Promotionszeit.

