

UNIVERSITÄT  
BAYREUTH

---

# Ladungstransport in molekularen Systemen und Visualisierung molekularer Strukturen

---

Philipp Schaffhauser



---

# Ladungstransport in molekularen Systemen und Visualisierung molekularer Strukturen

---

**Genehmigte Abhandlung**  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an  
der Universität Bayreuth

von

**Philipp Schaffhauser**

geboren in  
Marktrechwitz

Tag der Einreichung: 21. September 2016  
Tag des Kolloquiums: 8. Dezember 2016

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Stephan Kümmel (1. Gutachter)  
Prof. Dr. Stephan Gekle (2. Gutachter)  
Prof. Dr. Anna Köhler (Vorsitzende)  
Prof. Dr. Arthur Peeters



# Kurzfassung

Um den Wechsel der derzeit gängigen Elektronik hin zu einer molekularen Elektronik vorantreiben zu können, ist ein grundlegendes Verständnis darüber, wie sich einzelne Ladungsträger durch unterschiedliche Moleküle oder Grenzflächen bewegen, unerlässlich. Neben experimentellen Verfahren zur Charakterisierung dieser Systeme ist ebenso ein theoretisches Modell zur Beschreibung des Ladungstransportes vonnöten, um tiefere Einblicke in die beteiligten Vorgänge zu gewinnen und somit Ideen zur weiteren Effizienzsteigerung unterschiedlicher Bauteile, wie zum Beispiel organischer Solarzellen oder Leuchtdioden, geben zu können.

Die Entwicklung eines entsprechenden Modells, welches die Simulation des Ladungstransportes unter Verwendung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie ermöglicht, ist der wesentliche Bestandteil dieser Arbeit. Im Gegensatz zu den bekannten Ansätzen werden hierbei die zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen mit numerischen Propagationsmethoden für endliche Systeme in Echtzeit gelöst. Bisher wurde eine derartige Methode nicht zur Beschreibung des Ladungstransportes verwendet, da die Kopplung der Systeme an eine Spannungsquelle und die damit verbundenen Probleme bei der Beschreibung des Ladungstransportes in endlichen Systemen nicht gelöst waren. Durch die Verwendung sog. absorbierender und anti-absorbierender Ränder, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt werden, können diese Probleme indessen behoben werden. Die beiden Ränder werden dahingehend konstruiert, die Kopplung der Systeme an eine Spannungsquelle zu simulieren und somit einen Austausch von Ladungsträgern zu ermöglichen. Am Beispiel der Strom-Spannungs-Kennlinie einer konjugierten Kohlenstoffkette wird dieser Ansatz durch den Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur verifiziert.

Des Weiteren wird unter Verwendung der Echtzeit-Propagation der Ladungstransport in unterschiedlichen molekularen Systemen diskutiert. In diesem Zusammenhang wird einerseits eine Parallelschaltung aus zwei Molekülen mit einer entsprechenden Schaltung zweier klassischer ohmscher Widerstände verglichen und andererseits der Ladungstransport innerhalb eines Ringsystems analysiert. Darüber hinaus wird der Einfluss einer Konjugationsunterbrechung auf die Leitfähigkeit einer Kohlenstoffkette mit alternierender Einfach- und Doppelbindung untersucht.

Im Allgemeinen wird die Genauigkeit der Echtzeit-Propagation durch die verwendete Näherung an das sog. Austausch-Korrelationsfunktional bestimmt. Um daher das Verfahren der Echtzeit-Propagation hinreichend zur Beschreibung des Ladungstransportes diskutieren zu können, muss ebenso der Einfluss dieser Näherung untersucht werden. Die Diskussion soll hierbei unter Verwendung von Funktionalen jenseits der bekannten lokalen sowie semi-lokalen Näherungen geführt werden. Da die verbleibenden Näherungen aufgrund ihres hohen Rechenaufwandes nicht für die relevanten Systeme verwendet werden können, wird im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Ansatz, die selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung innerhalb des Kohn-Sham-Formalismus zu verwenden, untersucht. Während dieser Ansatz zwar

vielversprechende Ergebnisse für zeitunabhängige Rechnungen liefert, zeigt er für den zeitabhängigen Fall keine wesentlichen Vorteile gegenüber den bereits bekannten Näherungen.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Simulation von Rasterkraftmikroskopaufnahmen unter Verwendung der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie. Während experimentelle Aufnahmen Strukturen zeigen, die sich zu einem großen Teil mit unserer intuitiven Vorstellung davon decken, wie einzelne Atome innerhalb eines Moleküls angeordnet sind, wird die eigentliche Aussage dieser Aufnahmen, ob es sich bei den Strukturen z. B. um ein Abbild der elektronischen Dichte oder Ähnlichem handelt, kontrovers diskutiert. Aufbauend auf einer bereits bekannten Methode wird daher innerhalb des bildgebenden Verfahrens näherungsweise die Pauli-Wechselwirkung, d. h. Austausch-Korrelationseffekte, zwischen Probe und Cantilever berücksichtigt, um der Antwort auf die folgende Frage einen Schritt näher zu kommen: Welche Informationen über das jeweilige Molekül sind in den Aufnahmen enthalten bzw. existiert eine berechenbare physikalische Größe, die, als Graustufenbild aufgetragen, Abbildungen ähnlich zum Experiment liefert? Durch den Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Rasterkraftmikroskopaufnahmen von 8-Hydroxychinolin wird gezeigt, dass die Hinzunahme der Austausch-Korrelationseffekte die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie merklich steigert und uns somit zu einem besseren Verständnis der experimentellen Aufnahmen verhelfen kann. Ferner wird dieses Verfahren sowohl am Beispiel von Benzol, als auch von Pentacen verifiziert.

# Abstract

A fundamental understanding of how charge moves through different molecules or interfaces is essential to promote the technological transition from the present day standard to a molecular electronics. In addition to experimental techniques, a theoretical method for simulating the charge transport is necessary to gain insights into the fundamental processes. Furthermore, such insights can guide improvements of different practical devices, such as for example of organic solar cells and light emitting diodes.

The development of a theoretical scheme that allows for describing the charge transport based on time-dependent density-functional theory is the main part of my thesis. In contrast to established schemes, the charge transport is simulated by propagating the time-dependent Kohn-Sham equations in real time for finite systems numerically. Such an approach has not been used in the past because the coupling of the systems to a power supply unit and the corresponding problems when describing the charge transport in finite systems were not resolved. However, using the so-called absorbing and anti-absorbing boundaries, which are developed in the course of my thesis, one can remedy these issues. Both boundaries are designed to simulate the coupling of the systems to a power supply unit and hence allows one to go from a closed to an open boundary system. By comparing my results for the obtained current-voltage dependence of a conjugated molecule to literature values I demonstrate the reliability of the boundary concept.

Furthermore, I use the real-time propagation approach to describe the charge transport through different molecular systems. I compare the parallel circuit of two molecules to a corresponding circuit of ohmic resistances. Additionally, the charge transport through a molecular loop and the influence of a broken conjugation on the conductivity of a molecular chain with alternating single and double bonds is reviewed in detail.

In general, the accuracy of the real-time propagation approach is determined by the approximation to the so-called exchange-correlation functional. Thus, in order to discuss the real-time propagation approach for the description of the charge transport sufficiently, the influence of the approximate exchange-correlation functional has to be examined. In particular, I focus on approximations beyond standard local and semilocal functionals. Since the remaining approximations are computationally demanding, I investigate a new way to use the self-interaction-corrected local-density approximation in the Kohn-Sham framework. I find that this approximation yields promising results for time-independent calculations, while it shows no drastic improvements over standard approximations in the time-dependent case.

The second focus of this thesis is set on the simulation of atomic force microscopy images based on density-functional theory. Whereas experimental images show structures that correspond to our intuitive view of how atoms are arranged in a molecule, the question of whether these structures correspond to the electron density or

to something similar is discussed controversially. Extending earlier works, the Pauli interaction or, more generally, exchange-correlation effects are taken into account in the interaction between the cantilever and the sample in my thesis. In this way I address the following question: Which information of the molecule is shown in the gray-scale images or, in other words, is there a computable physical quantity that resembles the experimental images when depicted? By comparison to experimental data for the 8-hydroxyquinoline molecule I demonstrate that taking exchange-correlation effects into account improves the agreement between theory and experiment. Together with the simulated images for benzene and pentacene these investigations support the developed scheme and thus help to understand what can actually be seen in atomic force microscopy images.



Begegnet uns jemand, der uns Dank schuldig ist,  
gleich fällt es uns ein.  
Wie oft können wir jemand begegnen,  
dem wir Dank schuldig sind,  
ohne daran zu denken!

Johann Wolfgang von Goethe

Ich möchte mich herzlich bei allen Personen bedanken, die mich während meiner Zeit an der Universität Bayreuth als Freunde und Kollegen begleitet und mich während meiner Arbeit direkt sowie indirekt unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt...

**Stephan Kümmel**, dem Doktorvater meiner Arbeit. Ich habe selten einen so netten, besonnenen, aufrichtigen und hilfsbereiten Menschen getroffen, der mir stets wie ein (Doktor-)Vater zur Seite stand und half, die schlimmsten Tiefpunkte meiner Arbeit zu überwinden. Ich danke ihm für all seine Unterstützung und aufbauenden Worte sowie Ratschläge und Stunden an Diskussionen während der letzten Jahre. Stephan, bleib bitte so wie du bist, ein Freund und Vorbild. Es ist mir eine große Ehre dich getroffen zu haben.

**Fabian Hofmann, Ingo Schelter, Julian Garhammer, Matthias Dauth, Thilo Aschebrock, Thiago Branquinho de Queiroz und Tobias Schmidt** - meinen Freunden und Kollegen von TP IV - die sich als hervorragende Lektoren und Diskussionspartner erwiesen haben und mit denen ich auch abseits der Wissenschaft sehr viel Spaß hatte. Matthias, Thiago und Tobias, die Wochen in Amerika mit euch werde ich nie vergessen. Die legendären Fahrradtouren werden mir immer in Erinnerung bleiben.

**Carolin Maier, Alexander Löhner, Mario Schörner und Thomas Triller** - meinen Freunden und Studienkollegen - für die vielen schönen Abende in und um Bayreuth, die mich häufig auf neue Gedanken gebracht haben.

**Claudia Geier, Monika Birkelbach, Bernhard Winkler und Markus Hilt** für die administrative und technische Unterstützung auch zu den ungewöhnlichsten Uhrzeiten.

Meinen Eltern **Kornelia** und **Hermann** und meinem Bruder **Leon**, die stets ihre schützenden Hände über mich gehalten, mich in allen Situationen mit allen erdenklichen Mitteln unterstützt und mein Nervenkostüm immer wieder aufs Neue aufgebaut haben. Vielen vielen Dank für eure Hilfe, ich weiß und wusste sie immer zu schätzen.

Meiner Freundin **Kathrin**, die mir alle erdenkliche Liebe und Unterstützung während meiner Promotion zukommen ließ und mich nach zahlreichen Rückschlägen wieder aufgebaut hat.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich beim Graduiertenkolleg 1640 „Photophysics of Synthetic and Biological Multichromophoric Systems“ sowie bei der Universität Bayreuth bedanken.

**Am Ende wird alles gut und wenn es noch nicht gut ist, ist es noch nicht das Ende!**

Sonny  
The Best Exotic Marigold Hotel



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I Grundlagen</b>		
<b>2</b>	<b>Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>5</b>
2.1	Von der Schrödinger-Gleichung zur Dichtefunktionaltheorie	5
2.2	Kohn-Sham-Formalismus	8
2.3	Näherungen der Austausch-Korrelationsenergie	11
<b>3</b>	<b>Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>14</b>
3.1	Runge-Gross-Theorem	14
3.2	Zeitabhängiger Kohn-Sham-Formalismus	14
<b>4</b>	<b>Numerik</b>	<b>18</b>
4.1	Echtzeit-Propagation	18
4.2	Ortsgitter	19
4.3	Verwendete Programme	20
4.4	Imaginäre Potentiale	20
<b>II Simulation von elektronischem Transport</b>		
<b>5</b>	<b>Überblick</b>	<b>25</b>
<b>6</b>	<b>Echtzeit-Propagation</b>	<b>31</b>
6.1	Berechnung der Stromstärke	33
6.2	Limitierung endlicher Systeme	37
<b>7</b>	<b>Entwicklung &amp; Verifikation der Ränder</b>	<b>40</b>
7.1	Absorbierender Rand	40
7.2	Anti-absorbierender Rand	43
<b>8</b>	<b>Ladungstransport in molekularen Systemen</b>	<b>51</b>
8.1	Parallelschaltung zweier Moleküle	51
8.2	Ladungstransport innerhalb eines Ringsystems	59
8.3	Einfluss einer Konjugationsunterbrechung auf den Leitwert	64
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>73</b>
<b>III Common-Energy-Denominator-Näherung</b>		
<b>10</b>	<b>Einleitung</b>	<b>79</b>
<b>11</b>	<b>CEDA-Kohn-Sham-Greens-Funktion</b>	<b>83</b>

<b>12</b>	<b>Zeitunabhängige Rechnungen</b>	<b>86</b>
12.1	Eigenwertspektrum	86
12.2	Polarisierbarkeiten	87
<b>13</b>	<b>Zeitabhängige Rechnungen</b>	<b>91</b>
<b>14</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>98</b>

## IV Interpretation von AFM-Aufnahmen innerhalb der KS-DFT

<b>15</b>	<b>Motivation</b>	<b>103</b>
<b>16</b>	<b>Theorie zur Berechnung von Rasterkraftmikroskopaufnahmen</b>	<b>107</b>
<b>17</b>	<b>Rasterkraftmikroskopaufnahmen einzelner Moleküle</b>	<b>112</b>
17.1	Benzol	112
17.2	8-Hydroxychinolin	115
<b>18</b>	<b>Einfluss der xc-Näherung</b>	<b>120</b>
<b>19</b>	<b>Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>125</b>

## V Anhang

<b>A</b>	<b>Ladungstransport</b>	<b>131</b>
A.1	Atomare Hartree-Einheiten	131
A.2	Einfluss eines nicht-lokalen Pseudopotentials auf die Stromstärke	131
A.3	Absorbierender Rand	134
A.4	Anti-absorbierender Rand	135
A.4.1	Polynom 6. Ordnung	135
A.4.2	Diskussion weiterer erzeugender Funktionen	137
A.4.3	Erzeugung im Real- und Imaginärteil	141
A.4.4	Kopplung des anti-absorbierenden Randes an die Dichte	142
A.4.5	Erzeugung über imaginäre Potentiale	143
A.5	Periodische Randbedingungen	143
A.6	Energiekriterium	144
A.7	Gegenstrom	146
A.8	Geometrie des Ringsystems	146
<b>B</b>	<b>Common-Energy-Denominator-Näherung</b>	<b>148</b>
B.1	Kohn-Sham-Zustandsdichte	148
B.2	Anregungsspektrum von SiH <sub>4</sub> und Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	150
<b>C</b>	<b>Rasterkraftmikroskopie</b>	<b>151</b>
C.1	Begriff: Pauli – Austausch-Korrelationswechselwirkung	151
C.2	Frequenzverschiebung des Cantilevers	151
C.3	Weitere AFM-Bilder von 8-Hydroxychinolin und Pentacen	154
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>157</b>

# Abkürzungsverzeichnis

$a_0$	Bohrscher Radius
<b>a. E.</b>	Atomare Hartree-Einheiten
<b>AFM</b>	Engl. für Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope)
<b>B3LYP</b>	Becke-3-Parameter-Lee-Yang-Parr-Hybrid-Austausch-Korrelationsfunktional
<b>C</b>	Kohlenstoff
<b>CEDA</b>	Engl. für Common-Energy-Denominator-Näherung (common-energy-denominator-approximation)
<b>CEDA &amp; EXX</b>	Exakter Austausch in Common-Energy-Denominator-Näherung
<b>CEDA &amp; SIC-LDA</b>	Selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung in Common-Energy-Denominator-Näherung
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>DMABN</b>	4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile
<b>DOS</b>	Engl. für Zustandsdichte (density of states)
$e$	Elementarladung
$\epsilon_{\text{HOMO}}$	Höchster besetzter Kohn-Sham-Eigenwert
$\epsilon_{\text{LUMO}}$	Niedrigster unbesetzter Kohn-Sham-Eigenwert
<b>EXX</b>	Exaktes Austauschfunktional
<b>GGA</b>	Engl. für generalisierte Gradienten-Näherung (generalized gradient approximation)
<b>GKLI &amp; SIC-LDA</b>	Energie minimierende selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung in Krieger-Li-Iafrate-Näherung
<b>GZ</b>	Grundzustand
<b>H</b>	Wasserstoff
<b>HYB</b>	Hybrid-Austausch-Korrelationsfunktional
$\Im$	Imaginärteil
$I$	Stromstärke
<b>KLI</b>	Krieger-Li-Iafrate-Näherung
<b>KLI &amp; EXX</b>	Exakter Austausch in Krieger-Li-Iafrate-Näherung
<b>KLI &amp; SIC-LDA</b>	Selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung in Krieger-Li-Iafrate-Näherung
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>LDA</b>	Engl. für lokale Dichtenäherung (local density approximation)
<b>MP2</b>	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung

<b>MP4</b>	Møller-Plesset-Störungstheorie vierter Ordnung
<b>NEGF</b>	Engl. für Nicht-Gleichgewichts-Greens-Funktion (nonequilibrium Green's function)
<b>NTCDA</b>	1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic-Dianhydride
<b>OEP</b>	Engl. optimized effective potential
<b>OEP &amp; EXX</b>	Exakter Austausch unter Verwendung des OEP-Formalismus
<b>OEP &amp; SIC-LDA</b>	Selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung unter Verwendung des OEP-Formalismus
<b>PBE</b>	Perdew-Burke-Ernzerhof-Austausch-Korrelationsfunktional
$\Re$	Realteil
<b>Si</b>	Silizium
<b>SIC-LDA</b>	Engl. für selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung (selfinteraction-corrected local-density approximation)
<b>SL</b>	Semi-lokal
<b>TD-DFT</b>	Engl. für zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (time-dependent density functional theory)
<b>TD-LDA</b>	Zeitabhängige lokale Dichtenäherung
$t_H$	Atomare Hartree-Zeiteinheit
<b>TZVP</b>	Triple- $\zeta$ -Valenz-Plus-Polarisationsfunktion-Basissatz
$U$	Spannung
<b>xc-Funktional</b>	Austausch-Korrelationsfunktional
<b>x-LDA</b>	Reiner Austausch der lokalen Dichtnäherung

# 1 Einleitung

Am 29. Dezember 1959 hielt Richard Feynman auf dem jährlichen Treffen der American Physical Society am California Institute of Technologie einen Vortrag mit dem Titel „There’s Plenty of Room at the Bottom“, in welchem er unter anderem seine Vision über den Computer der Zukunft äußerte [1]:

*„I don’t know how to do this on a small scale in a practical way, but I do know that computing machines are very large; they fill rooms. Why can’t we make them very small, make them of little wires, little elements and by little, I mean little. For instance, the wires should be 10 or 100 atoms in diameter, and the circuits should be a few thousand angstroms across,... “*

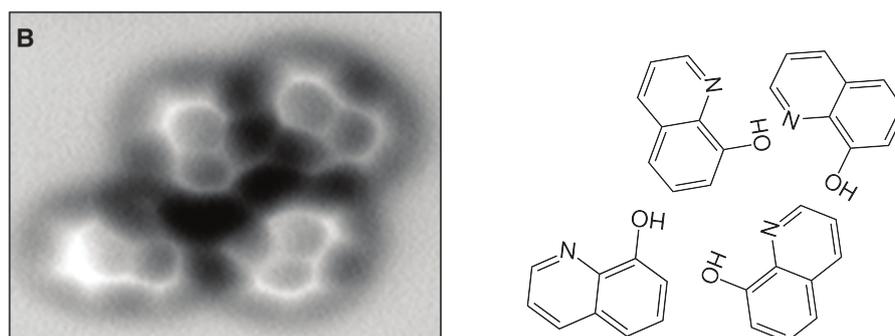
Blickt man auf die Entwicklung der letzten sechzig Jahre zurück, so zeigt sich, dass aus der Vision Feynmans Realität wurde, da mittlerweile Computer unter Schreibtischen und sogar in Rucksäcken verstaut werden können. Jedoch wird die fortschreitende Miniaturisierung der momentan verwendeten elektronischen Bauteile in absehbarer Zeit zum Erliegen kommen. Der Grund hierfür ist sowohl technischer, als auch fundamentaler Natur: Einerseits können mit den heutigen Fertigungsmethoden, welche zum größten Teil auf photolithographischen Prozessen beruhen, keine derart kleinen Strukturen hergestellt werden und andererseits werden grundlegende Mechanismen, wie z. B. der Ladungstransport, immer stärker von Verlustprozessen (Tunneleffekt, Ladungsmigration) überlagert. Um die Grenze des derzeit Machbaren überschreiten zu können und somit eine weitere Miniaturisierung der Bauteile voranzutreiben, muss daher ein Umdenken in der Materialauswahl erfolgen. Eine Möglichkeit hierfür wäre die sog. molekulare Elektronik, d. h. die Verwendung einzelner Moleküle zur Speicherung, Verarbeitung und Weiterleitung von Signalen. Eine der ersten Arbeiten auf diesem Gebiet stammt aus dem Jahre 1974 [2], in welcher Aviram und Ratner die Verwendung von Donor-Akzeptor-Verbindungen als molekulare Gleichrichter diskutierten. Ein aktueller Überblick über das Themengebiet der molekularen Elektronik wird in den beiden Arbeiten [3] und [4] gegeben.

Der Wechsel auf eine molekulare Elektronik ist jedoch nur dann zu meistern, wenn neben experimentellen Methoden zur Charakterisierung der Systeme auch theoretische Modelle zur Simulation des Ladungstransportes durch unterschiedliche molekulare Systeme vorhanden sind. Das Ziel der theoretischen Physik ist es hierbei, auf folgende Fragen Antworten zu finden: Wie groß ist beispielsweise die Leitfähigkeit einer Polyacetylenkette oder welches Element sollte man in einer Verbindung austauschen, um deren Leitfähigkeit zu erhöhen? Mit einer derartigen Theorie wäre es zudem möglich am Computer, unter wohl definierten Bedingungen, Moleküle auf bestimmte Eigenschaften hin zu untersuchen und somit Ideen für die weiteren Modifikationen des Moleküls bzw. der Verbindung geben zu können [5]. Eine Verifikation der einzelnen Schritte durch aufwändige Experimente wäre somit nicht vonnöten.

Die Entwicklung eines entsprechenden Verfahrens, welches eine Simulation des Ladungstransportes basierend auf der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie ermöglicht, bildet den wesentlichen Bestandteil dieser Arbeit. In Teil I werden hierzu die Dichtefunktionaltheorie sowie die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie erläutert. Im darauffolgenden Teil II wird das eigentliche Verfahren zur Beschreibung des Ladungstransports entwickelt und im Anschluss daran zur Diskussion des Ladungstransports in unterschiedlichen molekularen Systemen verwendet.

Neben dem Verfahren selbst wird die Aussagekraft der Rechnungen insbesondere durch die verwendete Näherung an das sog. Austausch-Korrelationsfunktional bestimmt. Um den Einfluss dieser Näherung auf den Ladungstransport diskutieren zu können, wird in Teil III ein bisher nicht verwendeter Ansatz, die selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung innerhalb des Kohn-Sham-Formalismus zu verwenden, untersucht.

Kehrt man zum Grundgedanken dieser Einleitung, der fortschreitenden Miniaturisierung der Bauteile, zurück, so stellt sich möglicherweise die Frage, wie derartige Strukturen sichtbar gemacht werden können, d. h., wie sich molekulare Strukturen visualisieren lassen. Recherchiert man in unterschiedlichen Journalen unter dem Begriff „Visualisierung einzelner Moleküle“, so werden überwiegend Publikationen [6–11] aufgelistet, die Rasterkraftmikroskopaufnahmen von Strukturen zeigen, welche unserem intuitiven Bild eines Moleküls bzw. dessen Valenzstrichformel sehr nahe kommen (siehe Abbildung 1.1). Die eigentliche Aussage der Aufnahmen, ob es sich bei den auf-



**Abbildung 1.1:** Experimentelle Aufnahme von vier 8-Hydroxychinolin-Molekülen aus [11], sowie die entsprechende Valenzstrichformel. *Erlaubnis zum Verwenden der linken Abbildung wurde von AASS eingeholt.*

genommenen Strukturen z. B. um ein Abbild der elektronischen Dichte des betrachteten Moleküls handelt, wird jedoch kontrovers diskutiert.

Aufbauend auf einem bekannten Verfahren [12, 13] wird daher in Teil IV eine Methode zur Simulation von Rasterkraftmikroskopaufnahmen innerhalb der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie entwickelt, um die Aussage der experimentellen Aufnahmen zu ergründen.

**Teil I**

**Grundlagen**



## 2 Dichtefunktionaltheorie

Da die Methodik, welche im Rahmen meiner Arbeit zur Beschreibung des Ladungstransports und zur Simulation von Rasterkraftmikroskopaufnahmen verwendet wird, auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruht, möchte ich deren Grundlagen im Folgenden erläutern. In Kapitel 2.1 zeige ich hierzu die Problematik einer auf der Vielteilchen-Wellenfunktion basierenden Theorie auf und motiviere durch diese Überlegungen die Verwendung der DFT. In Kapitel 2.2 wird der Kohn-Sham-Formalismus vorgestellt, welcher eine praktische Anwendung der DFT ermöglicht. Kapitel 2.3 beschreibt unterschiedliche Näherungen an eine essentielle Größe des Kohn-Sham-Formalismus, das sog. Austausch-Korrelationsfunktional, welche im Rahmen meiner Arbeit verwendet werden. Die Einführung in diesem Kapitel deckt gewiss nicht alle Facetten der DFT ab. Für eine detaillierte Einführung empfehle ich die Arbeiten [14–18].

Da die DFT, wie sie in diesem Kapitel beschrieben wird, eine Grundzustandstheorie ist und somit nicht für zeitabhängige Vorgänge verwendet werden kann, sei an dieser Stelle bereits auf Kapitel 3 verwiesen, in welchem die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie diskutiert wird.

### 2.1 Von der Schrödingergleichung zur Dichtefunktionaltheorie

Möchte man die Grundzustandseigenschaften (GZ-Eigenschaften) eines quantenmechanischen Vielteilchensystems bestehend aus  $N_K$  Kernen und  $N$  Elektronen bestimmen, so muss im Prinzip die stationäre Schrödingergleichung,

$$\hat{H}_{\text{ges}} \Psi_{\text{ges}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) = E_{\text{ges}} \Psi_{\text{ges}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) \quad (2.1)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{ges}} = & - \sum_{\alpha=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^{N_K} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \\ & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_K} \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

gelöst werden.  $\Psi_{\text{ges}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$  beschreibt in diesem Zusammenhang die Vielteilchen-Wellenfunktion des Systems, welche eine Funktion der  $N_K$  Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_\alpha$ , sowie der  $N$  Koordinaten  $\mathbf{r}_i$  der Elektronen ist.  $Z_\alpha$  entspricht der Kernladungszahl des Kerns  $\alpha$  und  $e$  der Elementarladung. Im Prinzip hängt die Vielteilchen-Wellenfunktion ebenso vom Spin der Elektronen ab, jedoch wird dieser aus Gründen der Übersicht im Folgenden unterdrückt.

Da die Masse  $M_\alpha$  eines einzelnen Kerns deutlich größer ist als die Masse  $m$  eines Elektrons, erfolgt die Bewegung der Kerne auf einer größeren Zeitskala als die der Elektronen. Die Kerne können daher für die Dynamik der Elektronen näherungsweise als statisch aufgefasst werden (Born-Oppenheimer-Näherung [19]) und die Dynamik der Elektronen von der der Kerne entkoppelt werden. In dieser Näherung lassen sich die Elektronen durch die elektronische Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  beschreiben, welche durch das Lösen der stationären elektronischen Schrödingergleichung,

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.3)$$

mit

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{\hat{T}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{W}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)}_{\hat{V}} \quad (2.4)$$

und

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_K} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|}, \quad (2.5)$$

bestimmt werden kann. Der elektronische Hamilton-Operator  $\hat{H}$  setzt sich aus der kinetischen Energie  $\hat{T}$ , der Wechselwirkungsenergie  $\hat{W}$  der Elektronen, sowie der potentiellen Energie  $\hat{V}$  der Kerne zusammen. Die Kerne werden hierbei lediglich in Form des elektrostatischen Potentials  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  berücksichtigt, d. h., die elektronische Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  beschreibt die Elektronen bei einer bestimmten und insbesondere fest gehaltenen Position der Kerne. Innerhalb dieses Kapitels besteht das externe Potential zwar lediglich aus dem Kernpotential, jedoch können auch weitere Potentiale, wie z. B. das eines Lasers, berücksichtigt werden. Das Potential wird daher allgemein als externes Potential und nicht als ionisches Potential bezeichnet.

Im Folgenden wird ausschließlich das elektronische Problem betrachtet und daher der elektronische Hamilton-Operator sowie die elektronische Wellenfunktion lediglich Hamilton-Operator und Wellenfunktion genannt.

Im Prinzip wäre die Berechnung der elektronischen GZ-Eigenschaften somit eine überschaubare Aufgabe, da lediglich Gleichung (2.3) gelöst werden müsste und sich aus der berechneten GZ-Wellenfunktion alle elektronischen GZ-Eigenschaften des Systems bestimmen ließen. Da die Wellenfunktion jedoch ein hochdimensionales Objekt ist, erweist sich das Lösen der Schrödingergleichung als eine sehr anspruchsvolle Aufgabe. Auch unter Verwendung der leistungsstärksten Computer und der schnellsten Algorithmen ist man nicht imstande, diese Gleichung, abgesehen von sehr kleinen Molekülen, exakt zu lösen. Angenommen man könnte die Schrödingergleichung effizient lösen, so ist man ferner mit einem elementaren Problem konfrontiert: Mit Hilfe der heutigen Speicher ist es nicht möglich, die Wellenfunktion für ausgedehnte Systeme zu speichern.

Wie aber Hohenberg und Kohn in ihrer Arbeit [20] von 1964 zeigen, ist die GZ-Wellenfunktion nicht die effizienteste Größe, ein System im Grundzustand zu beschreiben. In ihrer Arbeit beweisen sie, dass sich im Prinzip alle GZ-Eigenschaften

eines Systems aus seiner GZ-Dichte  $n_0(\mathbf{r})$  bestimmen lassen, d. h., dass anstelle der GZ-Wellenfunktion  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  auch die GZ-Dichte,

$$n_0(\mathbf{r}) = \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2, \quad (2.6)$$

als fundamentale Größe verwendet werden kann. Mit diesem Beweis ebneten sie den Weg für eine weitverbreitete Theorie zur Berechnung der elektronischen Struktur, die sogenannte Dichtefunktionaltheorie. Der Vorteil in der Verwendung der Dichte gegenüber der Wellenfunktion liegt auf der Hand. Während die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  eine Funktion von  $3N$  Koordinaten ist, hängt die Dichte eines Systems lediglich von drei Koordinaten ab und kann somit auch für ausgedehnte Systeme gespeichert werden.

Auf den ersten Blick erscheint die Aussage, dass die GZ-Dichte als fundamentale Größe verwendet werden kann unplausibel, da es sich hierbei um eine deutlich einfachere Größe als die GZ-Wellenfunktionen handelt. Betrachtet man jedoch nochmals den Hamilton-Operator aus Gleichung (2.4), so zeigt sich, dass zu dessen Konstruktion und somit zum Lösen der Schrödingergleichung die Anzahl  $N$  an Elektronen und das externe Potential  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  benötigt werden. Die Größen  $\hat{T}$  und  $\hat{W}$  lassen sich bei gegebenem  $N$  aufstellen. Das bedeutet, bei bekanntem  $N$  und  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  ist das System vollständig beschrieben. Um somit die GZ-Dichte als fundamentale Größe verwenden zu können, müssen sich aus dieser sowohl  $N$  als auch  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  eindeutig bestimmen lassen.  $N$  lässt sich durch Integration der GZ-Dichte über den gesamten Raum berechnen. Die eindeutige Abbildung zwischen  $n_0(\mathbf{r})$  und  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  wird durch das erste Hohenberg-Kohn-Theorem [20] sichergestellt.

Das **erste Hohenberg-Kohn-Theorem** besagt:

BEI EINER GEGEBENEN WECHSELWIRKUNG  $\hat{W}$  EXISTIERT EINE BIJEKTIVE  
ABBILDUNG ZWISCHEN DER GZ-DICHTE  $n_0(\mathbf{r})$  UND DEM LOKALEN EXTERNEN  
POTENTIAL  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ .

Das lokale Potential  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  wird hierbei bis auf eine Konstante bestimmt, welche jedoch keinerlei physikalische Bedeutung hat. Gemäß der Überlegung des vorherigen Absatzes sind somit ebenso die Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0 = \Psi_0[n]$  sowie alle weiteren GZ-Observablen ein eindeutiges Funktional der GZ-Dichte. Das System ist folglich vollständig durch die GZ-Dichte bestimmt. In seiner ursprünglichen Version wurde das Hohenberg-Kohn-Theorem lediglich für nicht entartete Grundzustände formuliert, kann jedoch auf den Fall von Entartung erweitert werden.

Die Grundlage eines Verfahrens zur Berechnung der GZ-Dichte und GZ-Energie eines Systems, welches durch  $v_{\text{ext}}$  beschrieben wird, ist durch das **zweite Hohenberg-Kohn-Theorem** gegeben:

DIE GZ-DICHTE UND GZ-ENERGIE KANN DURCH MINIMIERUNG DES  
ENERGIEFUNKTIONALS  $E[n]$ ,

$$E[n] = \underbrace{T[n] + W[n]}_{E_{\text{HK}}[n]} + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.7)$$

BESTIMMT WERDEN.

Das Energiefunktional wird hierbei in einen universellen Anteil  $F_{\text{HK}}[n]$  und einen systemspezifischen Anteil  $\int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r$  aufgespalten. Um die richtige Teilchenzahl  $N$  sicherzustellen, wird zur Minimierung von Gleichung (2.7) der Lagrange-Multiplikator  $\mu$  eingeführt,

$$\delta \left[ F_{\text{HK}}[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r - \mu \left\{ \int n(\mathbf{r}) d^3r - N \right\} \right] = 0, \quad (2.8)$$

und die Minimierungsbedingung in eine Euler-Gleichung umgeschrieben,

$$\frac{\delta F_{\text{HK}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu \Big|_{n=n_0} = 0. \quad (2.9)$$

Durch Lösen derer lässt sich im Prinzip die GZ-Dichte  $n_0(\mathbf{r})$  bestimmen.

Die beiden Hohenberg-Kohn-Theoreme bilden zwar die Grundlage der DFT, indem sie einerseits die Verwendung der GZ-Dichte als elementare Größe rechtfertigen und andererseits die Existenz eines Energiefunktionals (2.7) gewährleisten, machen jedoch keine Aussage über die exakte Form von  $F_{\text{HK}}[n]$ . Um daher die DFT in der Praxis anwenden zu können, muss dieses Funktional stets angenähert werden.

## 2.2 Kohn-Sham-Formalismus

Da bis heute kein hinreichend genaues explizites Energiefunktional  $F_{\text{HK}}[n]$  gefunden wurde, wird die DFT in der Regel innerhalb des Kohn-Sham-Formalismus [21] verwendet. Innerhalb diesem kehrt man zu einer Formulierung mittels Orbitalen zurück, welche es ermöglicht, adäquate Näherungen für  $F_{\text{HK}}[n]$  zu konstruieren. Das System der wechselwirkenden Elektronen wird hierbei auf ein Hilfssystem nicht-wechselwirkender fermionischer Teilchen abgebildet, welche einem effektiven lokalen Potential  $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ , dem sog. Kohn-Sham-Potential, ausgesetzt sind. Das Hilfssystem selbst wird als Kohn-Sham(KS)-System bezeichnet und besteht aus  $N$  nicht-wechselwirkenden Teilchen, den sog. KS-Teilchen. Die Wellenfunktion  $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  des KS-Systems entspricht einer Slater-Determinante, welche aus den KS-Orbitalen  $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$  aufgebaut wird und ist nicht zu verwechseln mit der Vielteilchen-Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  des wechselwirkenden Systems. Die zentrale Idee des KS-Formalismus besteht darin,  $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$  derart zu wählen, dass die GZ-Dichte  $n_0(\mathbf{r})$  des KS-Systems,

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.10)$$

mit der des wechselwirkenden Systems übereinstimmt. Die Konstruktion von  $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$  möchte ich im Folgenden erläutern.

Gemäß dem Hohenberg-Kohn-Theorem existiert für das KS-System ( $\hat{W} = 0$ ) ein eindeutiges Energiefunktional  $E_{\text{KS}}[n]$ :

$$E_{\text{KS}}[n] = T_{\text{KS}}[n] + \int v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.11)$$

mit

$$T_{\text{KS}}[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*[n](\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i[n](\mathbf{r}) d^3r \quad (2.12)$$

als implizites Dichtefunktional der nicht-wechselwirkenden kinetischen Energie. Gleichung (2.9) entsprechend kann für dieses System erneut eine Euler-Gleichung aufgestellt werden,

$$\frac{\delta E_{\text{KS}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \Big|_{n=n_0} = \frac{\delta T_{\text{KS}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}) - \mu \Big|_{n=n_0} = 0, \quad (2.13)$$

durch deren Lösen die GZ-Dichte des KS-Systems bestimmt werden kann.

Da das KS-System aus nicht-wechselwirkenden Teilchen besteht, kann sein Grundzustand  $\Phi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  und somit die GZ-Dichte ebenso auf andere Art und Weise bestimmt werden. Hierzu werden die KS-Orbitale  $\varphi_i(\mathbf{r})$  durch das Lösen der Ein-Teilchen-Schrödingergleichungen (Kohn-Sham-Gleichungen),

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.14)$$

berechnet und anschließend die Dichte des Systems mittels Gleichung (2.10) bestimmt.

Bei bekanntem Potential  $v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r})$  kann die GZ-Dichte des KS-Systems somit relativ einfach berechnet werden.

Um eine Verbindung zwischen dem KS-System und dem wechselwirkenden System herzustellen, wird das Energiefunktional (2.7) umgeschrieben:

$$\begin{aligned} E[n] &= F_{\text{HK}}[n] + \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \, d^3r = \\ &= T_{\text{KS}}[n] + E_{\text{H}}[n] + \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \, d^3r + E_{\text{xc}}[n] \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die Größe  $T_{\text{KS}}[n]$  entspricht der kinetischen Energie laut Gleichung (2.12),  $E_{\text{H}}$  der klassischen Hartree-Wechselwirkungsenergie,

$$E_{\text{H}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d^3r \, d^3r', \quad (2.16)$$

und  $E_{\text{xc}}[n]$  der Austausch-Korrelationsenergie, welche alle Beiträge von  $F_{\text{HK}}[n]$  enthält, die nicht durch  $T_{\text{KS}}[n]$  und  $E_{\text{H}}[n]$  gegeben sind, d. h.:

$$E_{\text{xc}}[n] = F_{\text{HK}}[n] - T_{\text{KS}}[n] - E_{\text{H}}[n] \quad (2.17)$$

Die Zerlegung des Energiefunktionals wird dadurch motiviert, dass die nicht-wechselwirkende kinetische Energie bereits eine gute Näherung der wechselwirkenden kinetischen Energie darstellt und die Hartree-Energie ebenfalls einen großen Teil von  $W[n]$  enthält.

Die Euler-Gleichung (2.9) kann somit umgeschrieben werden zu:

$$\frac{\delta T_{\text{KS}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \Big|_{n=n_0} = 0 \quad (2.18)$$

mit

$$v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d^3r' \quad (2.19)$$

als Hartree-Potential.

Soll nun die GZ-Dichte des KS-Systems mit der GZ-Dichte des wechselwirkenden Systems übereinstimmen, so zeigt ein Vergleich von Ausdruck (2.13) mit Ausdruck (2.18), dass für diesen Fall gelten muss:

$$\frac{\delta T_{\text{KS}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}) \stackrel{!}{=} \frac{\delta T_{\text{KS}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

und folglich:

$$v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}) = v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

mit dem Austausch-Korrelationspotential:

$$v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.22)$$

Das bedeutet: Wählt man in Gleichung (2.14)  $v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r})$  gemäß Ausdruck (2.21), so lassen sich die KS-Orbitale  $\varphi_i(\mathbf{r})$  und daraus über Gleichung (2.10) die GZ-Dichte des KS-Systems bestimmen. Da die GZ-Dichte des wechselwirkenden Systems mit der des KS-Systems übereinstimmt, ist das wechselwirkende System somit vollständig charakterisiert. Insbesondere lässt sich über Ausdruck (2.15) dessen Grundzustandsenergie bestimmen.

Da die KS-Orbitale, sowie deren Eigenwerte das nicht-wechselwirkende Hilfssystem beschreiben, haben diese, abgesehen von dem höchsten besetzten Eigenwert  $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ , *per se* keine streng physikalische Bedeutung. Der höchste besetzte Eigenwert entspricht unter Verwendung der exakten Austausch-Korrelationsenergie dem negativen Ionisationspotential des Systems [22, 23].

Wie in Gleichung (2.21) angegeben, ist das KS-Potential ein Funktional der Dichte und folglich ebenfalls ein Funktional der KS-Orbitale. Die somit impliziten KS-Gleichungen (2.14) werden daher über eine selbst-konsistente Iteration gelöst.

Bis zu diesem Punkt wurden keinerlei Näherungen bei der Abbildung des wechselwirkenden System auf das der nicht-wechselwirkenden Teilchen gemacht, d. h., im Prinzip ist das Verfahren über das Lösen der KS-Gleichung exakt. Da jedoch der genaue Ausdruck der Austausch-Korrelationsenergie  $E_{\text{xc}}[n]$  nicht bekannt ist, müssen entsprechende Näherungen (xc-Näherungen) verwendet werden. Die Aussagekraft des Verfahrens ist daher im Wesentlichen durch die Qualität eben dieser Näherung bestimmt. Unterschiedliche Möglichkeiten hierfür werde ich in Kapitel 2.3 diskutieren.

Ferner wurden die DFT und der KS-Formalismus in den Kapiteln 2.1 und 2.2 als Theorien eingeführt, welche keine explizite Spinabhängigkeit zeigen. Im Folgenden möchte ich daher deren Verallgemeinerung auf eine explizit spinabhängige Form angeben [24]. Die KS-Gleichungen lauten in diesem Fall,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{\text{xc},\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}) \right] \varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\sigma,i} \varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

wobei  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  Spin-up bzw. Spin-down entspricht und

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.24)$$

der Dichte des jeweiligen Spin-Kanals mit  $N_\sigma$  Zuständen. Die Gesamtdichte  $n(\mathbf{r})$  entspricht der Summe der Dichten der beiden Spin-Kanäle,  $n(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r})$ . Das spinabhängige Austausch-Korrelationspotential ist definiert als

$$v_{xc,\sigma}[n_\uparrow, n_\downarrow](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}. \quad (2.25)$$

Da in der Praxis häufig die spinpolarisierte Formulierung verwendet wird, greife ich im Folgenden auf diese zurück.

## 2.3 Näherungen der Austausch-Korrelationsenergie

Die Diskussion der xc-Näherungen beschränkt sich im Folgenden lediglich auf die Funktionale, welche im Rahmen meiner Arbeit verwendet werden und deckt somit nur einen kleinen Bruchteil der verfügbaren Näherungen ab. Da ferner die Funktionalentwicklung in meiner Arbeit eine untergeordnete Rolle spielt und der größte Teil der Rechnungen mit derselben Näherung durchgeführt wird, wird die Diskussion im Folgenden kurz gehalten. Für weitere Details sei auf die einschlägige Literatur [14–16] verwiesen.

In der Regel wird die Austausch-Korrelationsenergie  $E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]$  in einen Austausch-  $E_x[n_\uparrow, n_\downarrow]$  sowie einen Korrelationsanteil  $E_c[n_\uparrow, n_\downarrow]$  aufgespalten. Die älteste Näherung dieser beiden Energien ist die sog. lokale Dichtenäherung (LDA) [20], welche ihrerseits auf dem (spinpolarisierten) homogenen Elektronengas basiert. Für dieses System lässt sich die Austauschenergiedichte  $e_x^{\text{hom}}(\bar{n}_\uparrow, \bar{n}_\downarrow)$ , d. h. die Energie pro Volumen, als Funktion der konstanten Dichten  $\bar{n}_\uparrow, \bar{n}_\downarrow$  exakt berechnen. Der Korrelationsanteil wird hingegen basierend auf Monte-Carlo-Rechnungen [25] parametrisiert [26] und ebenfalls in Form einer Korrelationsenergiedichte  $e_c^{\text{hom}}(\bar{n}_\uparrow, \bar{n}_\downarrow)$  angegeben. Die Idee der LDA besteht nun darin, das zu untersuchende inhomogene System mit den Dichten  $n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})$  lokal als ein (spinpolarisiertes) homogenes Elektronengas zu betrachten und die Austausch-Korrelationsenergie gemäß

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int \left[ e_x^{\text{hom}}(\bar{n}_\uparrow, \bar{n}_\downarrow) + e_c^{\text{hom}}(\bar{n}_\uparrow, \bar{n}_\downarrow) \right]_{\bar{n}_\uparrow=n_\uparrow(\mathbf{r}), \bar{n}_\downarrow=n_\downarrow(\mathbf{r})} d^3r \quad (2.26)$$

zu berechnen. Es wird somit jedem Punkt  $\mathbf{r}$  im Raum die Austausch-Korrelationsenergiedichte zugeordnet, welche ein (spinpolarisiertes) homogenes Elektronengas mit entsprechenden Dichten  $\bar{n}_\uparrow = n_\uparrow(\mathbf{r}), \bar{n}_\downarrow = n_\downarrow(\mathbf{r})$  hat. Durch Integration über den gesamten Raum ergibt sich schließlich die Austausch-Korrelationsenergie des Systems.

Da die Energiedichte dieser Näherung lediglich lokal von der Dichte des System abhängt, wird diese Art von Funktional auch als **lokales** Austausch-Korrelationsfunktional bezeichnet.

Aufgrund ihrer Konstruktion würde man erwarten, dass die LDA nur für Systeme mit langsam variierender Dichte anwendbar sein sollte. Jedoch zeigte sich, dass ebenfalls inhomogene Systeme häufig hinreichend genau beschrieben werden [16]. Darüber hinaus wird die lokale Dichtenäherung aufgrund ihres geringen Rechenaufwandes gerne innerhalb der DFT verwendet.

Im Hinblick auf den Ladungstransport besitzt die lokale Dichtenäherung jedoch einige Defizite, welche ihre Aussagekraft durchaus in Frage stellen. So wird z. B. in

Arbeit [27] gezeigt, dass die LDA den Transfer von fraktionellen Ladungen erlaubt und folglich eine Grundaussage der Physik verletzt, dass Ladung nur als Vielfaches der Elementarladung auftritt und somit nur als Vielfaches von  $e$  übertragen werden kann. Ferner überschätzt die lokale Dichtenäherung sowohl den statischen [28–33] als auch den dynamischen Response [34, 35], da sie kein Gegenfeld-Verhalten<sup>a</sup> zeigt, was etwaige Zweifel in entsprechenden Transport-Rechnungen rechtfertigt. Wie in diesem Zusammenhang in Arbeit [36] gezeigt wird, ändert sich der Verlauf der Strom-Spannungs-Abhängigkeit sowohl qualitativ als auch quantitativ, falls an Stelle der lokalen Dichtenäherung ein nicht-lokales Austausch-Korrelationsfunktional verwendet wird. Da in Arbeit [36] auf den sog. generalisierten Kohn-Sham-Formalismus [37] zurückgegriffen wird und somit keine direkt darstellbare Ortsabhängigkeit des Potentials geben ist, kann das Gegenfeld-Verhalten nicht betrachtet werden. Jedoch ist davon auszugehen, dass sich jenes innerhalb des KS-Formalismus zeigen würde [30].

Wird zur Berechnungen der Austausch-Korrelationsenergie lediglich der Beitrag von  $e_x^{\text{hom}}$  berücksichtigt, so wird diese Näherung Austausch-LDA (x-LDA) genannt.

Die nächste Kategorie an Austausch-Korrelationsfunktionalen wird als GGA (generalized gradient approximations) bezeichnet und gehört zur Klasse der **semi-lokalen** Funktionale. In diese Kategorie fällt beispielsweise das vielfach verwendete PBE-Funktional [38]. Die Idee dieser Funktionale besteht darin, neben der Dichte auch deren Gradienten zu berücksichtigen und somit bei der Berechnung der Energiedichte auch die Umgebung des betrachteten Raumpunktes mit einzubeziehen.

Eine weitere Gruppe von Funktionalen bilden die sog. **orbitalabhängigen** Funktionale [39], zu denen z. B. die selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung [40] (siehe hierzu auch Teil III), sowie das exakte Austauschfunktional (EXX),

$$E_x^{\text{EXX}}[\{\varphi_{\sigma,i}\}] = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \iint \frac{\varphi_{\sigma,i}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r}') \varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}') \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r', \quad (2.27)$$

gehören. Letzteres entspricht dem Fock-Integral der Hartree-Fock-Theorie, welches mit den KS-Orbitalen ausgewertet wird.

Die besondere Eigenschaft der orbitalabhängigen Funktionale besteht darin, dass sie explizit von den Orbitalen und lediglich implizit von der Dichte abhängen. Infolgedessen ist die Berechnungen des lokalen Austausch-Korrelationspotentials,

$$v_{xc,\sigma}[n_\uparrow, n_\downarrow](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\{\varphi_{\tau,i}\}]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}, \quad (2.28)$$

eine nicht triviale Aufgabe, da ein expliziter Zusammenhang zwischen der Dichte und den Orbitalen nicht gegeben ist. Die Berechnung des Potentials erfolgt daher durch das numerische Lösen der sog. optimized-effective-potential-Gleichung (OEP-Gleichung) [39, 41]. Dieses Verfahren wird nochmals in Teil III aufgegriffen.

Eine weitere Kategorie an Funktionalen bilden die sog. **Hybrid**-Funktionalen. Die Grundidee dieser Art von Funktionalen besteht darin, einen gewissen Anteil an exaktem

<sup>a</sup>Betrachtet man das Austausch-Korrelationspotential von Näherungen, die ein entsprechendes Verhalten zeigen, so wirkt dieses einem zusätzlichen externen Potential (Laser) entgegen und reduziert somit dessen Wirkung [30]. Siehe hierzu auch Kapitel 12.2.

Austausch mit einem entsprechenden Anteil an semi-lokalem (SL) Austausch und Korrelation zu kombinieren. Ein mögliches Beispiel hierfür lautet,

$$E_{xc}^{\text{HYB}} = \alpha E_x^{\text{EXX}} + (1 - \alpha) E_x^{\text{SL}} + E_c^{\text{SL}}, \quad (2.29)$$

wobei  $\alpha$  als Mixing-Parameter bezeichnet wird. Dieser Parameter wird in der Regel empirisch derart bestimmt, dass für unterschiedlichste Moleküle eine große Anzahl experimenteller energetischer Eigenschaften möglichst genau wiedergegeben werden.

Zu der Kategorie der Hybrid-Funktionale gehört das B3-LYP-Funktional [42–44], welches im Rahmen dieser Arbeit zur Geometrieoptimierung verwendet wird.

## 3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Während das erste Hohenberg-Kohn-Theorem zeigt, dass die GZ-Dichte eines Systems als zentrale Größe verwendet werden kann und sich somit alle GZ-Informationen über das System aus der Dichte bestimmen lassen, macht es keinerlei Aussagen darüber, wie sich das System unter dem Wirken eines zeitabhängigen externen Potentials entwickelt. Da in dieser Arbeit jedoch der Ladungstransport durch unterschiedliche molekulare Systeme untersucht werden soll und dies ohne Zweifel ein zeitabhängiger Prozess ist, wird folglich eine Theorie benötigt, welche über die Beschreibung des Grundzustands eines Systems hinausgeht. Im Rahmen dieser Arbeit wird hierzu die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) verwendet [45–48].

### 3.1 Runge-Gross-Theorem

Analog zur DFT rückt in der TD-DFT die zeitabhängige Dichte  $n(\mathbf{r}, t)$  an die Stelle der zeitabhängigen Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$  und wird zur Charakterisierung des Systems verwendet. Die Rechtfertigung der TD-DFT ist durch das **Runge-Gross-Theorem** [49] gegeben. Dessen Aussage lautet:

ZWEI DICHTEN  $n(\mathbf{r}, t)$  UND  $n'(\mathbf{r}, t)$ , WELCHE SICH AUSGEHEND VON EINEM GEMEINSAMEN ANFANGSZUSTAND  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t_0)$  DURCH DAS WIRKEN ZWEIER POTENTIALE  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ ,  $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ , MIT  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \neq v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + c(t)$  ENTWICKELN, SIND IMMER VERSCHIEDEN.

Das bedeutet: Für einen gegebenen Anfangszustand  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t_0)$  existiert eine bijektive Abbildung zwischen der zeitabhängigen Dichte und dem zeitabhängigen externen Potential  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ . Das Potential ist hierbei bis auf eine rein zeitabhängige Funktion  $c(t)$  festgelegt. Da mit  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t_0)$  und  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  durch das Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung ebenso die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$  bestimmt werden kann<sup>a</sup>, ist das System vollständig durch die zeitabhängige Dichte charakterisiert. Ebenso sind alle Erwartungswerte von Observablen ein eindeutiges Funktional der Dichte sowie des Anfangszustandes  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t_0)$ . Das Runge-Gross-Theorem bildet somit das zeitabhängige Pendant zum ersten Hohenberg-Kohn-Theorem.

Da in der Regel der Anfangszustand  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t_0)$  dem Grundzustand  $\Psi_0$  des Systems entspricht und dieser eindeutig durch die Dichte bestimmt ist, wird die Abhängigkeit von  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t_0)$  im Folgenden nicht mitgeführt.

### 3.2 Zeitabhängiger Kohn-Sham-Formalismus

Um die TD-DFT in der Praxis anwenden zu können, wird, analog zur DFT, das wechselwirkende Vielteilchen-System auf ein entsprechendes System nicht-wechsel-

<sup>a</sup>Da das Potential lediglich bis auf eine zeitabhängige Konstante festgelegt ist, wird  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  bis auf einen zeitabhängigen Phasenfaktor bestimmt.

wirkender fermionischer Teilchen abgebildet. Beide Systeme sollen erneut die gleiche zeitabhängige Dichte besitzen, aus welcher sich alle Observablen des wechselwirkenden Systems bestimmen lassen. Das nicht-wechselwirkende System wird ebenfalls als Kohn-Sham-System bezeichnet. Die zeitliche Entwicklung des KS-Systems wird durch die sog. zeitabhängigen KS-Gleichungen,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{KS},\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t) \right] \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t), \quad (3.1)$$

mit  $j = 1, \dots, N_{\sigma}$  und  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ , bestimmt. Die zeitabhängige Dichte lässt sich mittels

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t)|^2 = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} n_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \quad (3.2)$$

berechnen. Das zeitabhängige Kohn-Sham-Potential,

$$v_{\text{KS},\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t) = v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}, t) + v_{\text{xc},\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \quad (3.3)$$

setzt sich aus den Beiträgen des Hartee-Potentials,

$$v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}, t) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r', \quad (3.4)$$

des Austausch-Korrelationspotentials  $v_{\text{xc},\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t)$ , sowie des externen Potentials  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  zusammen. Aufgrund des Runge-Gross-Theorems ist das Kohn-Sham-Potential  $v_{\text{KS},\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t)$  bei gegebener Anfangsbedingung eindeutig bestimmt. Das externe Potential kann neben dem Potential der Kerne weitere Potentiale, wie z. B. das einer Spannungsquelle oder das eines Lasers, enthalten.

Wie auch im Falle der DFT sind alle Austausch-Korrelationseffekte im Potential  $v_{\text{xc}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t)$  enthalten. Dieses muss für praktische Anwendungen entsprechend genähert werden und ist die einzige Unbekannte innerhalb der TD-DFT. Das Austausch-Korrelations-Potential ist per Definition das Potential, welches zu  $v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}, t)$  und  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  addiert werden muss, so dass das nicht-wechselwirkende Hilffsystem die gleiche zeitabhängige Dichte besitzt wie das wahre System. Da für zeitabhängige Rechnungen kein energieminimierendes Prinzip vorhanden ist, kann das Austausch-Korrelationspotential nicht als Funktionalableitung der Austausch-Korrelationsenergie nach der Dichte definiert werden. An diese Stelle tritt in der TD-DFT das sog. Wirkungsfunktional  $\mathcal{A}_{\text{xc}}$  [49], aus welchem sich das Austausch-Korrelationspotential bestimmen lässt. Probleme, die sich unter Verwendung des Wirkungsfunktional im Hinblick auf die Kausalität ergeben, wurden von Van Leeuwen [50] unter Verwendung des Keldysh-Zeit-Konturformalismus behoben.

In der Praxis wird zur Berechnung des Austausch-Korrelationspotentials häufig die sog. adiabatische Näherung verwendet. Hierbei wird der Ausdruck, welcher zur Berechnung von  $v_{\text{xc},\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r})$  für zeitunabhängige Rechnungen verwendet wird, mit der Dichte zum Zeitpunkt  $t$  ausgewertet, d. h.,

$$v_{\text{xc},\sigma}^{\text{adia}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t) = \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \right|_{n_{\sigma}(\mathbf{r})=n_{\sigma}(\mathbf{r},t)} = v_{\text{xc},\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r})|_{n_{\sigma}(\mathbf{r})=n_{\sigma}(\mathbf{r},t)} \quad (3.5)$$

und  $v_{xc,\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t)$  in Ausdruck (3.3) gleich  $v_{xc,\sigma}^{\text{adia}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t)$  gesetzt. Unter Verwendung der adiabatischen Näherung kann somit ein großer Teil der xc-Näherungen der DFT auch innerhalb der TD-DFT verwendet werden.

Bei bekanntem  $v_{xc,\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t)$  können nun die zeitabhängigen KS-Gleichungen (3.1) gelöst und hieraus die zeitabhängige Dichte des Systems bestimmt werden.

Während in der DFT lediglich die Dichte des KS-Systems eine strenge physikalische Bedeutung hat, kann in der TD-DFT zusätzlich die longitudinale Komponente der KS-Stromdichte  $\mathbf{j}_{\text{KS}}$  als physikalische Größe interpretiert werden. Gemäß der Kontinuitätsgleichung,

$$\frac{\partial}{\partial t}n(\mathbf{r}, t) = -\text{div } \mathbf{j} = \frac{\partial}{\partial t}n_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) = -\text{div } \mathbf{j}_{\text{KS}} \quad (3.6)$$

mit

$$\mathbf{j}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} \left[ \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t) - \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r}, t) \right], \quad (3.7)$$

stimmt diese mit der longitudinalen Komponente der wahren Stromdichte überein. Die zeitabhängigen Kohn-Sham-Orbitale werden hingegen erneut lediglich als Hilfsgrößen verwendet.

Da die zeitabhängigen KS-Gleichungen Differentialgleichungen erster Ordnung in der Zeit sind, wird zum Lösen dieser eine Anfangsbedingung  $\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t_0)$  benötigt. Für alle folgenden Rechnungen werden hierfür die Grundzustandsorbitale  $\varphi_{\sigma,i}^{\text{GZ}}(\mathbf{r})$  verwendet, d. h.,

$$\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t_0) = \varphi_{\sigma,i}^{\text{GZ}}(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Um eine Brücke zwischen der TD-DFT und der Ladungstransportthematik in Teil II zu schlagen, soll an dieser Stelle kurz angesprochen werden, welche Informationen über das zu untersuchende System benötigt werden und wie sich diese durch das Lösen der zeitabhängigen KS-Gleichungen gewinnen lassen.

Zur Diskussion der Systeme wird die Stromstärke als Funktion der angelegten Spannung benötigt. Die Stromstärke lässt sich, wie in Kapitel 6.1 ausführlich beschrieben wird, sowohl aus der zeitabhängigen Dichte  $n(\mathbf{r}, t)$ , als auch aus der Divergenz der zeitabhängigen KS-Stromdichte  $\mathbf{j}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$  bestimmen. Die externe Spannung wird hierbei in Form eines zusätzlichen externen Potentials  $v_{\text{SPG}}$  berücksichtigt. Als Observablen zur Diskussion des Ladungstransportes werden somit die beiden Größen  $n(\mathbf{r}, t)$  und  $\mathbf{j}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$  benötigt, welche sich gemäß Ausdruck (3.2) und (3.7) direkt aus den zeitabhängigen KS-Orbitalen berechnen lassen. Um folglich das System charakterisieren zu können, werden lediglich die zeitabhängigen KS-Orbitale benötigt, welche durch das Lösen der zeitabhängigen KS-Gleichungen bestimmt werden können (siehe hierzu Kapitel 4).

Da ferner gemäß der Überlegung aus Kapitel 2.1 die Kerne als statisch betrachtet und lediglich in Form eines lokalen Potentials  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  in den zeitabhängigen KS-Gleichungen berücksichtigt werden, erhält man durch deren Lösen keinerlei Information über die Kerndynamik. Anschaulich bedeutet dies, dass die positive Kernladung des Systems während der gesamten Rechnung ihre Position beibehält. Durch das Lösen der zeitabhängigen KS-Gleichungen wird somit lediglich die Dynamik der Elektronen,

d. h., der negativen Ladung des Systems bestimmt. Auch wenn die Kernladung ihre Position beibehält, ließe sich der Ladungstransport von Löchern, d. h. positiv geladenen Quasiteilchen, beschreiben, da Löcher im Prinzip „fehlende Elektronen“ sind und somit ihre Dynamik durch die der Elektronen charakterisiert werden kann.

## 4 Numerik

Im den beiden folgenden Kapiteln soll einerseits das numerische Verfahren zum Lösen der zeitabhängigen KS-Gleichungen erläutert und andererseits die Grundidee imaginärer Potentiale dargelegt werden.

### 4.1 Echtzeit-Propagation

Formal werden die zeitabhängigen KS-Gleichungen (3.1) durch das Anwenden des Zeitentwicklungsoperators  $\hat{U}_\sigma(t, t_0)$ ,

$$\varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t) = \hat{U}_\sigma(t, t_0) \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t_0) \quad (4.1)$$

mit

$$\hat{U}_\sigma(t, t_0) = \hat{\mathcal{T}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{h}_{\text{KS},\sigma}(t') dt' \right\} \quad (4.2)$$

und

$$\hat{h}_{\text{KS},\sigma}(t') = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{KS},\sigma}[n_\uparrow, n_\downarrow](\mathbf{r}, t'), \quad (4.3)$$

gelöst. Hierbei ist  $\hat{\mathcal{T}}$  der Zeitordnungsoperator. In der Praxis wird das gesamte Zeitintervall  $[t_0, t]$  in  $N_t$  Zeitintervalle der Länge  $\Delta t$  unterteilt und der Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}_\sigma(t, t_0)$  gemäß  $\hat{U}_\sigma(t, t_0) = \hat{U}_\sigma(t, t_1) \hat{U}_\sigma(t_1, t_0)$  umgeschrieben zu:

$$\hat{U}_\sigma(t, t_0) = \prod_{k=0}^{N_t-1} \hat{U}_\sigma(t_0 + (k+1)\Delta t, t_0 + k\Delta t) = \prod_{k=0}^{N_t-1} \hat{U}_\sigma(t_{k+1}, t_k) \quad (4.4)$$

mit  $t_{N_t} = t$ . Die Berechnung der Orbitale zum Zeitpunkt  $t$  erfolgt somit durch mehrmaliges Anwenden des Zeitentwicklungsoperators. Sei z. B.  $N_t = 3$ , so berechnet sich das Orbital  $\sigma, j$  zum Zeitpunkt  $t$  gemäß:

$$\begin{aligned} \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t_1) &= \hat{U}_\sigma(t_1, t_0) \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t_0) \\ \Rightarrow \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t_2) &= \hat{U}_\sigma(t_2, t_1) \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t_1) \\ \Rightarrow \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t) &= \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t_3) = \hat{U}_\sigma(t_3, t_2) \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t_2) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Das sukzessive Anwenden des Operators  $\hat{U}_\sigma$  wird als Propagieren bezeichnet.

Der Sinn und Zweck der Zerlegung des Intervalls  $[t_0, t]$  in  $N_t$  Zeitintervalle besteht darin, die Größe  $\Delta t$  so klein zu wählen, dass der Hamilton-Operator  $\hat{h}_{\text{KS},\sigma}$  innerhalb des Zeitraums  $[t_k, t_{k+1}]$  in guter Näherung als konstant betrachtet und folglich die Mittelpunkregel zur Auswertung des Integrals in Gleichung (4.2) verwendet werden

kann [51]. Das Anwenden des Operators  $\hat{U}_\sigma(t_{k+1}, t_k)$  reduziert sich somit auf das Anwenden von

$$\hat{U}_\sigma(t_{k+1}, t_k) \approx \exp \left[ -\frac{i\Delta t}{\hbar} \hat{h}_{\text{KS},\sigma}(t_k + \Delta t/2) \right]. \quad (4.6)$$

Da der Hamilton-Operator  $\hat{h}_{\text{KS},\sigma}$  im Argument der Exponentialfunktion steht, muss dieser Ausdruck entsprechend angenähert werden. Eine Möglichkeit ist beispielsweise, die Exponentialfunktion durch ihre Taylor-Reihe bis zur vierten Ordnung zu ersetzen [51]:

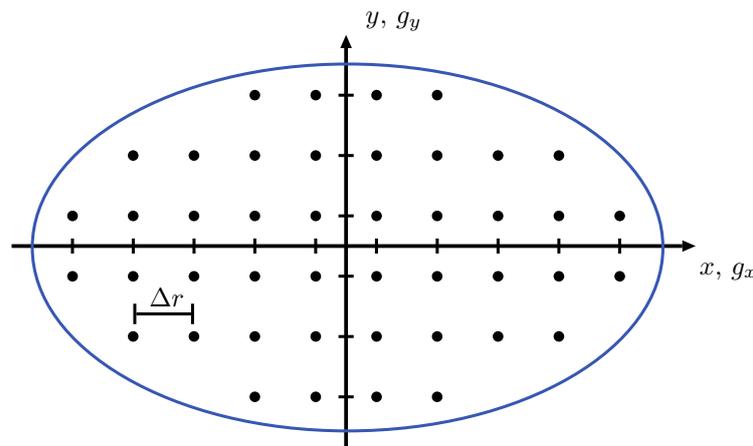
$$\hat{U}_\sigma(t_{k+1}, t_k) \approx \sum_{j=0}^4 \frac{1}{j!} \left[ -\frac{i\Delta t}{\hbar} \hat{h}_{\text{KS},\sigma}(t_k + \Delta t/2) \right]^j \quad (4.7)$$

Weitere Näherungen werden in [51–54] beschrieben.

Durch das sukzessive Berechnen der KS-Orbitale zu den diskreten Zeitpunkten  $t_k$  (siehe Gleichung (4.5)) lassen sich die zeitabhängigen KS-Gleichungen lösen und somit die Dynamik des Systems unter dem Wirken des externen Potentials bestimmen.

## 4.2 Ortsgitter

Analog zur Zeit  $t$  wird der Ortsraum ebenfalls diskretisiert und auf dem sog. Ortsgitter dargestellt, d. h.,



**Abbildung 4.1:** Diskretisierung der  $x$ - $y$ -Ebene. Die schwarzen Punkte entsprechen den einzelnen Gitterpunkten  $(g_x \cdot \Delta r, g_y \cdot \Delta r)$  und die blaue Ellipse stellt den Rand des Gitters dar.

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{r}_{g_x, g_y, g_z} = \begin{pmatrix} g_x \cdot \Delta r \\ g_y \cdot \Delta r \\ g_z \cdot \Delta r \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

mit  $g_x, g_y, g_z \in \mathbb{Z}$ . Die Größe  $\Delta r$  wird als Gitterschrittweite bezeichnet. Der Rand des Ortsgitters wird in den folgenden Rechnungen stets von einer Ellipse mit vorgegebenen Halbachsen  $x_{\max}$ ,  $y_{\max}$  und  $z_{\max}$  gebildet.

Alternativ können die Wellenfunktionen nach sog. Basisfunktionen entwickelt werden. Da dieses Verfahren jedoch im Rahmen meiner Arbeit nicht verwendet wird, wird hierauf nicht weiter eingegangen.

### 4.3 Verwendete Programme

Die meisten DFT- und TD-DFT-Rechnungen innerhalb dieser Arbeit wurden unter Verwendung des Programmes PARSEC [55] sowie seiner zeitabhängigen Erweiterung [51, 56] und eines neu-entwickelten Programmes [57] durchgeführt. Beide Programme verwenden ein Ortsgitter, wie gerade beschrieben, normerhaltende Troullier-Martins-Pseudo-Potentiale [58] zur Beschreibung der Kern-Elektronen und finite Differenzen zur numerischen Berechnung der Ableitungen [59]. Gleichung (4.6) wird durch eine Taylor-Reihe bis vierter Ordnung [51] angenähert bzw. unter Verwendung eines Crank-Nicholson-Propagators [53, 54] gelöst.

### 4.4 Imaginäre Potentiale

Da das Verfahren zur Beschreibung des Ladungstransportes, welches im Rahmen meiner Arbeit entwickelt wird, zu einem großen Teil auf imaginären Potentialen [60–64] beruht und die Verwendung dieser Art von Potentialen in der Physik eher ungewöhnlich ist, wird deren Idee im Folgenden erläutert.

Ganz allgemein versteht man unter einem imaginären Potential  $v_{\text{imag}}(\mathbf{r})$ ,

$$v_{\text{imag}}(\mathbf{r}) = -iW(\mathbf{r}), \quad (4.9)$$

eine lokale, imaginäre Funktion ( $W(\mathbf{r}) \in \mathbb{R}$ ), die während zeitabhängiger Rechnungen als zusätzliches externes Potential im Hamilton-Operator (4.11) berücksichtigt wird. Die Verwendung imaginärer Potentiale ist hierbei vielmehr technischer als physikalischer Natur und stellt ein numerisches Verfahren dar, eine Wellenfunktion während Propagationsrechnungen effizient zu dämpfen, d. h., zu absorbieren. Man kann das Wirken eines imaginären Potentials während eines Propagationsschrittes (Anwenden des Operators (4.6)) mit dem Wirken einer reellen Funktion  $w(\mathbf{r})$  ( $0 < w(\mathbf{r}) < 1$ ) vergleichen, welche gemäß

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) \cdot w(\mathbf{r}) \quad (4.10)$$

eine Wellenfunktion  $\varphi(\mathbf{r})$  dämpft ( $\int |\tilde{\varphi}(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r < \int |\varphi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$ ).

Das Konzept eines imaginären Potentials ist nicht auf den KS-Formalismus beschränkt, sondern kann im Prinzip in allen Theorien verwendet werden, deren Dynamik durch eine äquivalente Gleichung beschrieben wird. Sei  $\hat{h}$  im Folgenden daher ein beliebiger Hamilton-Operator,

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}, t) + v_{\text{imag}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}, t) - iW(\mathbf{r}), \quad (4.11)$$

$v(\mathbf{r}, t)$  ein beliebiges reelles, lokales Potential und  $W(\mathbf{r})$  stets größer als Null, so wird die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  bei gegebenem Anfangszustand durch die Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}, t) = \hat{h} \varphi(\mathbf{r}, t) \quad (4.12)$$

bestimmt. Die zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte,

$$p(\mathbf{r}, t) = |\varphi(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (4.13)$$

ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, t) &= \varphi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}, t) + \varphi(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \varphi^*(\mathbf{r}, t) \stackrel{(4.12)}{=} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[ \varphi^*(\mathbf{r}, t) \hat{h} \varphi(\mathbf{r}, t) - \varphi(\mathbf{r}, t) \hat{h}^\dagger \varphi^*(\mathbf{r}, t) \right] \stackrel{(4.11)}{=} \\ &= -\operatorname{div} \underbrace{\frac{\hbar}{2mi} [\varphi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi(\mathbf{r}, t) - \varphi(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi^*(\mathbf{r}, t)]}_{\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)} \\ &+ \frac{1}{i\hbar} \underbrace{[\varphi^*(\mathbf{r}, t) v(\mathbf{r}, t) \varphi(\mathbf{r}, t) - \varphi(\mathbf{r}, t) v^*(\mathbf{r}, t) \varphi^*(\mathbf{r}, t)]}_{=0, \text{ da } v(\mathbf{r}, t)=v^*(\mathbf{r}, t)} \\ &+ \frac{1}{i\hbar} [\varphi^*(\mathbf{r}, t) \{-iW(\mathbf{r}, t)\} \varphi(\mathbf{r}, t) - \varphi(\mathbf{r}, t) \{-iW(\mathbf{r}, t)\}^* \varphi^*(\mathbf{r}, t)] = \\ &= -\operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \frac{2 \cdot W(\mathbf{r}) |\varphi(\mathbf{r}, t)|^2}{\hbar} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Neben dem üblichen Beitrag der Stromdichte  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  wird die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte daher ebenfalls durch  $W(\mathbf{r})$ , d. h., durch das imaginäre Potential bestimmt.

Betrachtet man nun die zeitliche Änderung der Norm  $N(t)$  unter der Annahme, dass die Wellenfunktion für  $\mathbf{r} \rightarrow \infty$  auf Null abfällt, so gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} N(t) &= \frac{\partial}{\partial t} \int p(\mathbf{r}, t) \, d^3r = - \int \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \, d^3r - \int \frac{2 \cdot W(\mathbf{r}) |\varphi(\mathbf{r}, t)|^2}{\hbar} \, d^3r = \\ &= - \underbrace{\int \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \, dA}_{\rightarrow 0} - \int \frac{2 \cdot W(\mathbf{r}) |\varphi(\mathbf{r}, t)|^2}{\hbar} \, d^3r = \\ &= - \int \frac{2 \cdot W(\mathbf{r}) |\varphi(\mathbf{r}, t)|^2}{\hbar} \, d^3r \end{aligned} \quad (4.15)$$

Da  $W(\mathbf{r})$  und  $|\varphi(\mathbf{r}, t)|^2$  größer als Null sind, bleibt die Norm der Wellenfunktion nicht erhalten, sondern nimmt im Laufe der Zeit ab. Durch passende Wahl von  $W(\mathbf{r})$  kann somit unter Verwendung eines imaginären Potentials die Norm einer Wellenfunktion während der Propagationsrechnung reduziert werden.

Zu eben diesem Zweck wird das imaginäre Potential innerhalb des Verfahrens zur Beschreibung des Ladungstransportes verwendet, da das Absorbieren der Wellenfunktion in etwa dem Abfließen der Ladung in eine Spannungsquelle entspricht.



**Teil II**

**Simulation von elektronischem  
Transport**

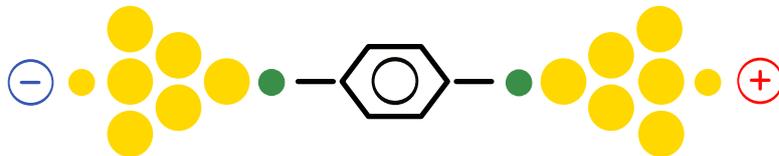


## 5 Überblick

Zum Einstieg in die Thematik des Ladungstransportes werden in diesem Kapitel einerseits die Herausforderungen erläutert, welchen man sich bei einer theoretischen Beschreibung des Ladungstransportes stellen muss und andererseits ein kurzer Überblick über vorhandene Ansätze gegeben, welche diese Herausforderungen bereits gemeistert haben.

Da praxisrelevante Systeme häufig eine große Anzahl an Atomen enthalten, erweist sich die first-principles-Beschreibung dieser Systeme als eine recht ambitionierte Aufgabe. Unabhängig von der Größe des Systems ist man bei der Beschreibung des Ladungstransportes mit einem fundamentalen Problem konfrontiert: Während bei gängigen Problemen, wie z. B. der Berechnung von Anregungsenergien oder von Polarisierbarkeiten, die Systeme stets geschlossen sind, muss zur Beschreibung des Ladungstransportes die Kopplung mit einer Spannungsquelle, das heißt, mit einem Bad berücksichtigt werden. Das bedeutet, in diesem Fall handelt es sich um offene Quantensysteme, welche entsprechend behandelt werden müssen.

Unterschiedliche Ansätze, welche sich mit diesen beiden Problemen auseinandersetzen, werden in [5, 36, 65–93] beschrieben. Im Folgenden möchte ich nicht auf all diese Verfahren eingehen, sondern mich lediglich auf die drei bekanntesten Ansätze beschränken.



**Abbildung 5.1:** Skizze eines typischen Modellsystems, welches häufig zur Diskussion des Ladungstransportes verwendet wird. Ein Molekül befindet sich zwischen zwei ausgedehnten makroskopischen Kontakten, welche mit einer externen Spannungsquelle verbunden sind.

Als Modellsystem zur Diskussion des Ladungstransportes wird hierbei in der Regel eine Anordnung verwendet, wie sie in Abbildung 5.1 zu sehen ist. Das zu untersuchende Molekül befindet sich zwischen zwei ausgedehnten makroskopischen Kontakten, welche mit einer externen Spannungsquelle verbunden sind. Die Kontakte sollen in diesem Modell stets eine deutlich höhere Leitfähigkeit besitzen als das zu untersuchende Molekül.

### Landauer-Theorie

Eine der ersten Theorien zur Beschreibung des Ladungstransportes geht zurück auf das Ein-Teilchen-Bild von Rolf Landauer [65, 66]. Eine ausführliche Herleitung und

Diskussion dieses Modells wird z. B. in [67–69] gegeben. Ausgangspunkt der Idee von Landauer ist ein System ähnlich zu Abbildung 5.1. Zwei metallische Kontakte, deren elektronische Zustände bei gegebener Temperatur  $T$  gemäß der Fermi-Dirac-Verteilung  $f(E, \mu, T)$  besetzt sind, werden durch einen mesoskopischen Leiter (Molekül) verbunden. Das Ferminiveau  $\mu = \mu_L$  des linken Kontaktes soll hierbei größer sein als das Ferminiveau  $\mu = \mu_R$  des rechten Kontaktes (siehe hierzu auch Abbildung 5.2). Der stationäre Strom  $I$  im Leiter berechnet sich in diesem Modell gemäß [69]:

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E, \mu_L, T) - f(E, \mu_R, T)] \mathcal{T}(E) dE \quad (5.1)$$

mit  $\mathcal{T}(E)$  als sogenannter Transmissionsfunktion.  $\mathcal{T}(E)$  ist proportional zur elektronischen Zustandsdichte  $D(E)$  des Leiter und zur Wahrscheinlichkeit  $P(E)$ , mit der ein Elektron den Leiter durchläuft:

$$\mathcal{T}(E) \propto D(E) P(E) \quad (5.2)$$

Während die Herleitung dieser Gleichung zahlreicher Überlegungen bedarf, lässt sich die Bedeutung des Zusammenhanges relativ anschaulich erläutern. Betrachtet man fürs Erste den Fall  $P(E) = 0, \forall E$ , so handelt es sich bei dem zu untersuchenden Molekül um einen Isolator. Entsprechend dem Ausdruck (5.1) fließt durch diesen kein Strom, wie man es vom einem Isolator erwartet. An Bedeutung gewinnt dieser Zusammenhang für den Fall, dass  $P(E) \neq 0$ , welcher im Folgenden betrachtet wird. Unter der Annahme  $T \rightarrow 0$  gehen die beiden Fermi-Funktionen aus Gleichung (5.1) in Stufen-Funktionen über:

$$f(E, \mu_{L,R}, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_{L,R}}{k_B T}\right) + 1} \stackrel{T \rightarrow 0}{=} \begin{cases} 1, & \text{wenn } E \leq \mu_{L,R} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.3)$$

Das Integral (5.1) ist somit nur im Energieintervall von  $E = \mu_R$  bis  $E = \mu_L$  von Null verschieden. Befindet sich zudem innerhalb dieses Intervalls kein elektronischer Zustand des Leiters, das heißt, ist  $D(E) = 0, \forall E \in [\mu_R, \mu_L]$ , so fließt durch den Leiter kein Strom. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass nur dann ein Strom fließen kann, falls entsprechende elektronische Zustände des Leiters innerhalb des Energieintervalles  $[\mu_R, \mu_L]$  vorhanden sind. Diese Grundaussage von Gleichung (5.1) versucht Abbildung 5.2 nochmals graphisch darzustellen.

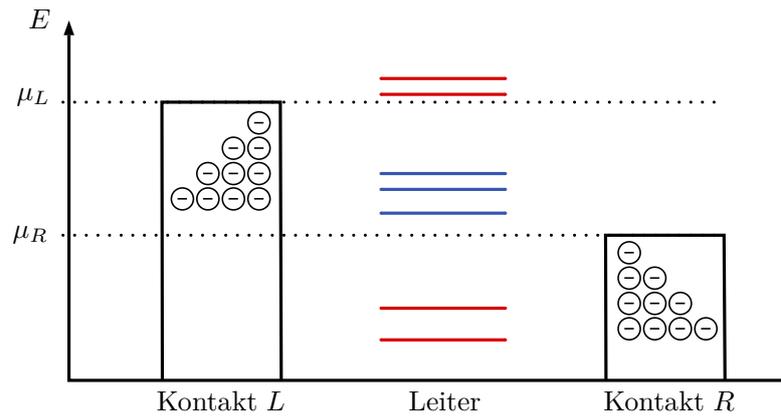
Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass Ausdruck (5.1) auch auf den Fall mehrerer Kontakte erweitert werden kann, was auf die bekannte Landauer-Büttiker-Gleichung [70, 71] führt.

Approximiert man den Leiter durch ein eindimensionales Fermi-Gas, so reduziert sich Ausdruck (5.1) auf die bekannte Landauer-Gleichung [67, 68]:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E, \mu_L, T) - f(E, \mu_R, T)] P(E) dE \quad (5.4)$$

Beschränkt man sich zudem auf den Fall  $P(E) = 1, \forall E$ , so beträgt die Stromstärke für  $T \rightarrow 0$ :

$$I = \frac{2e^2}{h} \frac{\mu_L - \mu_R}{e} \quad (5.5)$$



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der Aussage von Gleichung (5.1) für den Fall:  $T \rightarrow 0$  und  $P(E) \neq 0$ . Die beiden Rechtecke geben die elektronischen Niveaus des linken bzw. rechten Kontaktes wieder, welche bis  $E = \mu_L$  bzw.  $E = \mu_R$  besetzt sind. Die blauen horizontalen Linien entsprechen den elektronischen Zuständen des Leiters, welche am Ladungstransport beteiligt sind und die roten horizontalen Linien den Zuständen, welche nicht am Ladungstransport teilnehmen.

Gemäß  $I = GU$  besitzt dieses System somit unter Verwendung der Spannung  $U = (\mu_L - \mu_R)/e$  einen Leitwert  $G^a$  von

$$G = G_0 = \frac{2e^2}{h} = 77,48 \mu\text{S}. \quad (5.6)$$

Entsprechende experimentelle Messungen [94] verifizieren diese Aussagen von Landauer.

Die gesamte Herleitung des Zusammenhanges (5.1) beruht auf drei wesentlichen Annahmen. *Erstens*, die Elektronen verlassen den Leiter reflexionsfrei und werden nicht beim Übergang in den Kontakt reflektiert. *Zweitens*, die umgekehrte Richtung vom Kontakt in den Leiter erfolgt ebenfalls reflexionsfrei. Und *drittens*, die Elektronen, welche am Ladungstransport beteiligt sind, wechselwirken nicht untereinander. Alle drei Annahmen stellen die Aussagekraft des Landauer-Modells für praxisrelevante Systeme in Frage. Ein Kontakt, welcher perfekt an ein Molekül gekoppelt ist, stellt eine starke Vereinfachung der Realität dar und wird so in der Natur kaum zu finden sein. Ebenso sollte die Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine wesentliche Rolle beim Ladungstransport spielen und daher nicht vernachlässigt werden.

Diese genannten Probleme sollen durch eine Kombination des Landauer-Bildes mit der Dichtefunktionaltheorie, wie sie z. B. in den Arbeiten [72, 73] beschrieben wird, behoben werden. Die entsprechende Theorie wird in der Literatur häufig als NEGF- (nonequilibrium Green's function) Theorie bezeichnet. Der Grundgedanke einer Kombination des Landauer-Bildes mit der KS-Dichtefunktionaltheorie ist auf den ersten Blick durchaus plausibel, da KS-Teilchen nicht wechselwirkende Teilchen beschreiben

<sup>a</sup>Der Leitwert  $G$  ist nicht zu verwechseln mit der Leitfähigkeit  $\sigma$ , welche den Zusammenhang zwischen der Stromdichte  $\mathbf{j}$  und dem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  beschreibt.

und daher gut in das Landauer-Bild passen. Wie jedoch die Arbeiten [85] und [95] zeigen, werden durch diesen Schritt längst nicht alle Defizite behoben. So verbleibt bei dieser Art von Rechnungen der Ein-Teilchen-Charakter der Theorie, welcher sich z. B. dadurch äußert, dass Peaks in der Leitfähigkeit bei Energien auftreten, welche mit den unbesetzten Eigenwerten des KS-Systems übereinstimmen. Das KS-System soll hierbei das zu untersuchende Molekül sowie die Verbindung zwischen Molekül und Kontakt beschreiben (siehe hierzu Subsystem II aus Abbildung 5.3).

Es ist jedoch hinreichend bekannt [23], dass insbesondere die unbesetzten Eigenwerte des KS-Systems keine strenge physikalische Bedeutung besitzen und sich die realen Energieniveaus des Moleküls deutlich von den Eigenwerten des KS-Systems unterscheiden können. Es stellt sich daher die Frage, ob dieses Verfahren nicht eher die Leitfähigkeit des KS-Systems berechnet, welche *per se* in keinem Zusammenhang mit der des realen Systems stehen muss. Unabhängig von diesem doch recht tiefgreifenden und fundamentalen Defizit, kann unter Verwendung des NEGF-Verfahrens lediglich der Gesamtstrom im stationären Zustand berechnet werden. Ein orts- und zeitaufgelöster Strom, wie er zum Beispiel bei verzweigten Systemen oder Einschaltvorgängen benötigt wird, ist nicht zugänglich. Aufgrund dieser drei Defizite werde ich das NEGF-Verfahren im Rahmen meiner Arbeit nicht weiter verfolgen.

### Jellium-Kontakte

Eine weitere Methode zur Simulation des Ladungstransportes wird in den Arbeiten [5, 79–82] beschrieben. An Bedeutung gewann dieses Verfahren aufgrund der Tatsache, dass es zum ersten Mal den qualitativen Verlauf der Strom-Spannungskurve der bekannten Gold-Schwefel-Benzol-Verbindung [96] richtig wiedergegeben hat. Die Absolutwerte der Leitfähigkeit unterschieden sich jedoch um zwei Größenordnungen von der experimentellen Messung (siehe z. B. [81]). Die betrachtete Geometrie des Sys-



**Abbildung 5.3:** Schematische Unterteilung des Gesamtsystems aus Abbildung 5.1 in die beiden Subsysteme. Das obere System beschreibt das Subsystem I, das untere das Subsystem II. Die goldenen Kreise entsprechen den Gold-Atomen und die grünen Kreise den Schwefel-Atomen.

tems gleicht im wesentlichen Abbildung 5.1. Zur Berechnung der Stromstärke wird das gesamte System in zwei Subsysteme zerlegt (siehe Abbildung 5.3). Subsystem I besteht aus den beiden Gold-Kontakten und Subsystem II aus der Verbindung zwischen Kontakt - Molekül und dem Benzol-Molekül selbst.

Der erste Schritt der Methode besteht darin, die stationäre Schrödingergleichung für das Subsystem I mit angelegter Spannung zu lösen. Hierbei wird einerseits angenommen, dass sich beide Kontakte durch Jellium-Kontakte [97,98], d. h. durch räumlich begrenzte Systeme mit konstanter Dichte, beschreiben lassen und andererseits, dass die Wellenfunktionen im Unendlichen ( $\mathbf{r} \rightarrow \pm\infty$ ) durch ebene Wellen beschrieben werden. Das Subsystem II wird erst im nächsten Schritt als Störung des Subsystems I berücksichtigt, an welchem die Zustände aus I gestreut werden. Diese gestreuten Zustände, welche das Gesamtsystem bestehend aus Kontakten und Molekül beschreiben sollen, werden durch das Lösen der Lippmann-Schwinger-Gleichung [99] bestimmt. Aus ihnen wird schließlich die Stromstärke im System berechnet. Sowohl die Annahme, dass sich die Kontakte durch das Jellium-Modell beschreiben lassen, als auch, dass aus dem Unendlichen kommende ebene Wellen in das System einlaufen, stellen eine Näherung an das reale System dar. Ferner kann der Strom erneut nicht als Funktion der Zeit bestimmt werden.

### Echtzeit-Propagation

Eine vollkommen andere Idee zur Beschreibung des Ladungstransports bringen Cheng *et al.* [90] und Evans *et al.* [36,91] ins Spiel, indem sie die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie zu diesem Zweck verwenden. Am Beispiel eines Systems ähnlich zu Abbildung 6.1 zeigen sie, dass sich dessen Leitwert durch das Lösen der zeitabhängigen KS-Gleichungen (3.1) in Echtzeit berechnen lässt. Hierzu wird an den Grundzustand des Systems eine Spannung in Form eines externen Potential  $v_{\text{SPG}}$  angelegt, wie es Abbildung 6.1 zeigt. Als Reaktion auf das externe Potential beginnt Ladung vom linken Bereich des Moleküls (Source) in den rechten Bereich (Drain) zu laufen, was zu einem zeitabhängigen Strom führt, welcher zur Bestimmung des Leitwertes verwendet wird.

Da die Ladung nicht in positiver  $x$ -Richtung aus dem Drain-Bereich abfließen kann und keine Ladung aus negativer  $x$ -Richtung kommend den Source-Bereich erreicht, lädt sich der Source-Bereich partiell positiv und der Drain-Bereich partiell negativ auf. Insgesamt wird das Molekül daher polarisiert, was ein zusätzliches elektrisches Feld hervorruft, welches der angelegten Spannung entgegenwirkt. Nach einer gewissen Zeit kompensiert dieses elektrische Feld die angelegte Spannung vollständig und der Stromfluss kommt zum Erliegen. Ein wirklich stationärer Zustand, wie er sich in einem offenen Quantensystem einstellt, wird sich daher in diesen Rechnungen nicht ausbilden können.

Sind aber der linke und rechte Bereich des Moleküls ausreichend groß, so dienen die beiden Bereiche als Elektronen-Reservoir. Der Zeitpunkt  $t_p$ , ab welchem die Polarisierungseffekte die Dynamik im System zu dominieren beginnen, wird in diesem Fall soweit verschoben, dass das System einen quasi-stationären Zustand erreicht. Bis auf die zeitliche Limitierung dieses Zustandes besteht kein Unterschied zum realen stationären Zustand, das bedeutet, bis zum Zeitpunkt  $t_p$  können aus beiden Zuständen die gleichen Informationen gewonnen werden. Da sich der stationäre und quasi-stationäre Zustand dadurch auszeichnen, dass alle Observablen zeitunabhängig sind (im quasi-stationären nur bis  $t_p$ , im stationären für immer), hat die zeitliche Limitierung des quasi-stationären Zustandes keine Auswirkung auf deren Bestimmung. So entspricht die Stromstärke im quasi-stationären Zustand der Stromstärke im stationären Zustand

---

und kann folglich zur Bestimmung des Leitwertes des Systems verwendet werden.

Aufgrund der Orts- und Zeitabhängigkeit der Dichte ist es mit diesem Verfahren möglich, die Stromstärke sowohl als Funktion der Zeit, als auch des Ortes zu bestimmen (das genaue Verfahren zur Berechnung der Stromstärke wird ausführlich in Kapitel 6.1 diskutiert). Zwei Defizite der zuvor erwähnten Verfahren scheint diese Methode, welche im Folgenden als Echtzeit-Propagation bezeichnet wird, bereits zu beheben. Ferner wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in ganz natürlicher Weise über das Austausch-Korrelationspotential berücksichtigt und ist somit ebenfalls in der Echtzeit-Propagation enthalten. Eine Interpretation unbesetzter Zustände wird ebenso vermieden, da lediglich die zeitabhängige Dichte als Observable verwendet wird und diese gemäß dem Runge-Gross-Theorem der exakten Dichte entspricht, falls das exakte Austausch-Korrelationsfunktional verwendet wird. Im Prinzip ist der Zugang über die Echtzeit-Propagation daher exakt.

**Aber wo Licht ist, ist auch Schatten!** (Götz von Berlichingen, Goethe)

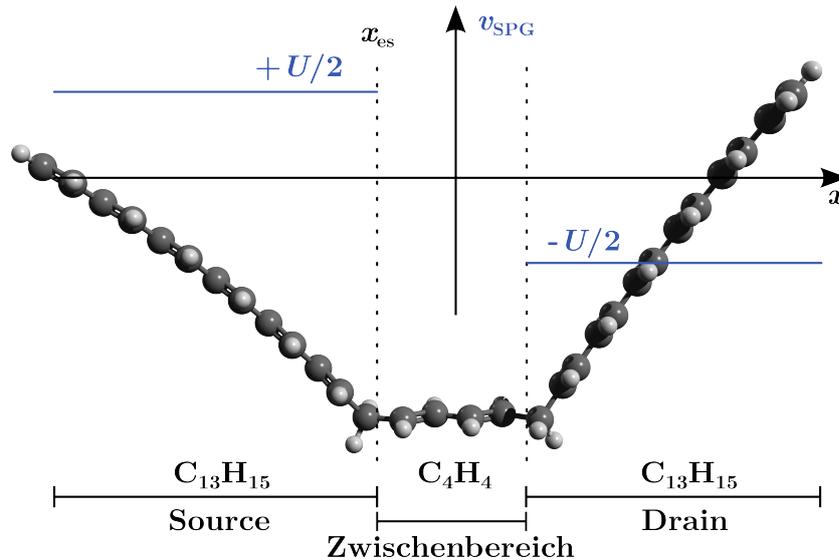
In den Rechnungen aus [36] wird ein relativ großer Source- und Drain-Bereich benötigt, um argumentieren zu können, dass die Dynamik des quasi-stationären Zustandes der des realen stationären Zustandes entspricht. Ein wesentlicher Anteil des Rechenaufwandes ist daher einem Bereich geschuldet, welcher eigentlich kaum einen Einfluss auf die relevante Dynamik hat. Die Größe von Source und Drain bestimmt zwar die Dauer des quasi-stationären Zustandes, ab einer bestimmten Größe aber nicht mehr dessen Charakteristika. Ferner bleibt trotz der Vergrößerung der Bereiche die Frage offen, ob die Polarisierungseffekte bereits die anfängliche Dynamik des Systems beeinträchtigen und sich daher die Stromstärke des quasi-stationären Zustandes von der des realen stationären Zustandes unterscheidet.

An dieser Stelle setzt die grundlegende Idee meiner Arbeit ein. Durch die Verwendung eines sog. absorbierenden und anti-absorbierenden Randes kann der Einfluss der Polarisierungseffekte auf die Dynamik des Systems analysiert sowie reduziert und folglich der quasi-stationäre Zustand als aussagekräftiger Zustand interpretiert werden. Des Weiteren kann mit Hilfe der Ränder der Source- und Drain-Bereich merklich verkleinert und somit die Effizienz der Echtzeit-Propagation deutlich gesteigert werden. Darüber hinaus werden durch die Rändern weitere artifizielle Effekte reduziert, welche sich als Folge des fehlenden Reservoirs ausbilden. Die Konstruktion sowie die Verwendung der Rändern werde ich im Folgenden diskutieren.

In Kapitel 6 werde ich hierzu nochmals ausführlich die Grundidee einer Echtzeit-Propagation erläutern, indem ich auf unterschiedliche Möglichkeiten zur Berechnung der Stromstärke eingehe sowie die Limitierung endlicher Systeme zur Beschreibung des Ladungstransportes aufzeige. In Kapitel 7.1 wird der absorbierende und in Kapitel 7.2 der anti-absorbierende Rand entwickelt und durch den Vergleich mit Arbeit [36] verifiziert. Die Methode der Echtzeit-Propagation wird schließlich in Kapitel 8 verwendet um den Ladungstransport in unterschiedlichen molekularen Systemen zu beschreiben. In Kapitel 9 werde ich nochmals die Ergebnisse der Kapitel 7 und 8 zusammenfassen sowie einen Ausblick auf mögliche Anwendungen des Verfahrens geben. Die Darstellung in den Kapiteln 6 und 7 orientiert sich hierbei an meiner Publikation [100].

## 6 Echtzeit-Propagation

Bevor ich auf weitere Details der Echtzeit-Propagation eingehe, möchte ich an dieser Stelle das System einführen, welches in den folgenden Rechnungen betrachtet wird. Abbildung 6.1 zeigt das entsprechende Molekül. Hierbei handelt es sich im Wesentli-



**Abbildung 6.1:** Struktur des  $C_{30}H_{34}$ -Moleküls, welches zur Verifikation der Ränder innerhalb dieser Arbeit verwendet wird. Die ersten 13 Kohlenstoffatome definieren den Source-Bereich des Moleküls und die letzten 13 den Drain-Bereich. Die verbleibenden vier Kohlenstoffatome befinden sich im Zwischenbereich. Das zusätzliche externe Potential  $v_{SPG}$  ist blau eingezeichnet.

chen um eine Polyacetylenkette mit einer Länge von 30 C-Atomen, in welcher jeweils am 13. und 18. C-Atom die alternierende Konjugation durch zwei aufeinanderfolgende Einfachbindungen unterbrochen ist. Die ersten 13 Kohlenstoffatome auf der linken Seite des Moleküls definieren den Source-Bereich, die letzten 13 Kohlenstoffatome auf der rechten Seite den Drain-Bereich. Die vier C-Atome zwischen Source- und Drain-Bereich befinden sich im Zwischenbereich. Die Zerlegung des Systems in die drei Bereiche dient lediglich zur räumlichen Unterteilung des Moleküls. In den Rechnungen wird das System stets als ein großes Molekül behandelt. Die Unterteilung des gesamten Raumes in die drei Bereiche erfolgt anhand der  $x$ -Koordinate der Gitterpunkte. Alle Punkte  $\{\mathbf{r}\}$ , deren  $x$ -Koordinaten gleich oder kleiner sind als die  $x$ -Koordinate ( $x_{es}$ ) des Kohlenstoffatoms, welches den linken Knick bildet, gehören zum Source-Bereich. Alle Punkte, deren  $x$ -Koordinaten gleich oder größer sind als die  $x$ -Koordinate des C-Atoms, welches den rechten Knick bildet, gehören zum Drain-

Bereich. Die Unterteilung des Systems wurde in Analogie zu [36] gewählt. Der Sinn und Zweck dieser Unterteilung zeigt sich im weiteren Verlauf des Kapitels.

Im Hinblick auf Abbildung 5.1 könnte man die Ketten vor bzw. nach dem Knick erneut als Kontakte interpretieren und die vier Kohlenstoffatome zwischen diesen als das zu untersuchende Molekül. Gewiss ist das System dahingehend konstruiert diese Anordnung von Kontakt-Molekül-Kontakt zu imitieren. Jedoch sollte man beachten, dass in den folgenden Rechnungen nicht der Leitwert dieser vier Kohlenstoffatome im Zwischenbereich, d. h. von Polyacetylen, bestimmt wird, sondern ebenso der Leitwert der beiden Konjugationsunterbrechungen berücksichtigt werden muss. Das zu untersuchende Molekül besteht daher im Prinzip aus einer 4-C-Polyacetylenkette, welche durch  $\text{CH}_2$ -Segmente mit den Kontakten verbunden wird. Möchte man hingegen den Leitwert einer Polyacetylenkette bestimmen, so sollte man hierfür eine Geometrie verwenden, die keine Konjugationsunterbrechung zeigt (weiteres hierzu, siehe Kapitel 8.3). Der Sinn und Zweck der beiden  $\text{CH}_2$ -Segmente besteht darin, die Kopplung zwischen Kontakt und Zwischenbereich zu reduzieren, um somit die Ränder an einem System mit geeignetem Leitwert zu testen. Bei Systemen mit sehr großen Leitwerten, wie z. B. Polyacetylen, ergaben sich Schwierigkeiten, welche in Kapitel 8.3 erläutert werden.

Das System aus Abbildung 6.1 wurde bewusst gewählt, um die Rechnungen des absorbierenden und anti-absorbierenden Randes mit entsprechenden Ergebnissen aus der Literatur [36] vergleichen zu können. Zwar unterscheidet sich das Literatursystem in der Anzahl an Kohlenstoffatomen im Source- und Drain-Bereich, ein Vergleich der beiden Rechnungen ist indes trotzdem möglich, da der Leitwert des Systems durch die beiden Konjugationsunterbrechungen bestimmt wird und nicht durch die Länge des Source- bzw. Drain-Bereiches. Evans *et al.* benötigen in ihren Rechnungen größere Source- und Drain-Bereiche, da diese als Reservoir dienen, um das System hinreichend lange im quasi-stationären Zustand zu halten. Aufgrund der Verwendung der beiden Ränder, sind für die Rechnungen in dieser Arbeit kleinere Bereiche ausreichend.

Für alle Rechnungen in Teil II wird TD-LDA als Austausch-Korrelationsnäherung verwendet, um einerseits den Rechenaufwand in Grenzen zu halten und andererseits vergleichbar mit Arbeit [36] zu bleiben. Ich möchte jedoch an dieser Stelle betonen, dass die Methode der Ränder nicht an die zeitabhängige lokale Dichtenäherung gebunden ist, sondern im Prinzip ebenso mit anderen xc-Näherungen verwendet werden kann (näheres hierzu siehe Teil III).

*Zurück zur Echtzeit-Propagation:* Für alle folgenden Rechnungen wird als Anfangszustand der Grundzustand bzw. die GZ-KS-Orbitale des Systems verwendet. An diesen wird zum Zeitpunkt  $t = 0$  eine Spannung in Form des zusätzlichen externen Potentials  $v_{\text{SPG}}$  angelegt, welches innerhalb des Source- ( $+U/2$ ) und Drain-Bereiches ( $-U/2$ ) konstant ist und im Zwischenbereich verschwindet (siehe hierzu auch Abbildung 6.1). Durch das sukzessive Lösen der zeitabhängigen KS-Gleichungen (3.1) werden die zeitabhängigen KS-Orbitale berechnet, aus welchen sich die zeitabhängige KS-Stromdichte

$$\mathbf{j}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \left[ \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t) - \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r}, t) \right] \quad (6.1)$$

und zeitabhängige elektronische Dichte

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} |\varphi_{\sigma, j}(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (6.2)$$

bestimmen lassen. Zu jedem „beliebigen“ Zeitpunkt  $t$  sind folglich sowohl die Dichte, als auch die KS-Stromdichte zugänglich. Während der Propagation wird zudem die Anzahl der Elektronen im Source-,  $N_S(t)$ , und Drain-Bereich,  $N_D(t)$ , durch Integration der Dichte über die entsprechenden Raumbereiche berechnet.

$$N_S(t) = \int_{\text{Source}} n(\mathbf{r}, t) \, d^3r \quad (6.3)$$

$$N_D(t) = \int_{\text{Drain}} n(\mathbf{r}, t) \, d^3r \quad (6.4)$$

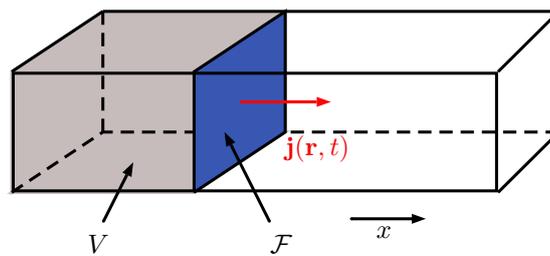
Um Aussagen über den Leitwert des Systems machen zu können, wird ein Ausdruck benötigt, der entweder die zeitabhängige Dichte oder zeitabhängige KS-Stromdichte mit der Stromstärke verknüpft. Zwei unterschiedliche Möglichkeiten hierfür möchte ich im nächsten Abschnitt diskutieren.

## 6.1 Berechnung der Stromstärke

Die Stromstärke in einem Leiter, wie er schematisch in Abbildung 6.2 zu sehen ist, bezogen auf die Fläche  $\mathcal{F}$ , entspricht der Ladungsmenge  $dQ_V(t)$ , welche pro Zeitschritt  $dt$  die Fläche  $\mathcal{F}$  durchquert, d. h. der zeitlichen Änderung der Ladung  $Q_V(t)$  innerhalb des Volumens  $V$ :

$$I_{\mathcal{F}}(t) = \frac{d}{dt} Q_V(t) = -e \frac{d}{dt} N_V(t) = -e \int_V \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) \, d^3r \quad (6.5)$$

Bei dieser Definition der Stromstärke wird angenommen, dass die Ladung das Vo-



**Abbildung 6.2:** Schematische Darstellung eines Leiters als Quader mit grau eingefärbtem Volumen  $V$ , blau eingefärbter Fläche  $\mathcal{F}$  und roter Stromdichte  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ .

lumen  $V$  nicht durch die Außenseiten des Leiters, sondern nur durch die Fläche  $\mathcal{F}$  verlassen kann. In den Rechnungen werden die Außenseiten des Leiters vom Rand des Gitters gebildet, auf welchem die KS-Orbitale verschwinden bzw. durch Flächen auf denen die KS-Orbitale bereits verschwindend klein sind. Das Vorzeichen der Stromstärke ist größer Null, wenn sich die Elektronen in positive  $x$ -Richtung bewegen.

Gemäß der Kontinuitätsgleichung,

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) = -\operatorname{div} \mathbf{j}, \quad (6.6)$$

lässt sich die Zeitableitung der Dichte durch die negative Divergenz der Stromdichte  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  ausdrücken:

$$-e \int_V \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) \, d^3r = e \int_V \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \, d^3r \quad (6.7)$$

Da zudem entsprechend

$$-\operatorname{div} \mathbf{j} = \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} n_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) = -\operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{KS}} \quad (6.8)$$

die Divergenz der KS-Stromdichte mit der Divergenz der wahren Stromdichte übereinstimmt, kann die Stromstärke  $I$  bezüglich der Fläche  $\mathcal{F}$  über

$$\begin{aligned} I_{\mathcal{F}}(t) &= e \int_V \operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) \, d^3r = e \oint_{\partial V} \mathbf{j}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{A} \\ &= e \int_{\mathcal{F}} \mathbf{j}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{A} \end{aligned} \quad (6.9)$$

berechnet werden. Die Oberflächenintegration in Gleichung (6.9) erfolgt zwar über die gesamte Oberfläche, welche das Volumen  $V$  einschließt, jedoch trägt, wie zuvor erwähnt, nur die Integration über  $\mathcal{F}$  zur Stromstärke bei.

Betrachtet man anstelle des schematischen Leiters aus Abbildung 6.2, das System aus Abbildung 6.1, so lässt sich die Integration folgendermaßen beschreiben: Entspricht das Volumen  $V$  z. B. dem Source-Bereich, so setzt sich die Fläche  $\partial V$  zum einen aus der Fläche zusammen, welche den Source- vom Zwischenbereich trennt und der Fläche, welche den Source-Bereich umrandet, d. h. dem Rand des Gitters. Erstere ist hierbei in Abbildung 6.3 blau eingezeichnet und letztere rot. Auf dem Rand des Gitters verschwinden die KS-Orbitale, weshalb diese Fläche keinen Beitrag zur Stromstärke liefert.

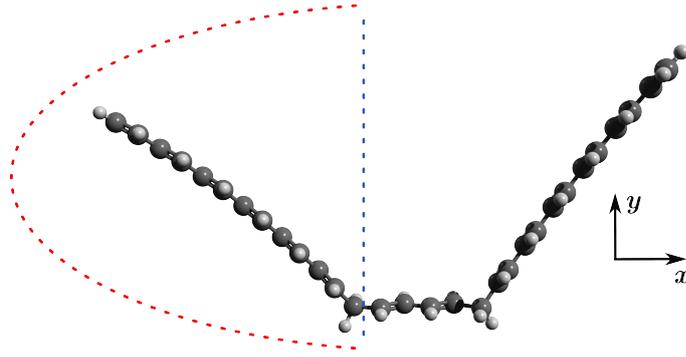
Mittels Gleichung (6.9) und (6.1) ist es somit möglich, direkt aus der zeitabhängigen KS-Stromdichte die Stromstärke bezüglich einer gegebenen Fläche  $\mathcal{F}$  zu bestimmen. Entspricht diese Fläche, wie im Beispiel zuvor, der Ebene, welche den Source- und Zwischenbereich voneinander trennt, so bestimmt Gleichung (6.9) die Stromstärke durch die Grenzfläche eben dieser beiden Bereiche.

Wie in Arbeit [90] gezeigt wird, handelt es sich bei der Stromdichte  $\mathbf{j}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$  um eine mikroskopische Größe, die eine starke räumliche und zeitliche Fluktuation aufweist. Ferner muss bei der Definition der Stromstärke über Gleichung (6.9) der Beitrag des nicht-lokalen Pseudopotentials berücksichtigt werden (siehe hierzu Anhang A.2). Aufgrund dieser Problematik empfiehlt sich die Verwendung eines mittelnenden Ausdruckes [36, 89, 91] für die Stromstärke, gegeben durch

$$I_{\text{SD}}(t) = -\frac{d}{dt} e N_{\text{SD}}(t) \quad (6.10)$$

mit

$$N_{\text{SD}}(t) = \frac{N_{\text{S}}(t) - N_{\text{D}}(t)}{2}. \quad (6.11)$$



**Abbildung 6.3:** Definition der beiden Flächen, welche den Source-Bereich einschließen. Die rote Fläche entspricht dem Rand des Gitters, welches den Source-Bereich umschließt und die blaue Fläche der Fläche, welche den Source- vom Zwischenbereich trennt.

Bei dieser Definition lässt sich die Stromstärke direkt aus der Anzahl an Elektronen im Source- und Drain-Bereich, das heißt, direkt aus der zeitabhängigen Dichte berechnen (siehe Gleichung (6.3) und Gleichung (6.4)). Motivieren lässt sich dieser Ausdruck durch folgende Überlegung.

Integration von Gleichung (6.6) über den Source- bzw. Drain-Bereich liefert:

$$-e \int_{\text{Source}} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d^3r = -e \frac{dN_S(t)}{dt} = e \int_{\text{Source}} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{A} = I_S(t) \quad (6.12)$$

$$-e \int_{\text{Drain}} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d^3r = -e \frac{dN_D(t)}{dt} = e \int_{\text{Drain}} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{A} = I_D(t) \quad (6.13)$$

$I_S(t)$  entspricht der Stromstärke durch die Grenzfläche zwischen Source- und Zwischenbereich und  $I_D(t)$  der Stromstärke durch die Grenzfläche zwischen Zwischen- und Drain-Bereich. Die Argumentation in Gleichungen (6.12) und (6.13) erfolgt analog zu Gleichung (6.9).

Der **(quasi-)stationäre** Zustand eines Systems zeichnet sich neben einer zeitlich konstanten Stromstärke unter anderem dadurch aus, dass die Stromstärke an allen Stellen im System identisch ist, d. h., dass insbesondere gelten muss<sup>a</sup>:

$$\begin{aligned} I_S(t) &= -I_D(t) \\ \Rightarrow -\frac{dN_S(t)}{dt} &= \frac{dN_D(t)}{dt} \end{aligned} \quad (6.14)$$

Die Stromstärke im System lässt sich somit im **(quasi-)stationären** Zustand durch

<sup>a</sup> $I_S(t)$  und  $I_D(t)$  besitzen unterschiedliche Vorzeichen, da die Normalenvektoren der Oberflächenintegration in Gleichung (6.12) und (6.13) in entgegengesetzte Richtungen zeigen.

den Mittelwert,

$$\begin{aligned}
 I(t) = I_S(t) &= \frac{1}{2} (I_S(t) + I_S(t)) \stackrel{(6.12)}{=} -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} [eN_S(t) + eN_S(t)] \stackrel{(6.14)}{=} \\
 &= -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} [eN_S(t) - eN_D(t)] = -\frac{d}{dt} eN_{SD}(t) = \\
 &= I_{SD}(t), \tag{6.15}
 \end{aligned}$$

berechnen, was gerade Gleichung (6.10) entspricht.

Wie die Herleitung des Zusammenhanges zeigt, sollte er lediglich im **(quasi-)stationären** Zustand verwendet werden, da in diesem Fall die Größen  $I$  und  $N_{SD}(t)$  folgende Eigenschaften zeigen: *Erstens*, die Stromstärke  $I(t)$  ist an allen Stellen im System gleich groß und zudem konstant in der Zeit. Folglich ist *zweitens* die Größe  $N_{SD}(t)$  linear in der Zeit. Und *drittens*, die Steigung von  $N_{SD}(t)$  ist proportional zur negativen Stromstärke im System. Es gilt somit:

**Im (quasi-)stationären Zustand ist die Größe  $N_{SD}(t)$  linear in der Zeit und ihre Steigung ist proportional zur negativen Stromstärke im System.**

Diese Eigenschaft ist von Bedeutung für die Diskussion in den folgenden Kapiteln. Falls sich das System nicht in einem (quasi-)stationären Zustand befindet, ist die Steigung von  $N_{SD}(t)$  proportional zum negativen Mittelwert der Stromstärken  $I_S$  und  $I_D$ . Eine Gesamtstromstärke lässt sich in diesem Fall nicht definieren.

Die Motivation des Zusammenhanges (6.10) beruht auf der Kontinuitätsgleichung, wie sie in Gleichung (6.6) gegeben ist. Unter Verwendung des absorbierenden und anti-absorbierenden Randes müssen in der Kontinuitätsgleichung jedoch entsprechende Quellterme berücksichtigt werden, welche die Erzeugung bzw. Absorption der Dichte widerspiegeln. Eine Erweiterung von Ausdrucks (6.10) auf die Verwendung der Ränder möchte ich bereits an dieser Stelle angeben, auch wenn die beiden Ränder erst in den folgenden Kapiteln erläutert werden.

$M(t)$  entspreche der Anzahl an Elektronen, welche seit Beginn der Propagation bis zum Zeitpunkt  $t$  durch den anti-absorbierenden Rand erzeugt wurden.

$$M(t) = \sum_{t'=0}^t \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_\sigma} [1 - n_{\sigma,i}(t')] \tag{6.16}$$

Die Summe über  $t'$  beschreibt in diesem Fall die Summe über die diskreten Zeitschritte der Propagationsrechnung. Die Größe  $n_{\sigma,i}(t') = \int |\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t')|^2 d^3r$  entspricht der Norm des KS-Orbitals  $\sigma, i$  nach dem Wirken des absorbierenden Randes.

Die Stromstärke im stationären Zustand berechnet sich nun unter Verwendung beider Ränder zu:

$$I_{SD}(t) = -e \frac{d}{dt} N_{SD}(t) \tag{6.17}$$

mit

$$N_{SD}(t) = \frac{N_S(t) - N_D(t) - 2M(t)}{2} \tag{6.18}$$

Wird hingegen ausschließlich der absorbierende Rand verwendet, berechnet sich die Stromstärke im System zu:

$$I_{\text{SD}}(t) = -e \frac{d}{dt} N_{\text{SD}}(t) \quad (6.19)$$

mit

$$N_{\text{SD}}(t) = \frac{N_{\text{S}}(t) - N_{\text{D}}(t) + N(t) - N(t=0)}{2} \quad (6.20)$$

$N(t)$  entspricht hierbei der Anzahl an Elektronen zum Zeitpunkt  $t$  und  $N(t=0)$  der Anzahl zum Zeitpunkt  $t=0$ , mit

$$N(t) = \int n(\mathbf{r}, t) d^3r. \quad (6.21)$$

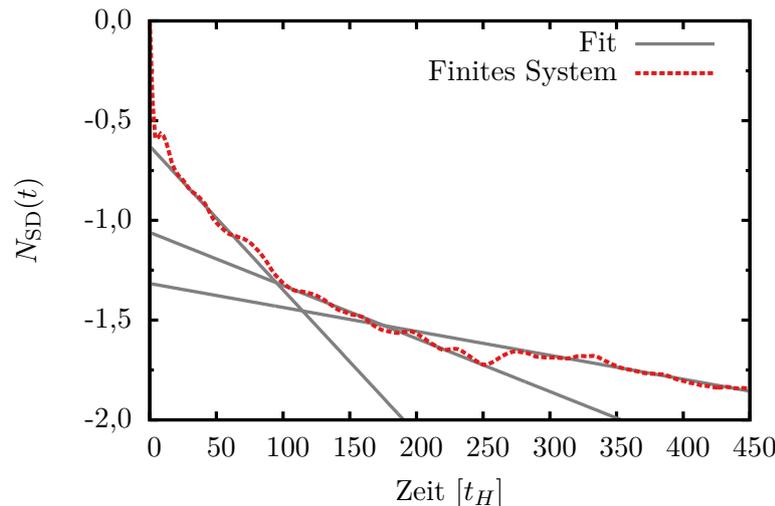
Da mittels Gleichung (6.9) und (6.10) zwei Ausdrücke gegeben sind, welche eine Berechnung der Stromstärke aus der zeitabhängigen KS-Stromdichte bzw. aus der zeitabhängigen Dichte ermöglichen, kann die Echtzeit-Propagation somit zur Beschreibung des Ladungstransportes verwendet werden. Im nächsten Abschnitt möchte ich daher die Dynamik des Systems aus Abbildung 6.1 erörtern, welche sich unter Verwendung der gängigen Randbedingungen, d. h., die Wellenfunktion wird am Rand des Gitters auf Null gesetzt, ergibt. Die Verwendung dieser Art von Randbindungen ist gleichzusetzen mit dem Bild, das System als ein geschlossenes System zu betrachten. Ein Austausch von Ladungsträgern mit einem Bad findet daher nicht statt.

Für die Diskussion im folgenden Kapitel 6.2, bei welcher es lediglich entscheidend ist, ob und in welchem quasi-stationären Zustand sich das System befindet, ist die Definition (6.10) vollkommen ausreichend und wird daher zur Berechnung der Stromstärke verwendet.

## 6.2 Limitierung endlicher Systeme

Die rote Strichlinie in Abbildung 6.4 zeigt, wie sich die Größe  $N_{\text{SD}}(t)$  als Funktion der Zeit für das System aus Abbildung 6.1 unter Verwendung der gängigen Randbedingungen entwickelt. Nach einem Einschwingvorgang von etwa 20 Hartree-Zeiteinheiten<sup>b</sup> ( $t_H$ ) geht die Kurve in eine erste Gerade über. Gemäß der Überlegungen des vorherigen Kapitels kann dieses Verhalten dahingehend interpretiert werden, dass das System einen stationären Zustand erreicht hat. Ein linearer Fit an diesen Bereich, entsprechend der grauen Volllinie, welche die  $t$ -Achse bei  $t \approx 190 t_H$  schneidet, liefert gemäß Gleichung (6.10) die Stromstärke im System. Jedoch verbleibt das System nicht in diesem Zustand, sondern geht ab  $t \approx 100 t_H$  in eine weitere Gerade mit deutlich kleinerer Steigung über und ändert diese ab  $t \approx 250 t_H$  erneut. Auf Grundlage dieses Verlaufes und der Überlegungen aus Kapitel 6.1 würde das System somit drei unterschiedliche quasi-stationäre Zustände annehmen. Man könnte somit zu gegebener Spannung drei unterschiedliche Stromstärken und folglich drei unterschiedliche Leitwerte angeben.

<sup>b</sup>Innerhalb dieser Arbeit werden für die Abbildungen durchgehend atomare Hartree-Einheiten verwendet, welche mit a. E. abgekürzt werden. Die Definition dieser Einheiten ist in Anhang A.1 gegeben.



**Abbildung 6.4: Rote Strichlinie:**  $N_{SD}(t)$  des  $C_{30}H_{34}$ -Moleküls laut Gleichung (6.11) für eine Spannung von 0,5 a. E. und **graue Volllinien:** Fits an die drei quasi-stationären Bereiche der roten Strichlinie.

Da die Frage, ob einer dieser drei quasi-stationären Zustände die gleiche Stromstärke besitzt wie der reale stationäre Zustand und wenn ja welcher, nicht beantwortet werden kann, müsste man im Prinzip die Diskussion bereits an dieser Stelle beenden.

Mit Hilfe von Arbeit [36] lässt sich der Verlauf von  $N_{SD}(t)$  jedoch recht anschaulich erklären. Als Reaktion auf die angelegte Spannung ( $v_{SPG}$ ) verlässt Ladung den Source-Bereich, durchläuft den Zwischenbereich und erreicht schlussendlich den Drain-Bereich. Für einen kurzen Zeitraum erreicht das System hierbei den ersten quasi-stationären Zustand. Da das System jedoch geschlossen ist, kann die zusätzliche Ladung im Drain-Bereich nicht von einem Bad aufgenommen werden. Die Ladung akkumuliert im Drain-Bereich und lädt diesen negativ auf. Da im Source-Bereich ebenfalls kein Austausch von Ladung stattfindet, lädt sich dieser positiv auf. Insgesamt wird das System somit polarisiert. Die Polarisation des Systems ruft ein elektrisches Feld hervor, welches der angelegten Spannung entgegenwirkt und folglich den Ladungstransport reduziert, was die Abnahme der Steigung von  $N_{SD}(t)$  erklärt.

Unabhängig von diesem klassischen Effekt ist der Verlauf von  $N_{SD}(t)$  ebenfalls auf die verwendete Randbedingung zum Lösen der zeitabhängigen KS-Gleichungen zurückzuführen. Aufgrund dieser werden die KS-Wellenfunktionen am Rand des Gitters reflektiert und laufen daher zurück in den Zwischenbereich. Darüber hinaus wird dieses Verhalten durch Reflexionen der KS-Orbitale am KS-Potential verstärkt. Erreichen die Wellenfunktionen das letzte Kohlenstoffatom im Drain-Bereich, so spüren sie das ansteigende KS-Potential, welches sich für große Abstände asymptotisch der Null annähert. Dieses ansteigende Potential verhält sich analog zu einer Potentialstufe, an welcher eine einlaufende Wellenfunktion reflektiert wird. Durch die Reflexionen der Wellenfunktionen bildet sich daher ein Stromfluss in entgegengesetzter Richtung aus, welcher ebenfalls den Verlauf aus Abbildung 6.4 erklärt. Sowohl die Polarisation des

Systems, als auch die Reflexionen der Wellenfunktionen sind dem endlichen System geschuldet und damit ein Artefakt der Rechnung.

In [36] wurde diesen beiden Effekten durch eine Vergrößerung der Ketten innerhalb des Source- und Drain-Bereiches entgegengewirkt. Mit deutlich größerem Source- und Drain-Bereich kann das erste Abknicken der  $N_{SD}(t)$ -Kurve verzögert und somit die Dauer des ersten quasi-stationären Zustandes verlängert werden. Dieses Verhalten interpretieren Evans *et al.* dahingehend, dass der erste quasi-stationäre Zustand die reale Dynamik des Systems beschreibt und somit zur Bestimmung der Stromstärke verwendet werden kann. Gewiss ist diese Argumentation schlüssig, jedoch kann man auf Grundlage dieser Beobachtung nicht vollständig ausschließen, dass der erste quasi-stationäre Zustand bereits von den zuvor beschriebenen Effekten beeinflusst wird. Da *per se* nicht bekannt ist, wie schnell sich die Reflexionen innerhalb des Systems ausbilden, könnten diese prinzipiell die anfängliche Dynamik bereits überlagern. Um daher eine Interpretation des ersten quasi-stationären Zustands als physikalischen Zustand legitimieren zu können, müssen die Reflexionen sowie die Polarisation des Systems direkt unterbunden werden.

Im Folgenden möchte ich zeigen, wie sich durch die Verwendung des absorbierenden und anti-absorbierenden Randes eben diese beiden Effekte deutlich reduziert lassen, ohne hierbei den Source- und Drain-Bereich vergrößern zu müssen. Da durch diesen Schritt ein Abknicken der  $N_{SD}(t)$ -Kurve unterbunden wird, kann der erste quasi-stationäre Zustand eindeutig als physikalischer Zustand interpretiert werden. Die beiden Ränder übernehmen hierbei die Funktion der Bäder, welche zum einen die zusätzliche Ladung im Drain-Bereich aufnehmen und zum anderen Ladung innerhalb des Source-Bereiches zur Verfügung stellen, d. h. im übertragenen Sinne, das System öffnen.

Im Hauptteil meiner Arbeit beschränke ich mich hierbei auf die optimierte Version der Ränder und diskutiere die Vorstufen und weitere Ansätze in Anhang A.3 - A.6. An dieser Stelle möchte ich betonen, dass die sukzessive Entwicklung der Ränder sowie die Analyse alternativer Ansätze, obwohl sie nur im Anhang diskutiert werden, einen substantiellen Anteil meiner Arbeit darstellen, auf dem die im Hauptteil präsentierte Methodik beruht.

# 7 Entwicklung & Verifikation der Ränder

## 7.1 Absorbierender Rand

Betrachtet man fürs Erste lediglich den Drain-Bereich, so zeigt sich die fehlende Kopplung an ein Bad auf zwei unterschiedliche Weisen: *Erstens* durch die Anhäufung der Ladung im Drain-Bereich und *zweitens* durch Reflexionen der Wellenfunktionen am KS-Potential sowie am Rand des Systems. Um ein Aufkommen der artifiziellen Dynamik zu unterbinden, müssen daher diese beiden Folgen des endlichen Systems behoben werden.

Unterschiedlichste Ansätze um das Ausbilden von Reflexion einer Wellenfunktion am Rand des Systems zu unterbinden, wurden bereits entwickelt [60–64, 101, 102]. Die Grundidee all dieser Verfahren besteht darin, die Wellenfunktion am Rand des Systems durch Multiplikation mit einer Funktion oder unter Verwendung eines imaginären Potentials zu dämpfen und somit die Reflexionen zu unterdrücken. Eine Absorption der Wellenfunktionen würde ebenfalls die Problematik der Ladungsanhäufung beheben. Um dieses Verfahren jedoch zur Beschreibung des Ladungstransportes verwenden zu können, bedarf es einer Modifikation, welche im weiteren Verlauf des Kapitels erläutert wird. Die große Kunst bei all diesen Verfahren besteht darin, die Wellenfunktion derart zu dämpfen, dass diese nicht am imaginären Potential bzw. der dämpfenden Funktion selbst reflektiert wird.

Unter all den getesteten Verfahren bewährtes sich im Zusammenhang mit dem hier betrachteten Problem insbesondere die Verwendung eines imaginären Potentials, wie es in Kapitel 4.4 beschrieben wurden. Zusätzlich zum KS-Potential wird hierbei beim Lösen der zeitabhängigen KS-Gleichungen ein imaginäres Potential  $-iW$  berücksichtigt, d. h.,

$$\tilde{\varphi}_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\tilde{h}_{\text{KS},\sigma}\Delta t\right)\varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t) \quad (7.1)$$

mit  $\tilde{h}_{\text{KS},\sigma} = h_{\text{KS},\sigma} - iW$  und  $h_{\text{KS},\sigma}$  laut Gleichung (4.3). Durch geeignete Wahl von  $W$  wird sichergestellt, dass die Wellenfunktionen und folglich die Dichte ausschließlich innerhalb des Drain-Bereiches absorbiert wird. Für  $W$  verwende ich im Rahmen meiner Arbeit eine modifizierte Version des Potentials aus [63, 64]:

$$W(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \leq x_1 \\ k \left[ \left( \frac{\Delta x}{x_2 - 2x_1 + \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta x}{x_2 - \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}} \right)^2 - 2 \right] & \text{sonst} \end{cases} \quad (7.2)$$

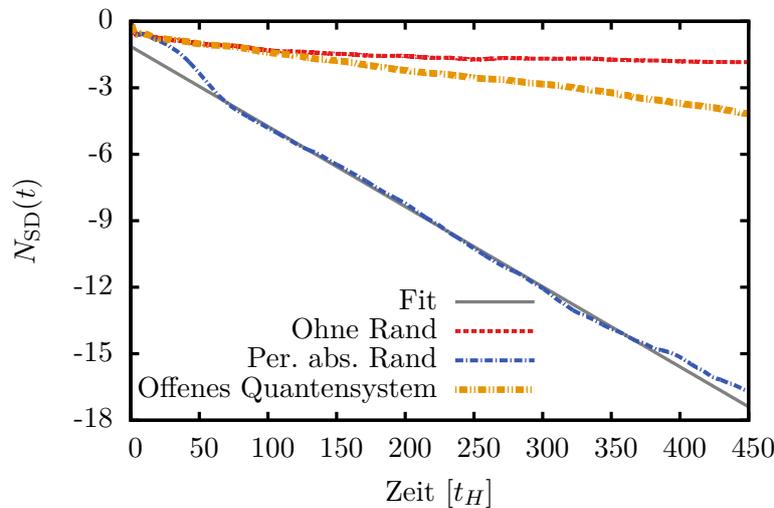
Die Ebene, in welcher die Dämpfung der Wellenfunktionen beginnt, wird durch die Gleichung  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} - x_1 = 0$  mit  $x_1 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_1$  festgelegt und die Ebene, in welcher die Dämpfung endet, durch  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} - x_2 = 0$  mit  $x_2 = \max(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}) + 3 a_0$ . Die Größe  $\mathbf{r}_1$  muss dem System entsprechend gewählt werden (siehe hierzu Anhang A.3). Der Vektor  $\mathbf{n}$

definiert die räumliche Ausrichtung des Randes und die Konstante  $k$  beträgt  $k = \frac{2\hbar^2}{mc^2} \left( \frac{2\pi}{\Delta x} \right)^2$  mit  $\Delta x = x_2 - x_1$  und  $c = 2,62$ . Für  $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$  geht Ausdruck (7.2) in die Gleichung aus den Arbeiten [63] und [64] über. Weitere Details zum imaginären Potential werden in Anhang A.3 gegeben.

Neben Ausdruck (7.2) habe ich weitere Funktionen aus [60–62] getestet, jedoch bildeten sich in diesem Fall merkliche Reflexionen der Wellenfunktion am imaginären Potential aus. Das imaginäre Potential wird im Folgenden als absorbierender Rand bezeichnet.

Während die Idee des absorbierenden Randes bereits in zahlreichen Rechnungen [60–64] verwendet wird, unterscheidet sich die Problematik bei der Beschreibung des Ladungstransportes in einem entscheidenden Punkt von gängigen Anwendungen. In diesen Rechnungen befindet sich der Rand in einem Raumbereich, in welchem zum Zeitpunkt  $t = 0$  keine Dichte vorhanden ist. Die Aufgabe des Randes besteht nun darin, die gesamte Dichte, welche den Rand des Systems erreicht, d. h. die Dichte, welche weit entfernt vom physikalisch relevanten System ist, zu absorbieren.

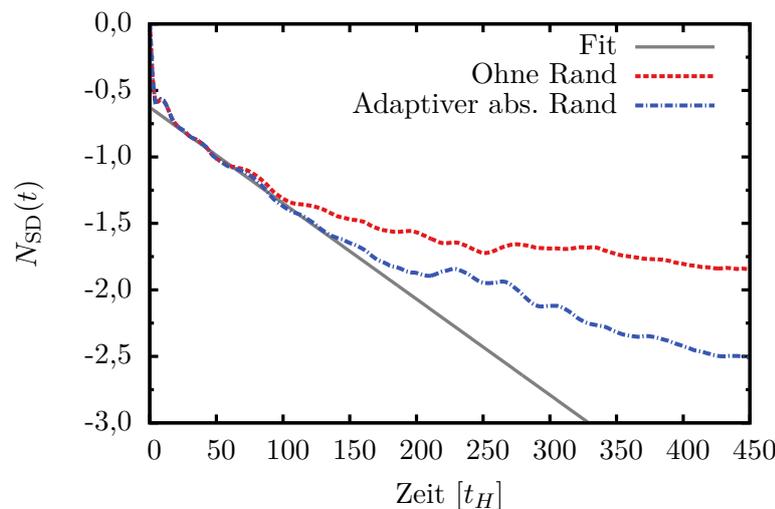
In den Transportrechnungen befindet sich der Rand jedoch innerhalb des Drain-Bereiches, d. h. in einem Bereich, welcher zum Zeitpunkt  $t = 0$  Dichte enthält. Natürlich muss der Rand weit genug entfernt vom physikalisch relevanten Bereich (Zwischenbereich) platziert werden, um nicht die Dynamik in diesem Bereich zu beeinflussen. Allerdings muss er sich ebenso innerhalb eines Bereiches befinden, in welchem das KS-Potential noch nicht ansteigt, d. h. in einem Bereich, in welchem sich Atome und somit auch Dichte zum Zeitpunkt  $t = 0$  befinden.



**Abbildung 7.1:**  $N_{SD}(t)$  des  $C_{30}H_{34}$ -Moleküls für eine Spannung von 0,5 a. E.. **Rote Strichlinie:** Gleichung (6.11), **blaue Strich-Punktlinie:** Gleichung (6.20), **orange-farbene Strich-Zweipunktlinie:** Offenes Quantensystem (näheres hierzu in Kapitel 7.2) und **graue Volllinie:** Fit an den quasi-stationären Bereich der blauen Strich-Punktlinie.

Übernimmt man nun die Idee des absorbierenden Randes eins zu eins aus gängigen Rechnungen und platziert ihn im Drain-Bereich, so bildet sich aus folgendem Grund eine artifizielle Dynamik im System aus: Mit jedem Propagationsschritt entnimmt der Rand etwas Dichte aus dem Drain-Bereich und lädt diesen somit schrittweise positiv auf<sup>a</sup>. Aufgrund der attraktiven Wechselwirkung zwischen der positiven Ladung im Drain-Bereich und der negativen Ladung im Zwischenbereich erhöht sich die Stromstärke im System.

Dieser Effekt ist in Abbildung 7.1 zu sehen. Während die orangefarbene Kurve den Verlauf von  $N_{SD}(t)$  wiedergibt, welche man im Falle eines offenen Quantensystems erhält (näheres hierzu Kapitel 7.2), zeigt die blaue Kurve den Verlauf unter Verwendung eines permanent wirkenden absorbierenden Randes. Ein Fit an den quasi-stationären Bereich der blauen Kurve liefert eine Steigung von etwa -0,036 a. E., während der Fit an den quasi-stationären Bereich der orangefarbenen Kurve lediglich eine Steigung von etwa -0,0076 a. E. hat. Die Stromstärke im quasi-stationären Zustand wird also unter Verwendung eines permanent wirkenden Randes um das Fünffache überschätzt. Im Falle des permanent wirkenden absorbierenden Randes entwickelt sich die Dynamik im System daher nicht als Folge der angelegten Spannung, sondern durch das Wirken des Randes. Dieses Verhalten entspricht jedoch in keinsten Weise der Realität. Führt man z. B. für das System aus Abbildung 6.1 eine Propagationsrechnung mit permanent absorbierenden Rand aber **ohne** Potential  $v_{SPG}$  durch, so würde sich allein durch das Wirken des Randes, also ohne angelegte Spannung, ein Stromfluss ausbilden.



**Abbildung 7.2:**  $N_{SD}(t)$  des  $C_{30}H_{34}$ -Moleküls für eine Spannung von 0,5 a. E.. **Rote Strichlinie:** Gleichung (6.11), **blaue Strich-Punktlinie:** Gleichung (6.20) und **graue Volllinie:** Fit an den ersten quasi-stationären Bereich der roten Strichlinie.

Um das eben geschilderte Problem zu beheben, darf der Rand lediglich die Men-

<sup>a</sup>Der absorbierende Rand ist so effizient, dass er mehr Dichte absorbiert als den Drain-Bereich erreicht.

ge an Ladung absorbieren, welche den Drain-Bereich zusätzlich zum Grundzustand ( $t = 0$ ) erreicht hat. Innerhalb der Rechnung wird dies unter Verwendung eines Algorithmus umgesetzt, welcher den absorbierenden Rand dann zuschaltet, wenn die Anzahl  $N_D(t)$  an Elektronen im Drain-Bereich einen vorgegebenen Grenzwert  $N_{\max}$  überschreitet und wieder abschaltet, sobald die Anzahl kleiner ist als ein weiterer gegebener Grenzwert  $N_{\min}$ . Die Wahl der beiden Grenzwerte  $N_{\max}$  und  $N_{\min}$  hat gewiss einen Einfluss auf die Dynamik im System. Wird z. B.  $N_{\max}$  sehr groß gewählt, so wird der Rand effektiv abgeschaltet bzw. ist  $N_{\min}$  sehr klein, kehrt man wieder zum permanent wirkenden absorbierenden Rand zurück. Wählt man jedoch  $N_{\max}$  und  $N_{\min}$  nur geringfügig größer als  $N_D(t = 0)$ , so wird das Defizit des permanent wirkenden absorbierenden Randes behoben, wie die blaue Strich-Punktlinie in Abbildung 7.2 zeigt. Bis zu  $t \approx 140 t_H$ , d. h. etwas länger als ohne Verwendung des Randes, behält die  $N_{SD}(t)$ -Kurve in etwa ihr anfängliche Steigung bei, weicht jedoch anschließend erneut von dieser ab. Diese Wahl von  $N_{\max}$  und  $N_{\min}$  bewirkt, dass die Anzahl an Elektronen im Drain-Bereich näherungsweise mit der Anzahl zum Zeitpunkt  $t = 0$  übereinstimmt, d. h.  $N_D(t) \approx N_D(t = 0)$ .

Da der Rand zwar Ladung innerhalb des Drain-Bereiches absorbiert, aber diese nicht innerhalb des Source-Bereiches dem System wieder zur Verfügung stellt, verbleibt die positive Aufladung des Source-Bereiches und führt somit zu einem erneuten Abknicken der  $N_{SD}$ -Kurve. Um diesen Effekt zu beheben, wird das Gegenstück zum absorbierenden Rand, d. h. ein anti-absorbierender Rand, benötigt, welcher im folgenden Kapitel entwickelt und diskutiert wird.

## 7.2 Anti-absorbierender Rand

Um einen kontinuierlichen Ladungstransport durch das System zu ermöglichen, muss in einem letzten Schritt Ladung innerhalb des Source-Bereiches erzeugt werden. Für diese Aufgabe wird der anti-absorbierende Rand benötigt. Da ein solches Verfahren bisher noch nicht verwendet wurde, wird die Konstruktion des Randes im Folgenden ausführlich erörtert.

Die Entwicklung des Randes gründet auf drei elementaren Bedingungen: *Erstens*, der anti-absorbierende Rand soll genau die Menge an Ladung erzeugen, welche dem System vom absorbierenden Rand entnommen wird. Zum einen wird hierdurch die Ladungsneutralität des Systems sichergestellt, zum anderen lässt sich über diese Forderung die Normierung der KS-Orbitale gewährleisten. *Zweitens*, da die Dynamik im Zwischenbereich nicht durch das Erzeugen der Ladung beeinflusst werden soll, wird das Wirken des Randes auf den Source-Bereich beschränkt. Und *drittens*, die Erzeugung der Dichte soll in einer Art und Weise erfolgen, welche sowohl die räumliche Struktur der KS-Orbitale als auch deren energetische Eigenschaften möglichst geringfügig verändert. Hierin manifestiert sich erneut die Forderung, dass die Dynamik im System nicht durch das Wirken des Randes bestimmt werden soll, sondern sich in natürlicher Weise als Reaktion auf die externe Spannung ausbildet.

Diese drei Bedingungen legen den anti-absorbierenden Rand nicht eindeutig fest. Im Hauptteil beschränke ich mich auf eine bestimmte Realisierung, welche für das Molekül aus Abbildung 6.1 hervorragende Ergebnisse liefert. Weitere Möglichkeiten werden in Anhang A.4.2 diskutiert.

Die Grundidee des anti-absorbierenden Randes besteht darin, zu jedem KS-Orbital  $\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t)$ <sup>b</sup> eine passend gewählte reelle Funktion  $g_{\sigma,i}(\mathbf{r})$  zu addieren:

$$\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) + g_{\sigma,i}(\mathbf{r}) \quad (7.3)$$

Eine reelle Funktion liefert keinen Beitrag zur Stromdichte und hat somit einen deutlich geringeren Einfluss auf die Dynamik, als z. B. eine rein imaginäre Funktion. Dieser Punkt wird nochmals ausführlich in Anhang A.4.3 diskutiert.

Der anti-absorbierende Rand wirkt hierbei nach jedem Propagationsschritt, in welchem der absorbierende Rand verwendet wurde. Die Absorption und Erzeugung von Ladung sind zwei getrennte Schritte und finden nacheinander statt. Die Ladung wird zuerst durch Anwenden des Propagators (Gleichung (7.1)) absorbiert und anschließend mittels Gleichung (7.3) im gleichen Zeitschritt wieder erzeugt. Die Erzeugung (Source-Bereich) und Absorption (Drain-Bereich) der Ladung finden hierbei selbstverständlich in zwei unterschiedlichen Raumbereichen des Systems statt.

Die Funktion  $g_{\sigma,i}(\mathbf{r})$  ist die elementare Größe innerhalb dieses Verfahrens. Ihre Konstruktion wird daher im Folgenden ausführlich erörtert. Um der Bedingung einer möglichst sanften Ladungserzeugung Genüge zu leisten, werden von der Funktion  $g_{\sigma,i}(\mathbf{r})$  folgende Eigenschaften gefordert<sup>c</sup>:

$$g_{\sigma,i}(r_x) = 0, \forall \{r_x, r_y, r_z\} \notin \{\mathbf{r}\}_{\text{Source}} \quad (7.4)$$

$$g_{\sigma,i}(r_x) = 0, \forall \{r_x, r_y, r_z\} \in (\mathbf{r})_{\text{Source}} \quad (7.5)$$

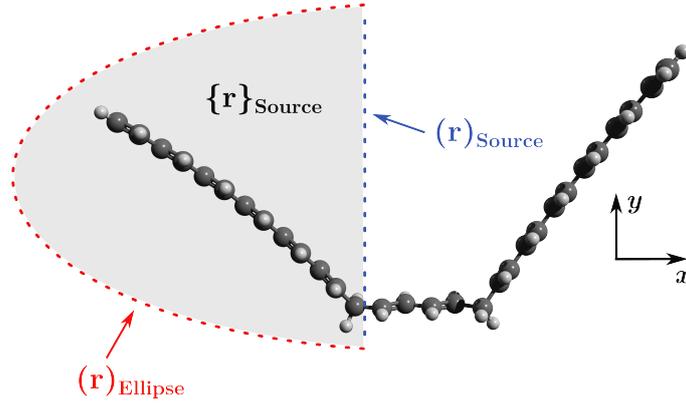
$$\frac{\partial}{\partial r_x} g_{\sigma,i}(r_x) = 0, \forall \{r_x, r_y, r_z\} \in (\mathbf{r})_{\text{Source}} \quad (7.6)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} g_{\sigma,i}(r_x) = 0, \forall \{r_x, r_y, r_z\} \in (\mathbf{r})_{\text{Source}} \quad (7.7)$$

Die Menge  $\{\mathbf{r}\}_{\text{Source}}$  enthält alle Punkte  $\mathbf{r}$ , die innerhalb des Source-Bereiches liegen und  $(\mathbf{r})_{\text{Source}}$  alle Punkte  $\mathbf{r}$ , die sich auf der Fläche befinden, welche den Source- vom Zwischenbereich trennt (siehe Abbildung 7.3). Bedingung (7.4) stellt sicher, dass die Erzeugung der Ladung ausschließlich innerhalb des Source-Bereiches erfolgt, indem die Funktion  $g_{\sigma,i}(r_x)$  außerhalb dieses Bereiches auf Null gesetzt wird. Die Bedingungen (7.5), (7.6) und (7.7) bewirken, dass die Wellenfunktion  $\varphi_{\sigma,i}$  sowie ihre erste und zweite räumliche Ableitung an der Grenze zwischen Source- und Zwischenbereich stetig bleiben, indem sowohl die Funktion  $g_{\sigma,i}(r_x)$ , als auch ihre erste und zweite Ableitung an dieser den Wert Null annehmen. Gleichungen (7.5) und (7.6) lassen sich relativ einfach motivieren. Wäre die Wellenfunktion an der Grenze zwischen Source- und Zwischenbereich nicht stetig, so würde die erste Ableitung der Wellenfunktion divergieren. Da die erste Ableitung der Wellenfunktion proportional zu ihrem Impuls ist, würde der Impuls divergieren. Wäre zwar die Wellenfunktion stetig, aber nicht ihre erste Ableitung, so würde die zweite Ableitung der Wellenfunktion divergieren. Die zweite Ableitung der Wellenfunktion ist proportional zur kinetischen Energie. Entsprechend würde die Energie divergieren. Beide Situationen sollten für eine möglichst sanfte Erzeugung der Ladung vermieden werden. Gleichung (7.7) kann nicht

<sup>b</sup>Die Orbitale  $\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t)$  sind aufgrund des Wirkens des absorbierenden Randes nicht normiert. Siehe Gleichung (7.1).

<sup>c</sup> $g_{\sigma,i}(\mathbf{r})$  soll für die ersten Überlegungen ausschließlich von der  $x$ -Koordinate  $r_x$  abhängen, um deren Konstruktion zu vereinfachen.



**Abbildung 7.3:** Definition der Größe  $\{\mathbf{r}\}_{\text{Source}}$  als die Menge aller Punkte  $\mathbf{r}$  innerhalb des Source-Bereiches (grau eingefärbt), der Größe  $(\mathbf{r})_{\text{Source}}$  als die Menge aller Punkte  $\mathbf{r}$  auf der Grenzfläche zwischen Source- und Zwischenbereich und der Größe  $(\mathbf{r})_{\text{Ellipse}}$  als die Menge aller Punkte  $\mathbf{r}$  auf dem Rand des Gitters, welches den Source-Bereich einschließt.

exakt begründet werden, jedoch haben Rechnungen gezeigt, dass diese Bedingung im Hinblick auf eine möglichst sanfte Erzeugung erfüllt werden sollte.

Zusätzlich zur Grenze zwischen Source- und Zwischenbereich muss auch die Grenze am linken Ende des Systems, d. h. der Rand des Gitters berücksichtigt werden. In Analogie zur Grenze zwischen Source- und Zwischenbereich soll die Funktion  $g_{\sigma,i}(r_x)$  folgende Bedingungen erfüllen:

$$g_{\sigma,i}(r_x) = 0, \forall \{r_x, r_y, r_z\} \in (\mathbf{r})_{\text{Ellipse}} \quad (7.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_x} g_{\sigma,i}(r_x) = 0, \forall \{r_x, r_y, r_z\} \in (\mathbf{r})_{\text{Ellipse}} \quad (7.9)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} g_{\sigma,i}(r_x) = 0, \forall \{r_x, r_y, r_z\} \in (\mathbf{r})_{\text{Ellipse}} \quad (7.10)$$

Die Menge  $(\mathbf{r})_{\text{Ellipse}}$  enthält alle Punkte  $\mathbf{r}$ , welche sich auf dem Rand des Gitters befinden, der den Source-Bereich einschließt (siehe Abbildung 7.3). Gleichung (7.8) wird einerseits benötigt, um die Randbedingung der KS-Wellenfunktion,

$$\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}) = 0, \forall \mathbf{r} \in (\mathbf{r})_{\text{Ellipse}}, \quad (7.11)$$

sicherzustellen und andererseits um deren Stetigkeit zu gewährleisten. Gleichung (7.9) bewirkt erneut, dass die erste räumliche Ableitung der Wellenfunktion am Rand des Systems stetig ist, um eine Divergenz der kinetischen Energie zu vermeiden. Bedingung (7.10) wird in Analogie zu Gleichung (7.7) gewählt.

Zusätzlich zu den Bedingungen (7.4) - (7.10) wird ein weiterer freier Parameter  $a_{\sigma,i}$  benötigt, über welchen sich die Menge der zu erzeugenden Ladung festlegen lässt:

$$g_{\sigma,i}(r_x) \rightarrow g(r_x, a_{\sigma,i}) \quad (7.12)$$

Nach jedem Propagationsschritt unter Verwendung von Gleichung (7.1) wird hierzu der Parameter  $a_{\sigma,i}$  für jedes KS-Orbital  $\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t)$  derart bestimmt, dass das

Orbital  $\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t)$  erneut normiert ist. Somit wird ebenfalls sichergestellt, dass die Menge an erzeugter Ladung der Menge an absorbierter Ladung entspricht.

Motiviert durch die Anzahl an Bedingungen, ist ein Polynom 6. Ordnung naheliegend, um die Bedingungen (7.5) - (7.10) und (7.12) zu erfüllen:

$$g(r_x, a_{\sigma,i}) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } r_x \geq x_{es} \\ a_{\sigma,i} \cdot r_x^6 + b \cdot r_x^5 + c \cdot r_x^4 + \\ d \cdot r_x^3 + e \cdot r_x^2 + f \cdot r_x + k, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (7.13)$$

Die Parameter  $b, c, d, e, f$  und  $k$  werden über die Gleichungen (7.5) - (7.10) bestimmt und können für eine gegebene Geometrie exakt berechnet werden (siehe hierzu Anhang A.4.1). Da diese Parameter ebenfalls von der  $y$ - und  $z$ -Koordinate des Gitterpunktes abhängen, an welchem  $g$  ausgewertet wird, wird im Folgenden  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  anstelle von  $g(r_x, a_{\sigma,i})$  geschrieben. Der Parameter  $a_{\sigma,i}$  wird über eine numerische Nullstellensuche der Funktion

$$p(a_{\sigma,i}) = \left[ \int |\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) + g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})|^2 d^3r \right] - 1 \quad (7.14)$$

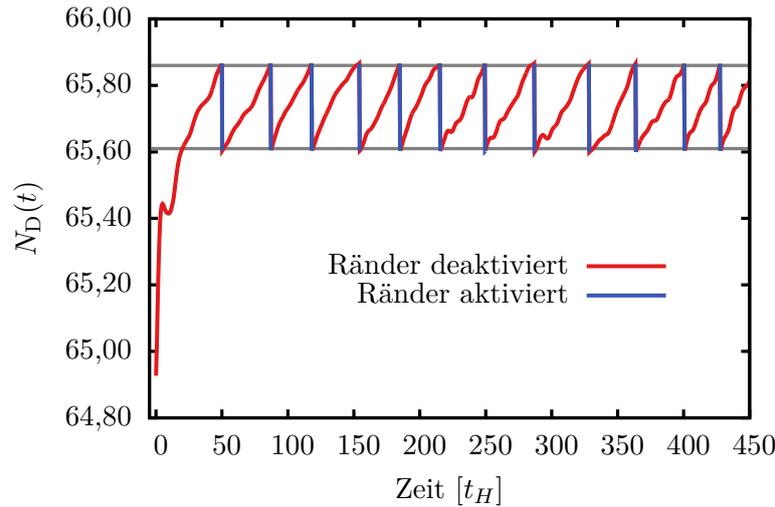
bestimmt. Hierzu wird der *bracketing- und false-position-method*-Algorithmus aus [53] verwendet. Weitere Details zur Nullstellensuche werden in Anhang A.4.1 gegeben.

Alternative Ansätze für die erzeugende Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  und insbesondere ein Kriterium, welches deren Qualität beurteilt, werden in Anhang A.4.2 diskutiert.

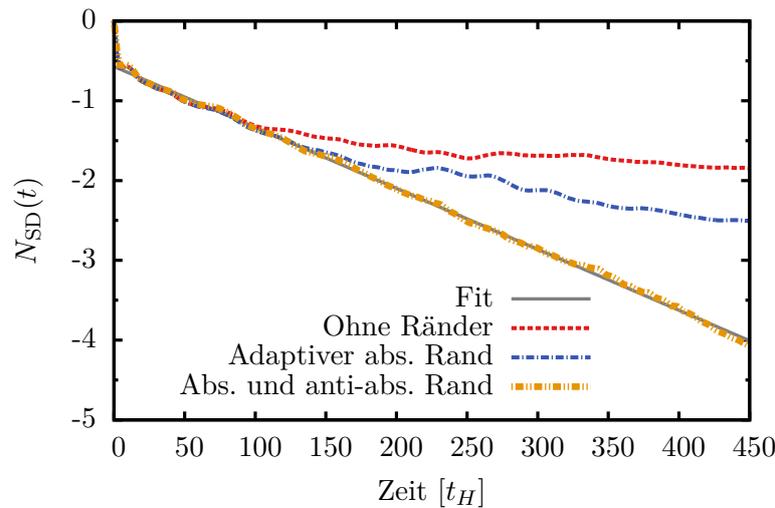
Gleichungen (7.3), (7.13) und (7.14) definieren den anti-absorbierenden Rand, wie er im Folgenden innerhalb der Echtzeit-Propagation verwendet wird. Die gesamte Propagation unter Verwendung beider Ränder wird nun, wie folgt, durchgeführt: Der Grundzustand des Moleküls wird ohne externes Potential  $v_{\text{SPG}}$  berechnet. Ausgehend vom Grundzustand wird zum Zeitpunkt  $t = 0$   $v_{\text{SPG}}$  zugeschaltet und die KS-Orbitale, sowie die Größen  $N_S$  und  $N_D$  zum nächsten Zeitpunkt ( $+\Delta t$ ) berechnet. Solange  $N_D < N_{\text{max}}$  erfolgen die nächsten Propagationsschritte ohne Verwendung der Ränder. Sobald  $N_D \geq N_{\text{max}}$  werden sowohl der absorbierende, als auch der anti-absorbierende Rand während der folgenden Propagationsschritte verwendet. Ist  $N_D \leq N_{\text{min}}$ , werden beide Ränder deaktiviert und erst wieder zugeschaltet, wenn  $N_D \geq N_{\text{max}}$ . Durch das Zu- und Abschalten der Ränder wird die Größe  $N_D$  während der verbleibenden Propagation zwischen den beiden Werten  $N_{\text{min}}$  und  $N_{\text{max}}$  gehalten.

Veranschaulicht wird das Verhalten der Ränder nochmals in Abbildung 7.4. Diese zeigt den Verlauf der Größe  $N_D$  während der Propagation unter Verwendung beider Ränder für das  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Molekül. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  beträgt  $N_D = 64,93$  und steigt bis zum Zeitpunkt  $t \approx 50 t_H$  auf 65,86 an. Jetzt werden zum ersten Mal beide Ränder zugeschaltet (angedeutet durch den Wechsel der Farbe der Kurve von rot auf blau). Die Ränder bleiben solange aktiviert, bis  $N_D$  den Wert von 65,61 unterschreitet. Im Folgenden wird erneut ohne Verwendung der Ränder propagiert, bis  $N_D$  bei  $t \approx 86 t_H$  abermals den Wert von 65,80 überschreitet. Diese Prozedur wird bis zum Ende der Propagation fortgeführt. Wie der Abbildung 7.4 zu entnehmen ist, oszilliert  $N_D$  hierbei stets zwischen den beiden Werten von 65,61 und 65,86.

Wendet man das gesamte Verfahren, wie gerade beschrieben, auf das  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Molekül aus Abbildung 6.1 an, so erhält man für  $N_{\text{SD}}(t)$  die orangefarbene Strich-Zweipunktlinie aus Figur 7.5. Das artifizielle Abknicken der Kurve bei  $t \approx 100 t_H$



**Abbildung 7.4:** Verlauf von  $N_D(t)$  als Funktion der Zeit während der Propagationsrechnung des  $C_{30}H_{34}$ -Moleküls bei einer Spannung von 0,5 a. E.. Der Rand wird aktiviert, sobald  $N_D \geq 65,86$  ist und deaktiviert, wenn  $N_D \leq 65,61$ . Die roten Abschnitte der Kurve entsprechen den Zeiten, zu welchen die Ränder deaktiviert sind und die blauen Abschnitte den Zeiten, zu welchen die Ränder aktiviert sind.



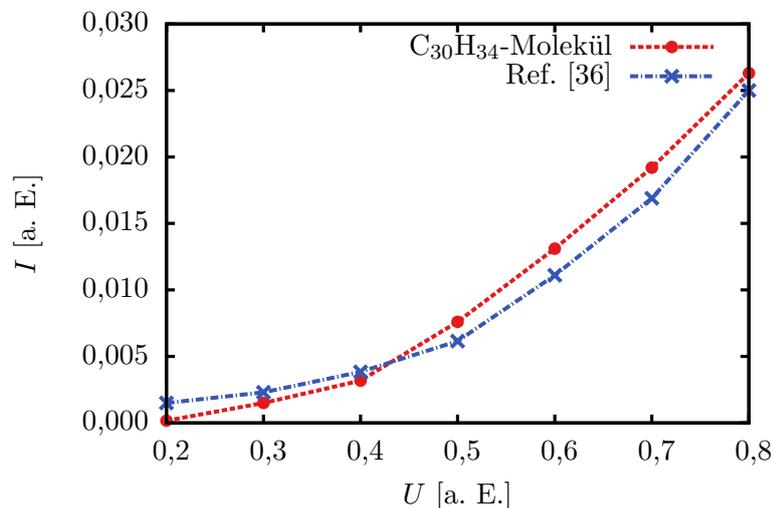
**Abbildung 7.5:**  $N_{SD}(t)$  des  $C_{30}H_{34}$ -Moleküls für eine Spannung von 0,5 a. E.. **Rote Strichlinie:** Gleichung (6.11), **blaue Strich-Punktlinie:** Gleichung (6.20), **orangefarbene Strich-Zweipunktlinie:** Gleichung (6.18) und **graue Volllinie:** Fit an den ersten quasi-stationären Bereich der roten Strichlinie.

sowie bei  $t \approx 250 t_H$  tritt nicht auf. Die Kurve kann vielmehr durch **eine** einzige Gerade angenähert werden. Unter Verwendung beider Ränder wird das System folglich

durch **einen** quasi-stationären Zustand beschrieben, welcher eine **eindeutige** Bestimmung der Stromstärke ermöglicht. Das bedeutet, zu gegebener Spannung  $U$  kann die Stromstärke  $I$  im (quasi-)stationären Zustand ermittelt werden.

Betrachtet man nochmals die  $N_{\text{SD}}(t)$ -Kurven zu den Rechnungen mit und ohne Ränder aus Abbildung 7.5, so stellt sich möglicherweise die Frage, warum es der Ränder bedarf. Die Steigung der Geraden hätte auch aus dem anfänglichen linearen Verlauf der roten Strichlinie, d. h. der Rechnung ohne Ränder, bestimmt werden können. Wie jedoch zu Beginn dieses Kapitels bereits erwähnt, ist *per se* nicht bekannt, dass der erste lineare Verlauf der roten Strichlinie den richtigen Verlauf wiedergibt. Dieser hätte ebenso von den artifiziellen Effekten dominiert werden können. Nur durch die Verwendung der Ränder konnte gezeigt werden, dass die folgenden linearen Bereiche Artefakte des endlichen Systems sind und sich daher der erste quasi-stationäre Zustand überhaupt als aussagekräftiger Zustand interpretieren lässt.

Wird die Rechnung für unterschiedliche Werte von  $U$ , d. h. für unterschiedliche Spannungen wiederholt, so kann die  $U$ - $I$ -Kennlinie des betrachteten Moleküls bestimmt werden. Da aufgrund der eben beschriebenen Rechnung für  $U = 0,5$  a. E. bekannt ist, dass der anfänglich lineare Bereich die Dynamik im System richtig wiedergibt, werden diese Rechnungen nur für  $U = 0,4$  a. E. und  $U = 0,7$  a. E. mit Rändern durchgeführt. Bei den verbleibenden Spannungen wird auf deren Verwendung verzichtet. Abbildung 7.6 zeigt die entsprechende Kennlinie für das  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Molekül. Zu Vergleichszwecken ist ebenfalls die Kennlinie aus Ref. [36] abgebildet. Ein Vergleich der beiden Kennlinien zeigt eine gute Übereinstimmung des gerade entwickelten Verfahrens mit der Referenzrechnung. Die verbleibenden geringen Unterschiede sind auf Unsicherheiten der linearen Fits sowie auf technische Unterschiede zurückzuführen. So werden in der Referenzrechnung keine Pseudopotentiale zur Beschreibung der Kernelektronen verwendet und die Wellenfunktion nicht auf einem Ortsgitter dargestellt,



**Abbildung 7.6: Rote Kreise:**  $U$ - $I$ -Kennlinie des  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls unter Verwendung beider Ränder und **blaue Kreuze:** Referenzkennlinie aus Ref. [36].

sondern nach (gaußartigen) Basissätzen entwickelt.

Die Methode der beiden Ränder gibt somit einerseits dieselbe Dynamik im System wieder, welche man sonst nur mit deutlich größerem Source- und Drain-Bereich, das bedeutet, mit deutlich größerem Rechenaufwand erhält und stellt andererseits sicher, dass diese nicht nur durch die Effekte aus Kapitel 6.2 bestimmt wird. Die beiden Ränder, wie in den Kapiteln 7.1 und 7.2 beschrieben, erfüllen folglich ihren Zweck und simulieren die Wirkung eines Bades.

Einschränkend sei erwähnt, dass auch diese Methode irgendwann an Genauigkeit verliert. Der Grund hierfür ist, dass ein anti-absorbierender Rand, auch wenn er die Ladung noch so sanft erzeugt, trotzdem die Struktur der KS-Orbitale verändert. Nach entsprechend langer Propagationszeit werden die KS-Orbitale daher von der erzeugenden Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  dominiert und geben somit nicht mehr die eigentliche elektronische Struktur des Moleküls wieder. Tritt diese Limitierung in entsprechenden Rechnungen auf, kann ihr durch eine Vergrößerung des Source-Bereiches entgegengewirkt werden. Ein größerer Source-Bereich führt zu einer flacheren erzeugenden Funktion und somit zu einer geringeren Veränderung der Struktur der KS-Orbitale. Ferner kann auch der absorbierende Rand entsprechende Probleme bereiten, da dieser die Ladung nicht vollständig reflexionsfrei absorbiert.

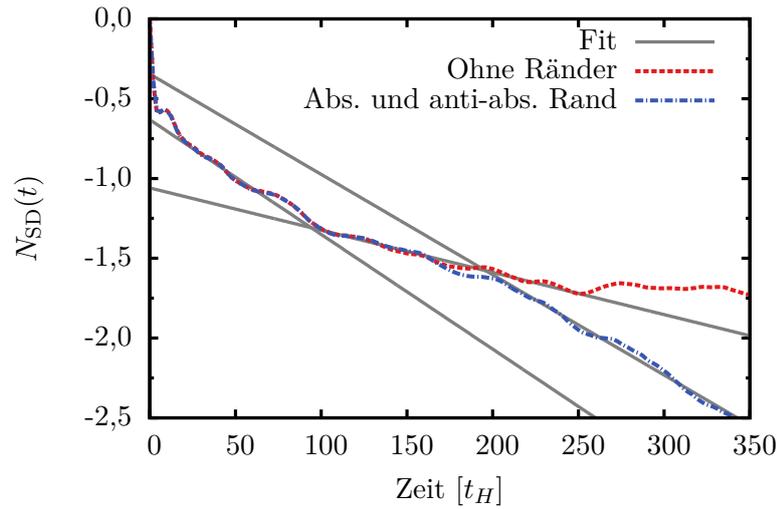
Man sollte sich jedoch im Hinblick auf diese Limitierung bewusst sein, dass es nicht nötig ist, das System für beliebig lange Zeiten in seinem quasi-stationären Zustand zu halten. Ob die orangefarbene Strich-Zweipunktlinie aus Figur 7.5 ihre anfängliche Steigung bis  $t = 300 t_H$  oder  $t = 400 t_H$  beibehält, ist nicht von Bedeutung. Aus beiden Verläufen ließe sich die Stromstärke bestimmen. Es ist nur entscheidend, dass sich das System in einem quasi-stationären Zustand befindet, welcher die gleiche Dynamik zeigt wie der reale stationäre Zustand. Ebenen diese Eigenschaft lässt sich unter Verwendung der Ränder überprüfen.

Betrachtet man nochmals Abbildung 7.4 und Abbildung 7.5, so stellt sich möglicherweise die Frage, ob die orangefarbene Strich-Zweipunktlinie genau deswegen die anfängliche Steigung beibehält, da die Größen  $N_{\max}$  und  $N_{\min}$  derart gewählt sind, dass  $N_D(t) \approx N_D(t = 0)$ . Beziehungsweise, was würde passieren, wenn man  $N_{\max}$  und  $N_{\min}$  so wählt, dass  $N_D(t) \approx N_D(t = 120 t_H)$  und der Rand daher erst im zweiten quasi-stationären Zustand aktiviert wird?

Wie die blaue Strich-Punktlinie in Abbildung 7.7 zeigt, weicht die  $N_{SD}(t)$ -Kurve nach dem Wirken der Ränder deutlich vom linearen Verlauf des zweiten quasi-stationären Zustandes ab und scheint sich eher einer Geraden mit merklich kleinerer Steigung anzunähern. Aus diesem Verhalten lässt sich abermals folgern, dass der Zustand im Zeitraum  $100 t_H$  bis  $250 t_H$  keinen realen quasi-stationären Zustand beschreibt, sondern sich aufgrund der Effekte, welche in Kapitel 6.2 beschrieben wurden, ausbildet.

Dieses Beispiel verdeutlicht erneut die Stärken der beiden Ränder. Ohne den Source- und Drain-Bereich des Systems vergrößern zu müssen, erhält man bereits durch die Verwendung der Ränder Informationen über die Dynamik des Systems, welche zuvor nur unter deutlich größerem Rechenaufwand zugänglich waren.

Da das Konzept der Ränder in diesem Kapitel, sowie im Anhang A.3 - A.6 hinreichend diskutiert und verifiziert wurde, wird im Folgenden die Aussagekraft der Echtzeit-Propagation an unterschiedlichen Systemen demonstriert. Hierzu wird in Kapitel 8.1 sowie Kapitel 8.2 der Ladungstransport in Systemen beschrieben, welche zwei



**Abbildung 7.7:**  $N_{\text{SD}}(t)$  des  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls für eine Spannung von 0,5 a. E.. **Rote Strichlinie:** Gleichung (6.11), **blaue Strich-Punktlinie:** Gleichung (6.18) mit  $N_{\text{max}} = 66, 24$  und  $N_{\text{min}} = 66, 18$  und **graue Volllinien:** Fits an die quasi-stationären Bereiche der blauen Strich-Punktlinie.

Moleküle enthalten. In beiden Kapiteln wird hierbei exemplarisch eine Observable betrachtet, welche unter Verwendung des NEGF-Formalismus nicht zugänglich ist, aber die Diskussion der beobachteten Effekte erst ermöglicht. Kapitel 8.3 greift einen Punkt aus der Diskussion der vorherigen Kapitel auf und diskutiert den Einfluss einer Konjugationsunterbrechung auf den Leitwert einer Kohlenstoffkette mit alternierender Doppel- und Einfachbindung.

## 8 Ladungstransport in molekularen Systemen

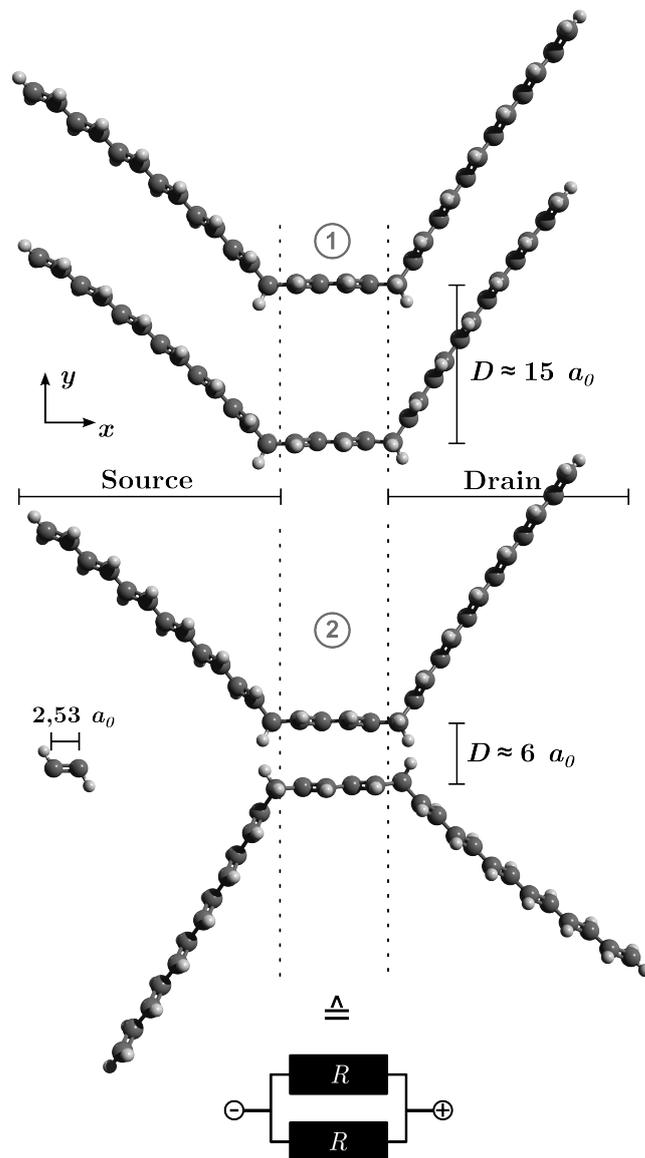
Betrachtet man praxisrelevante Systeme, wie z. B. organische Leuchtdioden oder Solarzellen, so unterscheiden sich diese in einem entscheidenden Punkt von der Struktur aus Abbildung 6.1: Während derartige Systeme in der Regel eine große Anzahl entsprechender Moleküle enthalten, zeigt Abbildung 6.1 lediglich ein einzelnes Molekül. Im Allgemeinen wird der Ladungstransport daher nicht nur durch die Eigenschaft des Moleküls selbst, sondern ebenso durch die Anordnung bzw. Wechselwirkung der Moleküle untereinander bestimmt. Um somit ein besseres Verständnis über den Ladungstransport in praxisrelevanten Systemen zu gewinnen, besteht der nächste Schritt konsequenterweise darin, die Anzahl der am Ladungstransport beteiligten Moleküle zu erhöhen. Im Rahmen dieser Arbeit beschränke ich mich auf Systeme, die lediglich zwei Moleküle enthalten, um einerseits den Rechenaufwand in Grenzen zu halten und andererseits mögliche Effekte an überschaubaren Systemen analysieren zu können.

Zwei relativ einfache Anordnungen hierfür sind in Abbildung 8.1 zu sehen. Den Grundbaustein dieser Strukturen bildet das  $C_{30}H_{34}$ -Molekül aus Abbildung 6.1. Da diese Anordnungen einer Parallelschaltung zweier Widerstände gleichen, würde man vermuten, dass die Stromstärke in diesen Systemen etwa doppelt so groß sein sollte, wie in einem einzelnen Molekül. Kapitel 8.1 greift genau diesen Punkt auf und versucht auf die Frage, ob sich parallelgeschaltete quantenmechanische Systeme wie entsprechende klassische Systeme verhalten, eine Antwort zu geben.

Zwar lassen sich an den Modellsystemen aus Abbildung 8.1 bereits interessante Effekte beobachten und diskutieren, jedoch ist es fragwürdig, ob diese Anordnungen in der Realität existieren. Die Geometrie des  $C_{30}H_{34}$ -Moleküls ist zwar optimiert und beschreibt daher im Rahmen des Verfahrens die natürliche Geometrie des Moleküls, allerdings erfolgte die Optimierung ohne Anwesenheit des zweiten Moleküls. Um diesen Zweifel auszuräumen, wird daher ausgehend von System ① aus Abbildung 8.1 erneut eine Geometrieoptimierung durchgeführt, um somit eine Anordnung zu erhalten, welche möglicherweise in der Natur vorhanden ist. Die optimierte Geometrie ist in Abbildung 8.6 zu sehen. Zwar enthält dieses System nur ein Molekül, jedoch kann der Ladungstransport im Prinzip sowohl entlang des oberen als auch des unteren Armes erfolgen und somit, im übertragenen Sinne, ebenfalls entlang zweier Moleküle. Da diese Geometrie einem Ringsystem gleicht, wird die Diskussion in Kapitel 8.2 unter der Überschrift Ladungstransport innerhalb eines Ringsystems geführt.

### 8.1 Parallelschaltung zweier Moleküle

Ich möchte dieses Kapitel mit einer einfachen Überlegung zu klassischen ohmschen Widerständen beginnen. Betrachtet man einen klassischen ohmschen Widerstand  $R$ ,



**Abbildung 8.1:** Systeme, welche für die Diskussion in Kapitel 8.1 verwendet werden. Das einzelne Molekül entspricht dem  $C_{30}H_{34}$ -Molekül aus Abbildung 6.1. Die obere Anordnung wird im Folgenden als System ① bezeichnet, die untere als System ②. Die Größe  $D$  definiert den Abstand der Zwischenbereiche der beiden Moleküle.

so beträgt die Stromstärke  $I$  bei gegebener Spannung  $U$ :

$$I = U/R \quad (8.1)$$

Schaltet man zwei derartige Widerstände parallel (siehe Abbildung 8.1), so beträgt der Gesamtwiderstand  $R_2$  dieser Schaltung  $R_2 = R/2$ . Bei gegebener Spannung  $U$

berechnet sich die Stromstärke im System demnach zu:

$$I_2 = U/R_2 = 2 \cdot U/R = 2 \cdot I \quad (8.2)$$

Durch die Parallelschaltung der beiden Widerstände wird somit die Stromstärke im System verdoppelt.

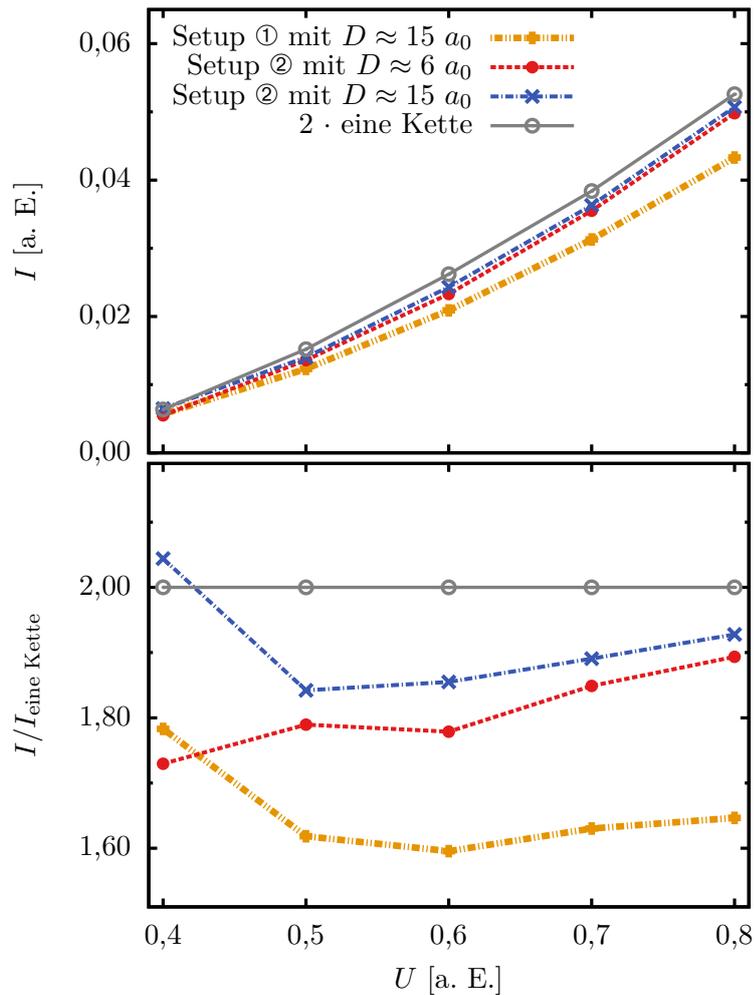
Wie bereits angedeutet, soll eine analoge Schaltung nun auf molekularer Ebene nachgebaut und analysiert werden. Zwei mögliche Anordnungen hierfür sind in Abbildung 8.1 zu sehen. Die Fragestellung ist hierbei, ob sich diese Schaltungen analog zu klassischen Widerständen verhalten, da die Anwesenheit des einen Moleküls möglicherweise einen Einfluss auf den Ladungstransport im anderen Molekül hat. Für die folgende Diskussion beschränke ich mich auf drei unterschiedliche Systeme: *Erstens*, System ① (siehe Abbildung 8.1) mit einem Abstand der Zwischenbereiche von  $D \approx 15 a_0$ , *zweitens*, System ② mit einem Abstand der Zwischenbereiche von  $D \approx 15 a_0$  und *drittens*, System ③ mit einem kleineren Abstand der Zwischenbereiche von  $D \approx 6 a_0$ .

Unter der Annahme, dass sich die Systeme aus Abbildung 8.1 wie klassische ohmsche Widerstände verhalten, müsste die Stromstärke  $I$  dieser Systeme bei einer gegebenen Spannung  $U$  der doppelten Stromstärke ( $2 \cdot I(U)$ ) einer einzelnen Kette entsprechen. Um das Verhalten der Systeme charakterisieren zu können, müssen somit lediglich die Kennlinien der Systeme ermittelt und mit der entsprechenden Referenz-Kennlinie<sup>a</sup> verglichen werden. Die  $U$ - $I$ -Kennlinien der Systeme werden analog zu Kapitel 6 bestimmt. Ausgehend vom Grundzustand wird zum Zeitpunkt  $t = 0$  das Potential  $v_{\text{SPG}}$  ( $+U/2$  im Source-,  $0$  im Zwischen- und  $-U/2$  im Drain-Bereich) zugeschaltet und die Steigung der Größe  $N_{\text{SD}}(t)$  im quasi-stationären Zustand bestimmt.

Der oberen Abbildung aus Figur 8.2 sind die entsprechenden  $U$ - $I$ -Kennlinien, sowie die Referenz-Kennlinie gemäß Gleichung (8.2) zu entnehmen. Auf den ersten Blick zeigt sich, dass die Kennlinien der Parallelschaltungen einen recht ähnlichen Verlauf wie die Referenzkennlinie zeigen und sich somit die Parallelschaltung einzelner Moleküle nicht gänzlich von einer entsprechenden Schaltung ohmscher Widerstände unterscheidet. Betrachtet man jedoch das Verhältnis zwischen der jeweiligen Stromstärke  $I$  und der Stromstärke einer einzelnen Kette  $I_{\text{eine Kette}}$  (siehe untere Abbildung aus Figur 8.2) etwas genauer, so zeigt sich, dass insbesondere für das System ① mit  $D \approx 15 a_0$  eine deutliche Abweichung zum Faktor von zwei besteht. Gewiss muss die Stromstärke durch beide Moleküle für sehr große Abstände  $D$  in die doppelte Stromstärke des einzelnen Moleküls übergehen, jedoch sind derartige Abstände offensichtlich größer als die hier betrachteten Werte für  $D$ .

Betrachtet man nochmals die Herleitung von Gleichung (8.2), so beruht diese auf der Annahme, dass beide Widerstände den gleichen Leitwert besitzen wie ein einzelner Widerstand, d. h., dass beide Widerstände unabhängig voneinander sind. Diese Annahme ist für die Systeme aus Abbildung 8.1 offensichtlich nicht erfüllt, was sich auf eine Wechselwirkung der Ketten untereinander zurückführen lässt. Vergleicht man nämlich die Abweichung der beiden Rechnungen mit näherungsweise gleichem Abstand  $D$ , so zeigt sich, dass sie in Setup ① deutlich größer ausfällt als in Setup ②. Der Unterschied zwischen beiden Setups liegt lediglich im Verlauf der Ketten im Source-

<sup>a</sup>Die Referenz-Kennlinie entspricht der roten  $U$ - $I$ -Kurve aus Abbildung 7.6, wobei die Stromstärke mit zwei multipliziert wurde.

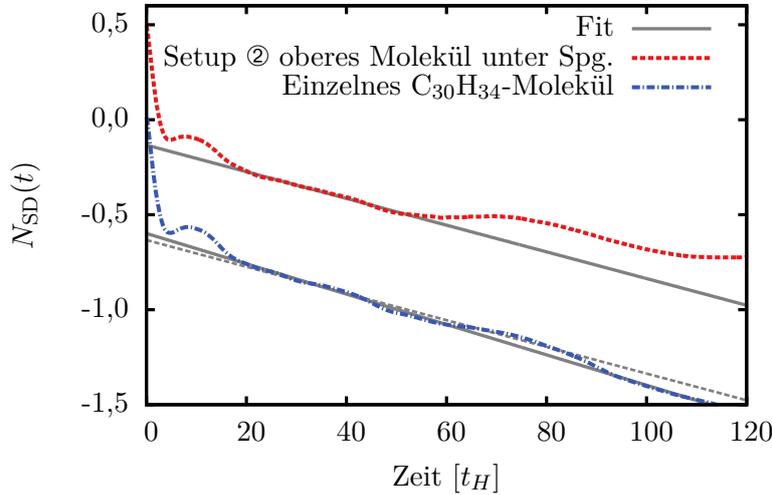


**Abbildung 8.2:** **Obere Figur:**  $U$ - $I$ -Kennlinien der Systeme aus Abbildung 8.1 sowie die Referenzkennlinie ( $2 \cdot I(U)$  eines einzelnen  $C_{30}H_{34}$ -Molekül aus Abbildung 6.1.) und **untere Figur:** Verhältnis zwischen  $I$  und  $I_{\text{eine Kette}}$ . **Orangefarbene +-Symbole:** Setup ① mit  $D \approx 15 a_0$ , **rote Kreise:** Setup ② mit  $D \approx 6 a_0$ , **blaue Kreuze:** Setup ② mit  $D \approx 15 a_0$  und **graue Ringe:** Referenzsystem

und Drain-Bereich. Während sie in Setup ① annähernd parallel verlaufen und hierbei im Durchschnitt einen Abstand von  $9 a_0$  zueinander haben, laufen sie in Setup ② mit zunehmendem Abstand vom Zwischenbereich auseinander und haben einen deutlich größeren Abstand. Dies impliziert wiederum, dass die Wechselwirkung der Source- und Drain-Bereiche in Setup ② deutlich geringer ausfällt, als die in ①, was einerseits den differenten Verlauf der  $U$ - $I$ -Kennlinien erklärt und andererseits die Hypothese der Wechselwirkung untermauert.

Um etwas Licht ins Dunkel zu bringen, wird für das Setup ② mit  $D \approx 6 a_0$  eine weitere Rechnung durchgeführt, in welcher ausschließlich das obere Molekül unter

Spannung gesetzt wird. Das untere Molekül ist während der Rechnung weiterhin vorhanden. Hierzu wird das Potential  $v_{\text{SPG}}$  derart gewählt, dass es lediglich innerhalb des Source- und Drain-Bereiches des oberen Moleküls von Null verschieden ist und im restlichen Teil des Systems verschwindet. Die Größen  $N_S$  und  $N_D$  werden aber weiterhin im gesamten Source- und Drain-Bereich berechnet.

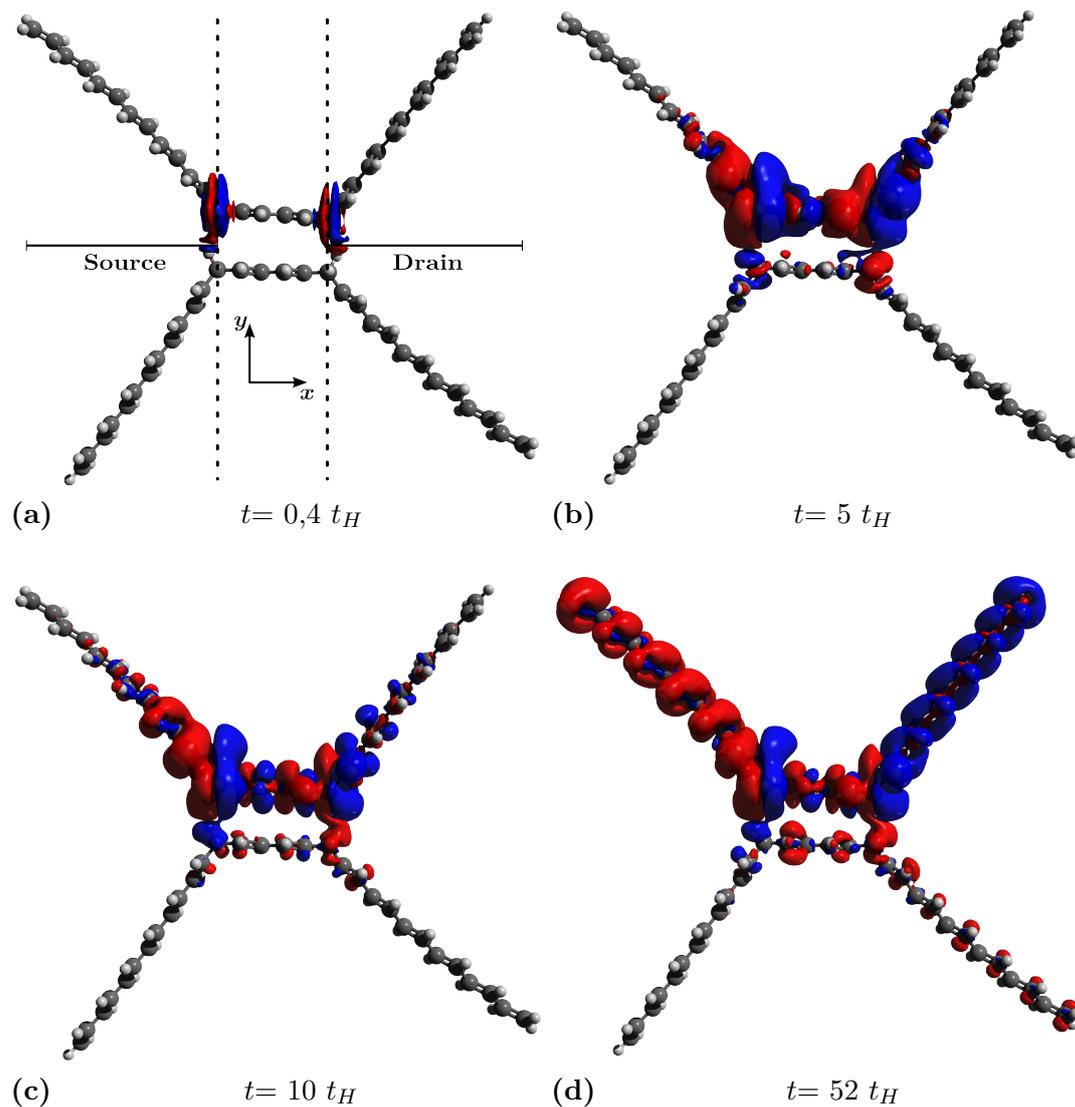


**Abbildung 8.3: Rote Strichlinie:**  $N_{\text{SD}}(t)$ -Kurve des Setups ② mit  $D \approx 6 a_0$  für eine Spannung von 0,5 a. E., wobei nur die obere Kette unter Spannung gesetzt ist, **blaue Strich-Punktlinie:**  $N_{\text{SD}}(t)$ -Kurve eines einzelnen  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls für eine Spannung von 0,5 a. E., **graue Volllinien:** Fit an den quasi-stationären Bereich der jeweiligen  $N_{\text{SD}}(t)$ -Kurve und **graue Strichlinien:** Fit an den quasi-stationären Bereich der roten Kurve, welcher derart verschoben wurde, dass er in der Nähe der blauen Strich-Punktlinie liegt, um den Unterschied der Steigungen zu verdeutlichen.

Abbildung 8.3 ist die entsprechende  $N_{\text{SD}}$ -Kurve für  $U = 0,5$  a. E. zu entnehmen. Zu Vergleichszwecken ist ebenfalls die Kurve eines einzelnen  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls eingezeichnet. Ein Fit an den quasi-stationären Bereich der Rechnung zu Setup ② liefert eine Stromstärke von  $I = 0,0070$  a. E.<sup>b</sup>, während sie für den Fall eines einzelnen  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls  $I = 0,0079$  a. E. beträgt. Obwohl in beiden Rechnungen jeweils eine Kette unter Spannung gesetzt wurde, beträgt die relative Abweichung beider Stromstärken in etwa 11%. Die Anwesenheit des einen Moleküls, auch wenn es nicht unter Spannung gesetzt ist, zeigt folglich einen Einfluss auf die Dynamik im benachbarten Molekül.

Um diesen Einfluss besser erläutern zu können, ist in Figur 8.4 die zeitliche Entwicklung der Differenz  $n(\mathbf{r}, t) - n(\mathbf{r}, t = 0)$  während der Propagationsrechnung abgebildet. Diese Größe entspricht der Menge an Ladung, welche seit Beginn der Propagation den entsprechenden Bereich erreicht bzw. verlassen hat. Auch in dieser Rechnung wird lediglich das obere Molekül unter Spannung gesetzt. Abbildung 8.4(a) zeigt die

<sup>b</sup>Da für die Rechnung zu Setup ② keine Ränder verwendet werden können, ist in Abbildung 8.3 das bekannte Abknicken der Kurve zu sehen. Die Rechnungen aus Kapitel 7 zeigten aber, dass der erste quasi-stationäre Zustand die Dynamik bereits richtig wiedergibt.



**Abbildung 8.4:** Zeitliche Entwicklung der Differenz  $n(\mathbf{r}, t) - n(\mathbf{r}, t = 0)$  des Setups © mit  $D \approx 6 a_0$  für eine Spannung von 0,5 a. E. (nur oberes Molekül unter Spannung) zu unterschiedlichen Zeiten  $t$ . Die roten Flächen geben die Bereiche wieder, in welchen die Dichte im Vergleich zum Grundzustand abgenommen hat und die blauen Flächen die Bereiche, in welchen die Dichte angewachsen ist. Der ISO-Wert zur Erstellung der Flächen beträgt  $|\Delta n| = 0,0005 a_0^{-3}$ .

Dichteänderung kurz nach dem Zuschalten des externen Potentials  $v_{\text{SPG}}$ . Am Ende des Source-Bereiches des oberen Moleküls lässt sich eine relativ schmale rote Fläche erkennen, auf welche innerhalb des Zwischenbereiches eine ähnliche, blau gefärbte Fläche folgt. Die rote Fläche entspricht hierbei einer Abnahme, die blaue Fläche wiederum einer Zunahme der Dichte. Das bedeutet: Aufgrund des Potentials  $v_{\text{SPG}}$ , welches genau an der Grenze zwischen Source- und Zwischenbereich von  $+U/2$  nach 0 übergeht,

verlässt Ladung den Source-Bereich (rote Fläche) und erreicht den Zwischenbereich (blaue Fläche). Ähnliches ereignet sich an der Grenze, welche den Zwischen- vom Drain-Bereich trennt. An dieser Grenze geht das externe Potential von 0 nach  $-U/2$  über, entsprechend verlässt Ladung den Zwischenbereich (rote Fläche) und erreicht den Source-Bereich (blaue Fläche). Im restlichen Teil des Systems lassen sich keine weiteren Dichteänderungen erkennen, da das externe Potential ( $U = 0$ ) dort konstant ist.

Betrachtet man die Dichteänderung in Abbildung 8.4(b) zu einem späteren Zeitpunkt, so haben sich im oberen Molekül die entsprechenden Flächen innerhalb des Source-, Zwischen- und Drain-Bereiches vergrößert, da weitere Ladung vom Source- in den Zwischenbereich bzw. vom Zwischen- in den Drain-Bereich übergegangen ist. Des Weiteren ist auch eine Dichteänderung im unteren Molekül zu erkennen. So ist z. B. an dem Knick, welcher den Source- vom Zwischenbereich trennt, eine deutliche Zunahme an Dichte zu erkennen, während an dem Knick, welcher den Zwischen- vom Drain-Bereich trennt, die Dichte abgenommen hat.

Verfolgt man die Dichteänderung im unteren Molekül (siehe Abbildungen 8.4(c) und Abbildungen 8.4(d)), so zeigt sich, dass auch dort ein Ladungstransport stattfindet, da sich weitere rote und blaue Flächen innerhalb des Zwischenbereiches ausbilden. Das bedeutet: Obwohl die untere Kette nicht unter Spannung gesetzt ist, findet dort ebenfalls ein Ladungstransport statt. Die Richtung dieses Ladungstransportes lässt sich in Abbildung 8.4(d) erkennen. Da innerhalb des Drain-Bereiches des unteren Moleküls überwiegend rote Flächen entstanden sind, bedeutet dies, dass Ladung den Drain-Bereich verlässt und folglich von rechts nach links läuft<sup>c</sup>. Der Drain-Bereich des oberen Moleküls ist hingegen blau eingefärbt, das heißt, die Ladung läuft von links nach rechts. In beiden Molekülen fließt der Strom somit in unterschiedliche Richtungen.

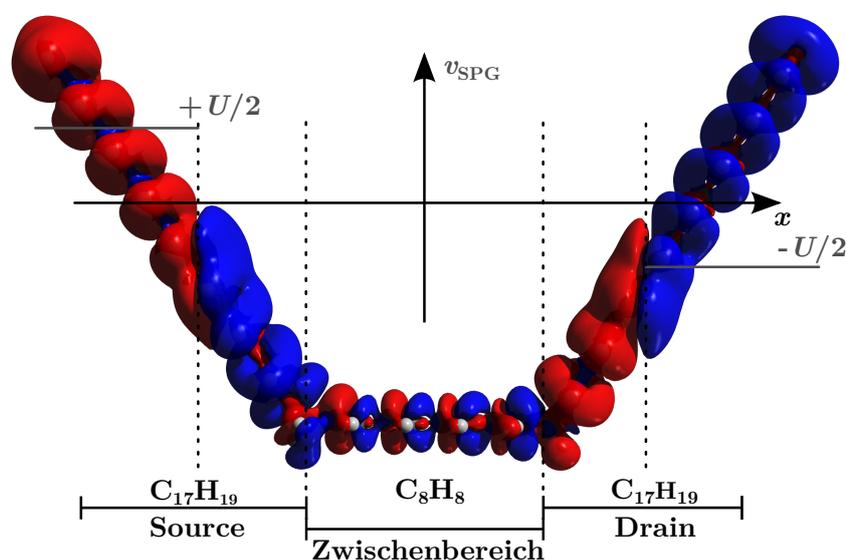
Da sich die Gesamtstromstärke aus der Summe der Stromstärken des unteren und oberen Moleküls berechnet, ist sie kleiner als die des oberen Moleküls. Blickt man unter diesem Gesichtspunkt nochmals auf die Steigungen aus Abbildung 8.3, so ist die Diskrepanz zwischen beiden Rechnungen durchaus plausibel. Da in der Rechnung des einzelnen Moleküls kein Gegenstrom in einem benachbarten Molekül induziert wird, ist die Gesamtstromstärke größer. Ein entsprechendes Verhalten zeigt sich vermutlich ebenfalls in den Rechnungen zu Abbildung 8.2, was die Abweichung zum klassischen Verhalten erklärt.

Betrachtet man die Dichteänderung des unteren Moleküls in Abbildung 8.4(b) nochmals genauer, so zeigt sich, dass der Ladungstransport genau von den Stellen ausgeht, welche in der unmittelbaren Umgebung der ausgeprägten roten und blauen Flächen des oberen Moleküls liegen. Dieses Verhalten ist nicht weiter verwunderlich, da die ausgedehnten Flächen im oberen Molekül einer Ladungsanhäufung bzw. Reduktion entsprechen, welche benachbarte Ladung abstoßen bzw. anziehen können. Unklar ist hierbei jedoch, was die Ursachen dieser oberen Ladungsanhäufungen sind. Da an diesen Stellen zum einen die Stufen von  $v_{\text{SPG}}$  und zum anderen die Konjugationsunterbrechungen liegen, könnte die Anhäufung bzw. Reduktion im oberen Molekül sowohl eine Folge des externen Potentials, als auch der Konjugationsunterbrechungen sein. Im

<sup>c</sup>In Anhang A.7 ist ein weiterer Plot zum Zeitpunkt  $t = 52 t_H$  mit kleinerem ISO-Parameter zu sehen, in welchem sich die Richtung des Ladungstransportes besser erkennen lässt.

ersten Fall wäre die Ladungsanhäufung aber keine Eigenschaft des Moleküls, sondern eine Folge davon, wie die Rechnung durchgeführt wird. Unter Verwendung eines veränderten externen Potentials würde diese Anhäufungen im oberen Molekül vielleicht nicht auftreten und sich somit auch kein Gegenstrom im unteren Molekül ausbilden. Der Gegenstrom wäre daher lediglich ein Artefakt der Rechnung. Wäre die Ladungsanhäufung hingegen eine Folge der Konjugationsunterbrechung, so müsste sich diese auch bei verändertem externen Potential ausbilden. Der Gegenstrom wäre daher kein Artefakt der Rechnung, sondern eine physikalische Eigenschaft des Systems.

Um dieser Frage nachzugehen, wird in einer weiteren Rechnung überprüft, ob sich die Ladungsanhäufung an den Knicken auch bei veränderter Wahl des Potentials  $v_{\text{SPG}}$  ausbildet. Hierzu werden die Stufen des Potentials um fünf Kohlenstoffatome in Richtung des Source- bzw. Drain-Bereiches verschoben, sowie die Anzahl der C-Atome im Source- und Drain-Bereich auf 17 erhöht. Um darüber hinaus die Ladungsanhäufungen räumlich zu trennen, wird die Anzahl der Kohlenstoffatome im Systembereich verdoppelt.



**Abbildung 8.5:** Differenz  $n(\mathbf{r}, t) - n(\mathbf{r}, t = 0)$  des  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}$ -Moleküls zu einem Zeitpunkt im quasi-stationären Zustand für  $U = 0,5$  a. E.. Die roten Flächen geben die Bereiche wieder, in welchen die Dichte im Vergleich zum Grundzustand abgenommen hat und die blauen Flächen die Bereiche, in welchen die Dichte angewachsen ist. Der ISO-Wert zur Erstellung der Flächen beträgt  $|\Delta n| = 0,0005 \text{ a}_0^{-3}$ .

Wie Abbildung 8.5 zu entnehmen ist, setzen sich auch in diesem Fall die großen roten bzw. blauen Flächen von den Stellen der  $v_{\text{SPG}}$ -Stufen bis zu den Knicken fort, wobei im Zwischenbereich ausschließlich kleinere Flächen zu sehen sind. Das heißt, lediglich vor (Source-Bereich) bzw. hinter (Drain-Bereich) dem Knick zeigt sich erneut eine deutliche Änderung der Dichte. Vergleicht man dies jedoch mit Abbildung 8.4(d), so zeigen sich dort ebenfalls innerhalb des Zwischenbereiches große Flächen. Ob die Anhäufung bzw. Abnahme der Dichte in Abbildung 8.5 somit ausreicht um ebenso in benachbarten Molekülen einen Gegenstrom zu induzieren, muss erst mit entsprechen-

der Rechnung verifiziert werden<sup>d</sup>. Aufgrund technischer Probleme des btrzx3-Clusters liegen die Ergebnisse entsprechender Rechnungen zum momentanen Zeitpunkt noch nicht vor.

Die Beobachtungen des vorherigen Abschnitts lassen sich somit noch nicht auf das allgemeine Verhalten parallelgeschalteter Systeme übertragen, sondern beschreiben zum momentanen Zeitpunkt das Verhalten der Systeme aus Abbildung 8.1. Geht man aber davon aus, dass die noch verbleibenden Rechnungen die bisherigen Ergebnisse und Schlussfolgerungen bestätigen, so zeigt sich, dass Systeme ähnlich zu Abbildung 8.1 nicht zwingend die doppelte Leitfähigkeit des entsprechenden einzelnen Moleküls besitzen müssen. Aufgrund von Ladungsanhäufung bzw. Reduktion an Störstellen und der damit verbundenen Wechselwirkung kann es zur Ausbildung von Gegenströmen in benachbarten Molekülen kommen, welche die Dynamik im Gesamtsystem beeinflussen. Das Verhalten klassischer Systeme ließe sich somit nicht direkt auf quantenmechanische Systeme übertragen.

## 8.2 Ladungstransport innerhalb eines Ringsystems

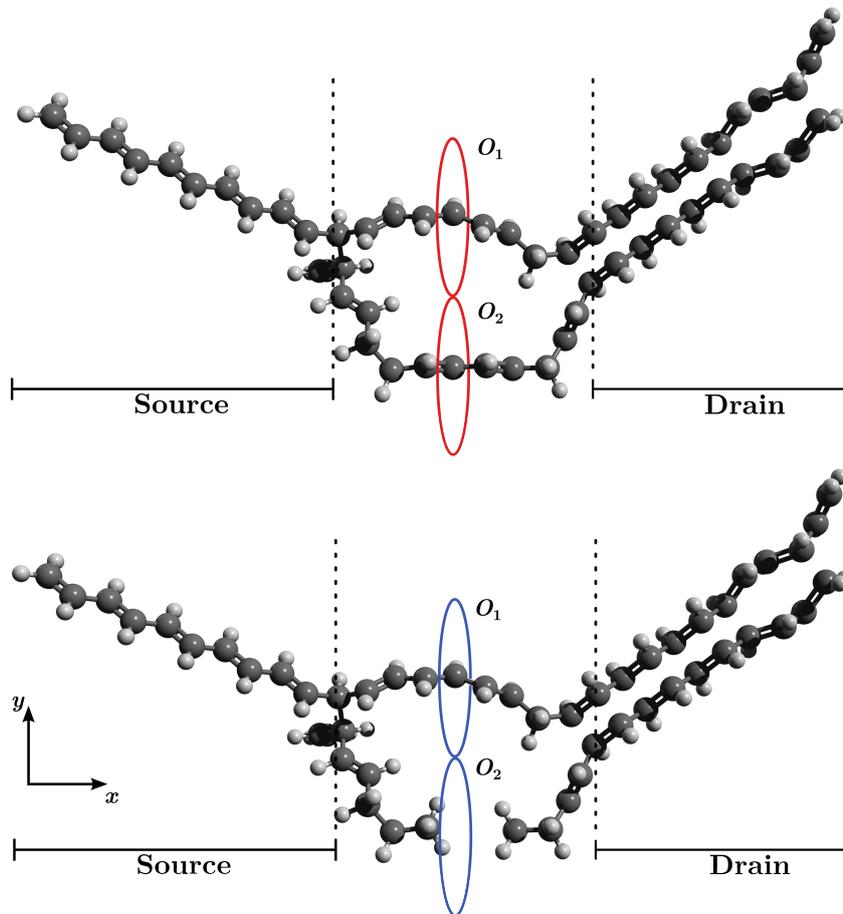
Betrachtet man nochmals die Anordnungen aus Abbildung 8.1, so wirken diese durchaus artifiziell. Derartige Strukturen wird es vermutlich in der Realität nicht geben. Aus diesem Grund wird ausgehend von System ① (siehe Abbildung 8.1) eine Geometrieoptimierung durchgeführt, um eine Anordnung zweier  $C_{30}H_{34}$ -Moleküle zu erhalten, wie sie eventuell auch in der Realität vorliegen könnte (weitere Details hierzu siehe Anhang A.8). Die optimierte Geometrie ist im oberen Teil von Abbildung 8.6 zu sehen. Unter dieser ist eine leicht modifizierte Geometrie abgebildet, welche zur Diskussion des Ladungstransportes benötigt wird. In dieser wurden im Vergleich zur oberen Struktur lediglich die beiden zentralen Kohlenstoffatome des unteren Armes entfernt, um dessen Leitfähigkeit deutlich zu reduzieren. Die obere Geometrie wird im Folgenden als Ringsystem im **geschlossenen** Zustand und die untere als Ringsystem im **offenen** Zustand bezeichnet. Die Farbkodierung **rot** und **blau** wird im Folgenden verwendet, um die Zuordnung der Stromstärke zum jeweiligen System zu erleichtern.

Wird an das geschlossene Ringsystem eine externe Spannung wie in den Rechnungen aus Kapitel 6 angelegt, so sollte der Ladungstransport sowohl entlang des oberen als auch des unteren Armes erfolgen. In einer analogen Rechnung für das offene Ringsystem sollte hingegen lediglich der obere Arm einen Beitrag liefern.

Berechnet man nun analog zu Kapitel 6 die Stromstärke  $I$  für unterschiedliche Spannungen  $U$ , so lassen sich die  $U$ - $I$ -Kennlinien aus Abbildung 8.7 erstellen. Bis zu einer Spannung von  $U = 0,4$  a. E. zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Systemen. Für größere Spannungen steigt die Stromstärke des geschlossenen Systems jedoch geringfügig schneller an, als die des offenen Systems. Dieser geringe Unterschied widerspricht auf den ersten Blick jeglicher Intuition, da innerhalb des geschlossenen Systems zwei Molekülketten, im offenen System jedoch nur eine am Ladungstransport teilnehmen sollte und sich daher ein merklicher Unterschied zwischen den beiden Systemen zeigen müsste. Jedoch erweckt der annähernd identische Verlauf der beiden Kennlinien<sup>e</sup> den Verdacht, dass die Ursache für den geringen Unterschied

<sup>d</sup>Die Rechnung zu Abbildung 8.5 enthält lediglich ein Molekül.

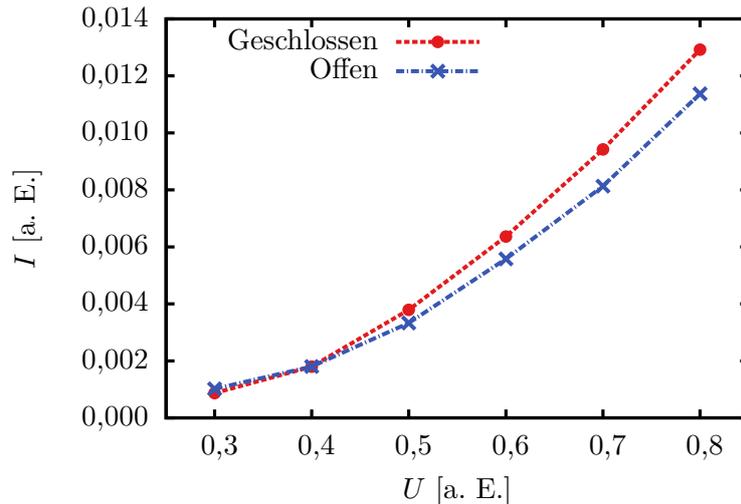
<sup>e</sup>Die relative Abweichung bei  $U = 0,6$  a. E. beträgt ca. 12 %.



**Abbildung 8.6:** Strukturen der beiden Systeme, welche zur Diskussion des Ladungstransportes in Ringsystemen verwendet werden. **Obere Abbildung:** Geometrie des geschlossenen Ringsystems und **untere Abbildung:** Geometrie des offenen Ringssystems. Die roten und blauen Ellipsen  $O_1$ ,  $O_2$  entsprechen den Flächen, welche zur Berechnung der Stromstärken verwendet werden (siehe hierzu Diskussion im Haupttext).

an folgender Stelle zu suchen ist: Es wäre nämlich möglich, dass der untere Arm des geschlossenen Systems einen deutlich geringeren Leitwert besitzt als der obere Arm und sich folglich kein merklicher Unterschied zwischen den beiden Systemen zeigt.

Um diese Vermutung verifizieren zu können, greife ich auf die Berechnung der Stromstärke mittels einer Oberflächenintegration der KS-Stromdichte zurück (siehe Gleichung (6.9)) und bestimme für beide Systeme die Stromstärke jeweils im oberen und unteren Arm. Hierzu wird die Integration in Gleichung (6.9) über die Flächen  $O_1$  und  $O_2$  aus Abbildung 8.6 ausgeführt. Abbildung 8.8 zeigt die entsprechenden Stromstärken bei einer Spannung von 0,6 a. E.. Betrachtet man fürs Erste die Stromstärke im oberen Arm, d. h. die obere Abbildung aus Figur 8.8, so zeigt sich, dass der Verlauf der Stromstärke im geschlossenen ( $\bar{I}_{O_1} \approx 0,00392$  a. E.) und offenen System ( $\bar{I}_{O_1} \approx 0,00428$  a. E.) annähernd identisch ist und somit die Struktur des unteren Armes keinen merklichen Einfluss auf den Ladungstransport im oberen Arm hat. Be-



**Abbildung 8.7:**  $U$ - $I$ -Kennlinien der beiden Ringsysteme. **Rote Kreise:** Geschlossenes System und **blaue Kreuze:** Offenes System.

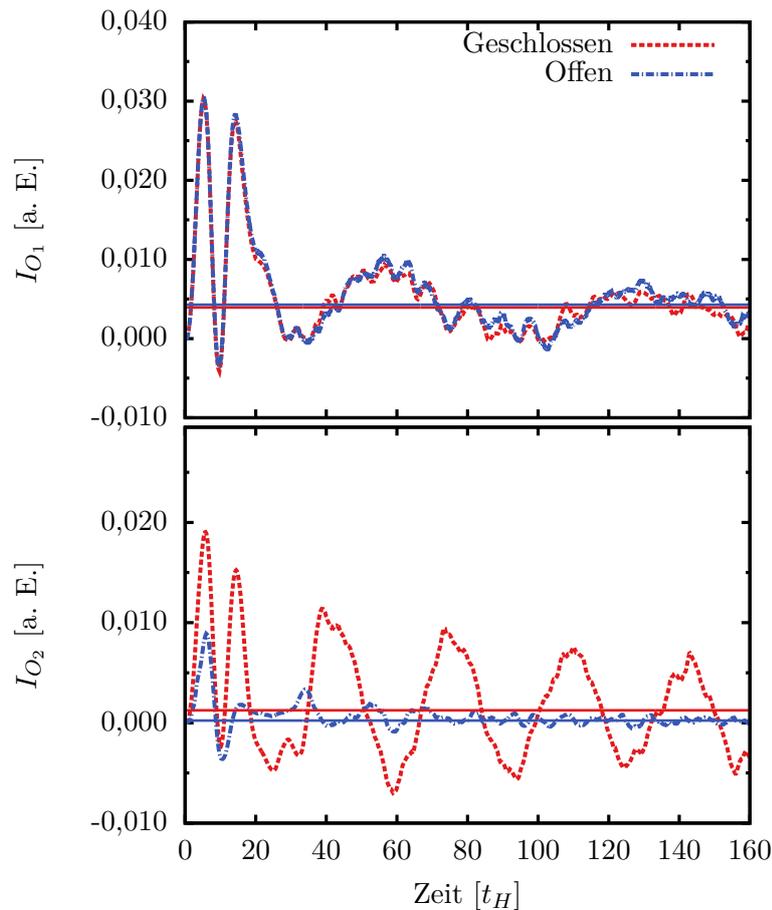
trachtet man die Stromstärke im unteren Arm, d. h. die untere Abbildung aus Figur 8.8, so zeigt die Stromstärke in beiden Fällen einen oszillatorischen Verlauf, wobei die Amplitude des geschlossenen Systems deutlich größer ist als die des offenen Systems. Dieser Unterschied in den Amplituden ist nicht weiter verwunderlich, da sich die Fläche  $O_2$  im offenen System in einem Raumbereich befindet, in welchem keine Atome vorhanden sind. Bestimmt man ferner den Mittelwert der Kurven, so liegt dieser für das geschlossene System bei  $\bar{I}_{O_2} \approx 0,00126$  a. E. und für das offene System bei  $\bar{I}_{O_2} \approx 0,00023$  a. E..

Vergleicht man nun die Stromstärken im oberen ( $\bar{I}_{O_1}$ ) und unteren Arm ( $\bar{I}_{O_2}$ ) des geschlossenen Systems, d. h. die beiden roten Kurven aus Abbildung 8.8, so zeigt sich, dass die Stromstärke im oberen Arm ca. drei Mal so groß ist wie die Stromstärke im unteren Arm. Folglich besitzt der obere Arm den dreifachen Leitwert des unteren, was die zuvor aufgestellte Hypothese bestätigt.

Insgesamt beträgt die Stromstärke in diesem System  $\bar{I} = \bar{I}_{O_1} + \bar{I}_{O_2} \approx 0,00518$  a. E.. Eine analoge Rechnung für das offene System liefert eine Gesamtstromstärke von  $\bar{I} = \bar{I}_{O_1} + \bar{I}_{O_2} \approx 0,00451$  a. E.. Die Differenz zwischen den beiden Systemen beträgt somit lediglich 0,00067 a. E., was zu einer relativen Abweichung von 13% führt, die sich mit der Abweichung aus Abbildung 8.7 deckt.

Der geringe Unterschied zwischen der  $U$ - $I$ -Kennlinie des geschlossenen und offenen Systems ist daher auf den unteren Arm zurückzuführen. Dieser besitzt auch im geschlossenen System einen deutlich geringeren Leitwert als der obere Arm. Ob der untere Arm geschlossen oder offen ist, hat daher keinen merklichen Einfluss auf den Ladungstransport im Ringsystem.

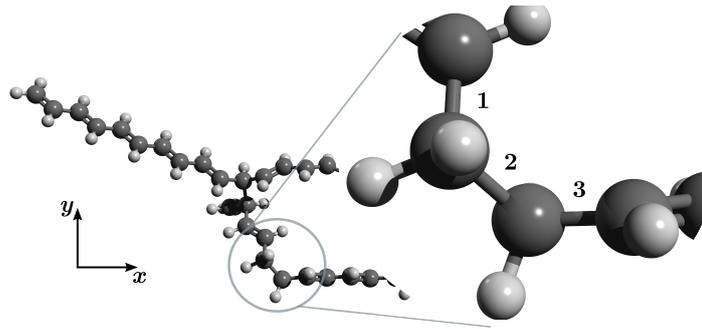
Diese Eigenschaft zeigt sich ebenso im Verlauf der Stromstärke. Betrachtet man nochmals die Stromstärke im oberen und unteren Arm des geschlossenen Systems aus Abbildung 8.8, d. h. die beiden roten Kurven, so besitzt der Verlauf im unteren Arm



**Abbildung 8.8:** Stromstärke gemäß Gleichung (6.9) in **oberer** Abbildung ausgewertet für die Fläche  $O_1$  und in **unterer** Abbildung für die Fläche  $O_2$  bei einer Spannung von 0,6 a. E.. Die **roten Strichlinien** beschreiben hierbei das geschlossene System und die **blauen Strich-Punktlinien** das offene System. Die blauen bzw. roten Volllinien entsprechen dem Mittelwert der jeweiligen Kurve.

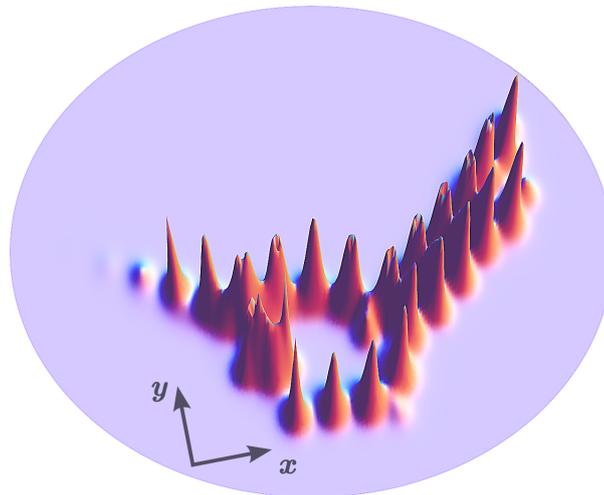
eine deutlich höhere Frequenz als der Verlauf im oberen Arm. Diese erhöhte Frequenz lässt sich z. B. durch Reflexionen der KS-Orbitale an Stufen im KS-Potential erklären, welche die reduzierte Leitfähigkeit des unteren Armes widerspiegeln.

Unabhängig von der Frequenz der Stromstärke lässt sich der geringe Leitwert des unteren Armes auch auf dessen Struktur zurückführen. Hierzu ist es hilfreich, seine genaue Geometrie in Abbildung 8.9 zu betrachten. Wie die Vergrößerung zeigt, ist die Konjugation nicht durch zwei, sondern durch drei aufeinanderfolgende Einfachbindungen unterbrochen. Die Rechnungen zu den Systemen aus Abbildung 8.1 zeigten bereits, dass zwei aufeinanderfolgende Einfachbindungen zu merklichen Ladungshäufungen im System führen und hierdurch den Leitwert reduzieren. Es ist daher nicht weiter verwunderlich, dass der untere Arm aufgrund der drei aufeinanderfolgenden Einfachbindungen kaum noch am Ladungstransport teilnimmt. Den Einfluss



**Abbildung 8.9:** Vergrößerung der Struktur des unteren Arms mit drei Einfachbindungen in Folge. An das Kohlenstoffatom vor der dritten Einfachbindung ist ein weiteres Wasserstoffatom gebunden, welches sich genau hinter dem Kohlenstoffatom befindet und daher nicht zu sehen ist.

einer Konjugationsunterbrechung auf den Leitwert eines Systems möchte ich an dieser Stelle nicht weiter diskutieren, sondern verweise auf Kapitel 8.3.



**Abbildung 8.10:** GZ-Dichteverteilung des geschlossenen Ringssystems aus Abbildung 8.6 in der  $x$ - $y$ -Ebene. Die Höhe der Peaks korrespondiert zu dem Wert der Dichte an der jeweiligen Stelle, d. h. je höher der Peak desto größer die Dichte.

Betrachtet man ferner die GZ-Dichteverteilung des geschlossenen Ringssystems in der  $x$ - $y$ -Ebene, wie sie in Abbildung 8.10 zu sehen ist, so zeigt sich die Dichte im unteren Arm in Form einzelner lokalisierter Peaks, während sie im oberen Arm über den gesamten Bereich verteilt ist. Dies erklärt ebenfalls die reduzierte Leitfähigkeit des Systems, da stark lokalisierte Zustände häufig aufgrund ausgeprägter Maxima im KS-Potential entstehen, welche durch Anlegen einer Spannung kaum überwunden werden können.

All diese Indizien (ortsaufgelöste Stromstärke, Struktur des unteren Armes und

Dichteverteilung im Grundzustand) sprechen dafür, dass der geringe Unterschied zwischen dem geschlossenen und offenen System auf den niedrigen Leitwert des unteren Armes zurückzuführen ist.

Unabhängig hiervon könnte sich der geringe Unterschied zwischen den  $U$ - $I$ -Kennlinie auch durch mögliche Interferenzeffekte innerhalb des Ringsystems erklären lassen, wie sie nach Vazquez *et al.* [75] beobachtet werden. Der Grundgedanke hierzu lässt sich relativ einfach beschreiben: Eine wesentliche Erkenntnis der Quantenmechanik manifestiert sich im sog. Welle-Teilchen-Dualismus, welcher besagt, dass quantenmechanische Objekte gleichzeitig die Eigenschaften von Wellen, wie auch von Teilchen besitzen können. Betrachtet man den oberen und unteren Arm des Ringsystems daher als Wellenleiter, so könnten sich im Prinzip die Wellenfunktionen, welche sich entlang der beiden Arme bewegen, am Beginn der Drain-Bereiche destruktiv überlagern. Die Resultate dieser Arbeit sprechen allerdings dafür, dass in den betrachteten Ringsystemen nicht Interferenzeffekte, sondern die reduzierte Leitfähigkeit des unteren Armes für den geringen Unterschied zwischen dem offenen und geschlossenem System verantwortlich ist. Um Interferenzeffekte analysieren und diskutieren zu können, müssten Systeme ähnlich zur Arbeit [75] verwendet werden.

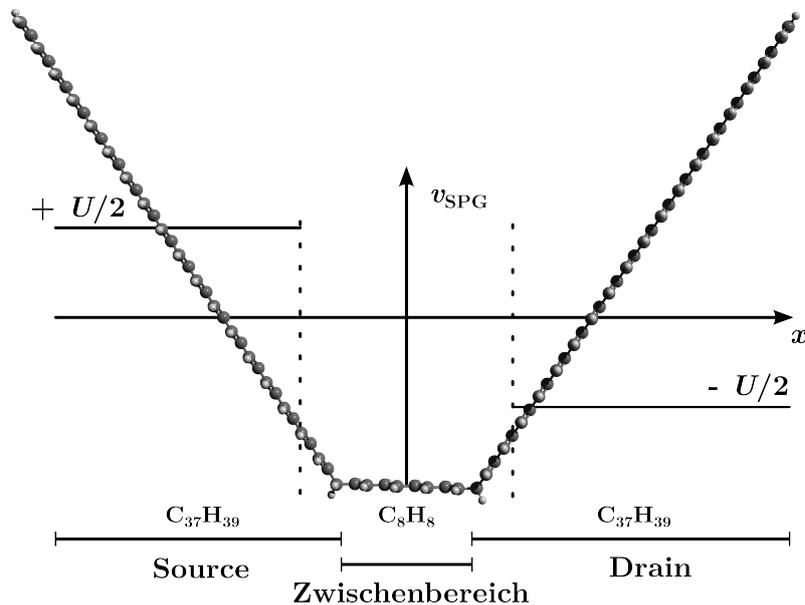
An dieser Stelle möchte ich die Diskussion des Ladungstransportes durch molekulare Systeme kurz unterbrechen und am Beispiel der eben geführten Diskussionen zur Parallelschaltung und Ringsystem auf die Vorteile der Echtzeit-Propagation gegenüber dem NEGF-Formalismus eingehen. Um die Vorteile zu erkennen, ist es hilfreich, sich bewusst zu machen, welche Informationen der letzten beiden Kapitel unter Verwendung des NEGF-Formalismus zugänglich sind. Blickt man auf Kapitel 5 zurück, so zeigt sich, dass in diesem Fall lediglich die Stromstärke im stationären Zustand berechnet werden kann. Für die Systeme aus Kapitel 8.1 bedeutet das: Die einzige Information wäre, dass die Stromstärke der Systeme nicht der doppelten Stromstärke einer einzelnen Kette entspricht und für das Ringsystem aus Abbildung 8.6, dass das geschlossene Ringsystem in etwa den gleichen Leitwert besitzt wie das offene System. Eine Interpretation der Ergebnisse auf Grundlage dieser Informationen ist jedoch kaum möglich. Man sollte sich an dieser Stelle bewusst sein, dass weder die zeitabhängige Dichte, wie sie in Abbildung 8.4 zur Diskussion des Ladungstransportes verwendet wird, noch die „orstaufgelöste“ Stromstärke aus Abbildung 8.8 zugänglich sind. Der Zugang zu diesen beiden Größen ermöglichte es aber erst, die Ursachen aufzuklären und somit die Ergebnisse zu interpretieren.

Sowohl in diesem Kapitel als auch in Kapitel 8.1 wurde jeweils der Einfluss einer Konjugationsunterbrechung als mögliche Erklärung für die beobachteten Effekte genannt, allerdings nicht hinreichend erörtert. Diesen Punkt möchte daher ich im folgenden Kapitel 8.3 diskutieren.

### 8.3 Einfluss einer Konjugationsunterbrechung auf den Leitwert

Zur Diskussion des Einflusses einer Konjugationsunterbrechung auf den Leitwert einer Kohlenstoffkette mit alternierender Doppel- und Einfachbindung verwende ich die beiden Systeme aus Abbildung 8.11 und 8.12. Betrachtet man fürs Erste die Geometrie aus Abbildung 8.11, so zeigt diese eine gewisse Ähnlichkeit zur bekannten Struktur

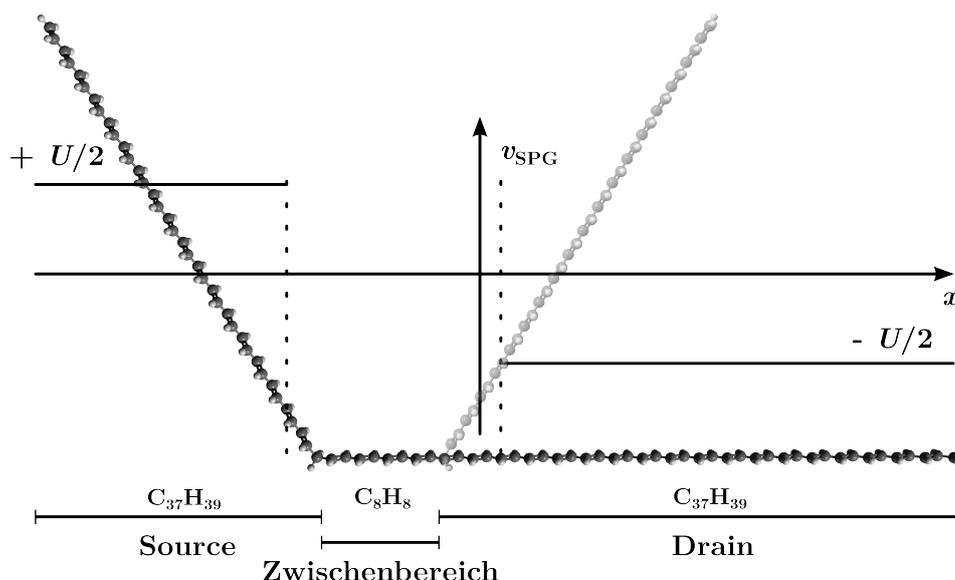
aus Abbildung 6.1, da ebenfalls an zwei Stellen die alternierende Konjugation unterbrochen ist, was zu den beiden charakteristischen Knicken im Molekül führt. Motiviert durch die Beobachtungen aus Kapitel 8.1, wurden jedoch drei wesentliche Veränderungen im Vergleich zu Abbildung 6.1 vorgenommen. *Erstens*, die Anzahl der Kohlenstoffa-



**Abbildung 8.11:** Struktur des  $C_{82}H_{86}$ -Moleküls mit **zwei** Konjugationsunterbrechungen. Die ersten 37 C-Atome definieren den Source-Bereich und die letzten 37 C-Atome den Drain-Bereich. Die 8 C-Atome zwischen Source- und Drain-Bereich befinden sich innerhalb des Zwischenbereiches. Diese Geometrie wird im Haupttext als Zwei-Knick-System bezeichnet.

tome im Zwischenbereich wurde von vier auf acht erhöht, um den Abstand der beiden Konjugationsunterbrechungen zu vergrößern und somit die Wechselwirkung zwischen den Ladungsanhäufungen an diesen Stellen zu reduzieren. *Zweitens*, um den Einfluss des Potentials  $v_{SPG}$  und den Einfluss der Konjugationsunterbrechungen voneinander trennen zu können, wurden die Stufen des Potentials in den Source- bzw. Drain-Bereich verschoben und befinden sich am vierten Kohlenstoffatom vor (Source) bzw. hinter (Drain) dem jeweiligen Knick. Die Berechnung der Größen  $N_S(t)$  und  $N_D(t)$  erfolgt aber weiterhin im gesamten Source- und Drain-Bereich, wie sie in Abbildung 8.11 eingezeichnet sind. Und *Drittens*, aufgrund der Vergrößerung des Zwischenbereiches und der neuen Wahl des Potentials  $v_{SPG}$ , vergeht mehr Zeit, bis das System seinen quasi-stationären Zustand erreicht. Das bedeutet, dass der Source- und Drain-Bereich mehr Ladung abgeben bzw. aufnehmen muss, bis der quasi-stationäre Zustand erreicht wird. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurde ebenfalls die Anzahl an Kohlenstoffatomen innerhalb des Source- und Drain-Bereiches erhöht. Die Geometrie des Systems wurde unter Verwendung des Programmes Turbomole [103, 104], sowie des Funktional B3-LYP [42–44] und des Basissatzes def2-TZVP [105, 106] optimiert und wird im Folgenden als Zwei-Knick-System bezeichnet.

Abbildung 8.12 zeigt im Wesentlichen die gleiche Geometrie mit dem einzigen Un-



**Abbildung 8.12:** Struktur des  $C_{82}H_{86}$ -Moleküls mit **einer** Konjugationsunterbrechung. Die ersten 37 C-Atome definieren den Source-Bereich und die letzten 37 C-Atome den Drain-Bereich. Die 8 C-Atome zwischen Source- und Drain-Bereich befinden sich innerhalb des Zwischenbereiches. Diese Geometrie wird im Haupttext als Ein-Knick-System bezeichnet. Transparent ist die Geometrie des 2-Knick-Systems eingezeichnet, um die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der beiden Systeme zu verdeutlichen.

terschied, dass die Konjugation an der Grenze zwischen Drain- und Zwischenbereich **nicht** unterbrochen ist und sich daher an dieser Stelle kein Knick ausbildet. Die Anzahl an Kohlenstoffatomen im Source-, Zwischen- und Drain-Bereich, sowie die Wahl des Potentials  $v_{SPG}$  stimmt hingegen mit der aus Abbildung 8.11 überein. Bis auf den fehlenden Knick am Beginn des Drain-Bereiches besteht somit kein Unterschied zwischen den beiden Systemen. Vergleicht man daher die Dynamik beider Systeme genau an dieser Stelle, so lässt sich der Einfluss einer Konjugationsunterbrechung auf die Dynamik analysieren. Die Geometrie aus Abbildung 8.12 wurde ebenfalls mittels Turbomole [103,104], sowie des Funktional B3-LYP [42–44] und des Basissatzes def2-TZVP [105,106] optimiert und wird im Folgenden als Ein-Knick-System bezeichnet.

Aufgrund der fehlenden Konjugationsunterbrechung, welche in allen bisherigen Systemen die Grenze zwischen Zwischen- und Drain-Bereich bildete, besitzt der rechte Teil des Ein-Knick-Systems einen sehr großen Leitwert. Hiermit verbunden erreicht pro Zeitschritt relativ viel Ladung den Drain-Bereich, was den absorbierenden Rand, wie er bisher verwendet wurde, überfordert. Unter Verwendung der Ränder mit Parametern ähnlich zu Kapitel 7 ist es mir nicht gelungen, die wahre Dynamik des Systems hinreichend lange wiederzugeben, um aussagekräftige Steigungen von  $N_{SD}(t)$  berechnen zu können. Um derart hochleitfähige Systeme ebenfalls in gewohnter Weise diskutieren zu können, muss vermutlich einerseits der Drain-Bereich nochmals deutlich vergrößert und andererseits die Effizienz des absorbierenden Randes erhöht werden.

Diese Beobachtung hat jedoch keinerlei Auswirkungen auf die Diskussionen in den vorherigen Kapiteln, da für diese Systeme der absorbierende Rand vollkommen ausreichend ist.

Die Diskussion im Folgenden wird daher auf eine andere Art und Weise geführt als in den Kapiteln zuvor. Die Grundidee besteht darin, für beide Systeme (Ein-Knick und Zwei-Knick) eine Propagationsrechnung mit angelegter Spannung durchzuführen, aber anschließend nicht die Steigung der Größe  $N_{SD}(t)$  im quasi-stationären Zustand zu vergleichen, sondern den zeitlichen Verlauf der Größe  $N_D(t) - N_D(t = 0)$ . Die Größe  $N_D(t) - N_D(t = 0)$  entspricht genau der Menge an Ladung, welche seit Beginn der Propagation aus dem Zwischenbereich kommend den Drain-Bereich erreicht hat und ihre Steigung der Stromstärke durch die Fläche, welche den Zwischen- vom Drain-Bereich trennt (siehe hierzu Kapitel 6.1 und insbesondere Gleichung 6.13). Man hätte alternativ auch die KS-Stromdichte über die entsprechende Fläche integrieren können. Jedoch ist dies einerseits deutlich aufwendiger, da die Gradienten aller KS-Orbitale berechnet werden müssen und andererseits weißt diese Größe erneut starke Oszillationen auf, welche die Analyse der Dynamik erschweren<sup>f</sup>. Um sicherzustellen, dass nicht mögliche Randeffekte den Verlauf dieser Größe dominieren, wurden der Source- und Drain-Bereich so weit vergrößert, dass eine weitere Vergrößerung derer keinen Einfluss auf die Kurve im betrachteten Zeitintervall zeigt.

Vergleicht man nun den Verlauf von  $N_D(t) - N_D(t = 0)$  für das Ein-Knick- und Zwei-Knick-System, so lässt sich hieraus direkt der Einfluss der Konjugationsunterbrechung auf den Leitwert bestimmen. Steigt z. B. in beiden Rechnungen die Größe  $N_D(t) - N_D(t = 0)$  in etwa gleich schnell an, so würde dies bedeuten, dass in beiden Systemen pro Zeitschritt die gleiche Menge an Ladung den Drain-Bereich erreicht, d. h., dass die Stromstärke in etwa gleich groß wäre. Da im Ein-Knick-System die Ladung ungehindert in den Drain-Bereich übergehen kann, sie aber im Zwei-Knick-System die Konjugationsunterbrechung überqueren muss, hätte die Unterbrechung folglich keinen Einfluss auf den Leitwert. Steigt hingegen die Kurve des Ein-Knick-Systems merklich schneller an, so wäre die Stromstärke und folglich auch der Leitwert des Ein-Knick-Systems deutlich größer.

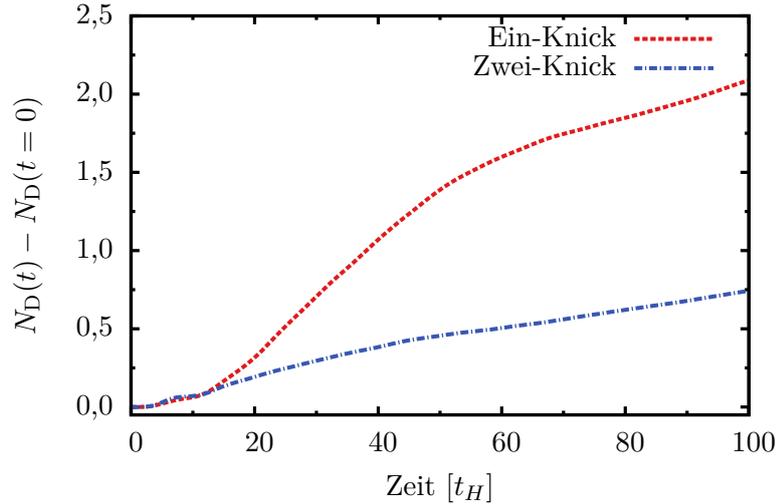
Im Vergleich zu den Rechnungen aus Kapitel 7 wird somit nicht die Stromstärke im quasi-stationären Zustand, sondern die zeitabhängige Stromstärke zur Diskussion des Leitwertes verwendet.

Abbildung 8.13 zeigt den entsprechenden Verlauf von  $N_D(t) - N_D(t = 0)$  für beide Systeme bei einer Spannung von 0,5 a. E.. Bis zum Zeitpunkt  $t \approx 10 t_H$  zeigt sich kein merklicher Unterschied zwischen den Kurven. Das bedeutet, beide Systeme besitzen in etwa den gleichen Leitwert. Dieses Verhalten verwundert auf den ersten Blick, da sich alle bisherigen Rechnungen dahingehend interpretieren lassen, dass eine Konjugationsunterbrechung einen deutlichen Einfluss auf den Leitwert hat.

Innerhalb dieses Zeitraumes befinden sich beide Systeme jedoch in einem Einschwingvorgang, welcher auf die Wahl des externen Potentials  $v_{SPG}$  zurückzuführen ist. Dieser Zeitraum gibt daher nicht die wahre Dynamik der Systeme wieder und kann folglich nicht zur Diskussion des Einflusses der Konjugationsunterbrechung auf den Leitwert verwendet werden.

Da die Stufe von  $v_{SPG}$  vier Kohlenstoffatome von der Grenze des Drain-Bereiches

<sup>f</sup>Der betrachtete Zeitraum ist zu kurz, um aussagekräftige Mittelwerte bestimmen zu können.



**Abbildung 8.13:** Zeitlicher Verlauf der Größe  $N_D(t) - N_D(t = 0)$  für  $U = 0,5$  a. E.. **Rote Strichlinie:** Ein-Knick-System und **blaue Strich-Punktlinie:** Zwei-Knick-System.

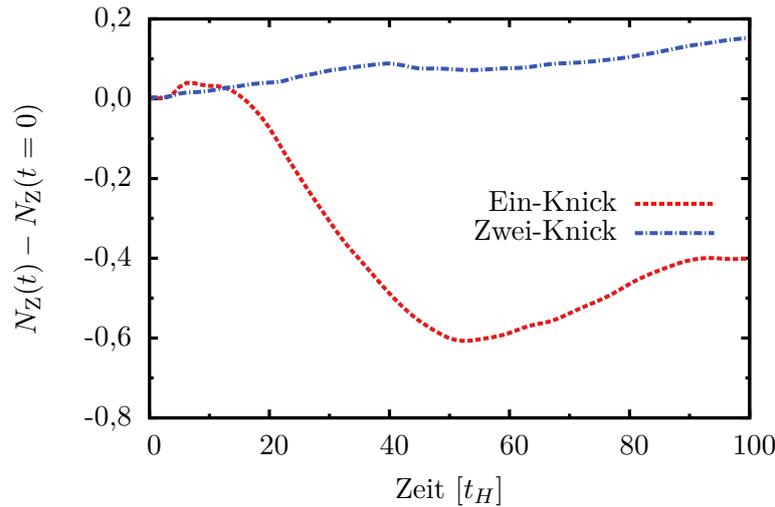
entfernt ist, muss sich die Dynamik erst von dieser Stelle bis zur Grenze ausbilden, um in der Größe  $N_D(t) - N_D(t = 0)$  beobachtet werden zu können. Man vergleiche hierzu Abbildung 8.4, in welcher deutlich zu erkennen ist, dass die anfängliche Dynamik auf die Bereiche in der Nähe der Stufen begrenzt ist und sich erst im Laufe der Zeit auf die angrenzenden Bereiche ausbreitet. Die eigentliche Dynamik, welche sich als Reaktion des Systems auf das Potential  $v_{SPG}$  ausbildet, ist in den Kurven somit erst zu einem späteren Zeitpunkt ( $t > 10 t_H$ ) zu sehen.

Ab diesem Zeitpunkt steigt die Größe  $N_D(t) - N_D(t = 0)$  im Ein-Knick-System deutlich schneller an als die entsprechende Größe im Zwei-Knick-System. Bis zum Zeitpunkt  $t = 50 t_H$  hat im Ein-Knick-System ungefähr das Dreifache an Ladung den Drain-Bereich erreicht wie im Zwei-Knick-System. Der Leitwert des Ein-Knick-Systems ist daher ebenfalls um das Dreifache größer. Auf Grundlage dieses Ergebnisses zeigt sich, dass die Konjugationsunterbrechung den Leitwert der Kohlenstoffkette merklich reduziert.

Ab  $t \approx 50 t_H$  nimmt die Steigung der Größe  $N_D(t) - N_D(t = 0)$  und somit die Stromstärke des Ein-Knick-Systems wieder ab, während die des Zwei-Knick-Systems im Wesentlichen konstant bleibt. Um dieses Verhalten erklären zu können, betrachte ich die Größe  $N_Z(t) - N_Z(t = 0)$ , mit

$$N_Z(t) = \int_{\text{Zwischenbereich}} n(\mathbf{r}, t) d^3r. \quad (8.3)$$

Diese Größe zeigt, wie sich die Menge an Ladung innerhalb des Zwischenbereiches seit Beginn der Propagation verändert hat. Wie Abbildung 8.14 zu entnehmen ist, nimmt im Ein-Knick-System die Menge an Ladung im Zwischenbereich deutlich ab und erreicht zum Zeitpunkt  $t \approx 50 t_H$  ihren minimalen Wert, während sie im Zwei-Knick-System sehr langsam ansteigt. Da folglich innerhalb des Zwischenbereiches des



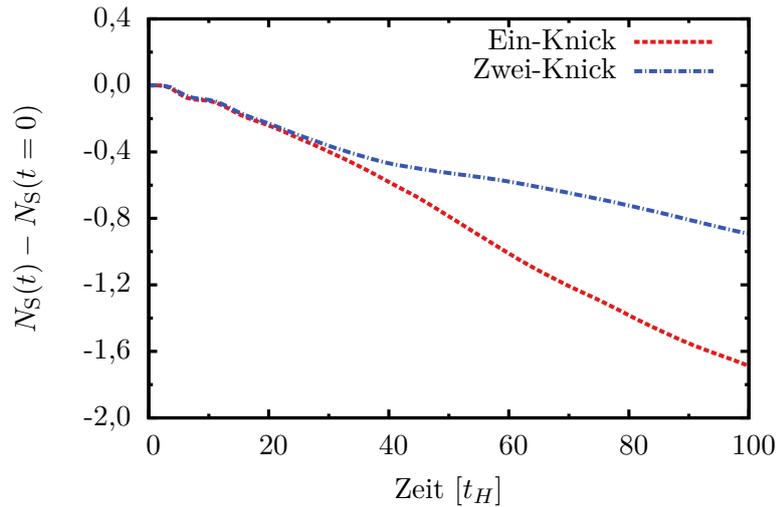
**Abbildung 8.14:** Zeitlicher Verlauf der Größe  $N_Z(t) - N_Z(t=0)$  für  $U = 0,5$  a. E.. **Rote Strichlinie:** Ein-Knick-System und **blaue Strich-Punktlinie:** Zwei-Knick-System.

Ein-Knick-Systems keine Ladung<sup>g</sup> vorhanden ist, welche am Ladungstransport teilnehmen kann, reduziert sich die Stromstärke an der Grenze zum Drain-Bereich.

Dieses Verhalten lässt sich auf die Kopplung des Zwischenbereiches an den Source- und Drain-Bereich zurückführen. Da im Ein-Knick-System die Ladung, welche aus dem Source-Bereich kommt, zuerst die Konjugationsunterbrechung überwinden muss, aber anschließend ungehindert in den Drain-Bereich übergehen kann, erreicht deutlich weniger Ladung den Zwischenbereich, als ihn verlässt. Folglich nimmt die Anzahl an Ladungsträgern im Zwischenbereich ab. Im Zwei-Knick-System sind jedoch die Verbindungen Source-Zwischenbereich und Zwischenbereich-Drain näherungsweise identisch, weshalb sich dieser Effekt nicht zeigt. Diese Beobachtung bestätigt somit erneut, dass eine Konjugationsunterbrechung den Leitwert des Systems merklich reduziert.

Das eben beschriebene Verhalten lässt sich detailliert in der Größe  $N_S(t) - N_S(t=0)$  nachvollziehen. Der Betrag dieser Größe entspricht der Menge an Ladung, welche seit Beginn der Propagation den Source-Bereich verlassen und den Zwischenbereich erreicht hat. Wie Abbildung 8.15 zeigt, ist im Falle des Ein-Knick-Systems der Betrag von  $N_S(t) - N_S(t=0)$  zum Zeitpunkt  $t = 50 t_H$  kleiner ( $\approx 0,8$ ), als der entsprechende Wert von  $N_D(t) - N_D(t=0)$  ( $\approx 1,4$ ). Es hat somit weniger Ladung den Zwischenbereich erreicht, als ihn verlassen hat, weshalb die Ladung innerhalb des Zwischenbereiches abgenommen hat. Die Differenz der beiden Werte ( $\approx 0,6$ ) deckt sich exakt mit dem Wert von  $N_Z(t) - N_Z(t=0)$ . Im Falle des Zwei-Knick-Systems sind die Werte von  $N_S(t) - N_S(t=0)$  und  $N_D(t) - N_D(t=0)$  zum diesem Zeitpunkt hingegen näherungsweise gleich, das bedeutet, im Zwei-Knick-System erreicht in etwa

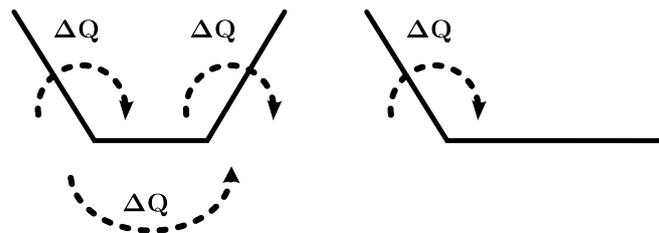
<sup>g</sup>Es ist innerhalb des Zwischenbereiches noch Ladung vorhanden, jedoch ist diese an die Atome gebunden und steht somit nicht zum Ladungstransport zur Verfügung.



**Abbildung 8.15:** Zeitlicher Verlauf der Größe  $N_S(t) - N_S(t = 0)$  für  $U = 0,5$  a. E.. **Rote Strichlinie:** Ein-Knick-System und **blaue Strich-Punktlinie:** Zwei-Knick-System.

die gleiche Menge an Ladung den Zwischenbereich, wie ihn verlässt.

Um den Gesamtleitwert des Ein-Knick- und Zwei-Knick-Systems vergleichen zu können, muss daher die Dynamik an der Grenze zwischen Source- und Zwischenbereich betrachtet werden, da diese offensichtlich der limitierende Faktor im Ein-Knick-System ist bzw. die Stelle darstellt, welche den Leitwert des Systems bestimmt. Es wäre nämlich möglich, dass sich die Konjugationsunterbrechungen in beiden Systemen ähnlich verhalten und somit kein Unterschied zwischen den beiden Systemen besteht. Der Grundgedanke dieser Überlegung ist in Abbildung 8.16 zu sehen. Würde



**Abbildung 8.16:** Skizze des Zwei-Knick- und Ein-Knick-Systems mit  $\Delta Q$  als der Menge an Ladung, welche pro Zeitschritt eine Konjugationsunterbrechung überwinden kann.

man davon ausgehen, dass allgemein pro Zeitschritt die Menge  $\Delta Q$  an Ladung eine Konjugationsunterbrechung<sup>h</sup> überqueren kann, so würde im Zwei-Knick-System

<sup>h</sup>Es soll für die folgende Überlegung keine Rolle spielen, ob diese im Ein-Knick oder Zwei-Knick-System liegt.

pro Zeitschritt die Menge  $\Delta Q$  den Source-Bereich verlassen und in den Zwischenbereich übergehen. Im gleichen Zeitschritt verlässt aber auch die Menge  $\Delta Q$  den Zwischenbereich und erreicht den Drain-Bereich. Insgesamt ist somit die Menge  $\Delta Q$  vom Source- in den Drain-Bereich übergegangen. Betrachtet man nochmals die blaue Kurve in Abbildung 8.14, so scheint diese Annahme nicht vollkommen abwegig zu sein, da die Größe  $N_Z(t) - N_Z(t = 0)$  sehr langsam ansteigt und somit beide Konjugationsunterbrechungen in etwa die gleiche Menge an Ladung überquert. Gemäß der Annahme geht im Ein-Knick-System ebenfalls in einem Zeitschritt die Menge  $\Delta Q$  an Ladung vom Source- in den Zwischenbereich über und erreicht aufgrund des hohen Leitwertes des restlichen Moleküls den Drain-Bereich quasi instantan. Insgesamt ist somit ebenfalls die Menge  $\Delta Q$  vom Source- in den Drain-Bereich übergegangen. Unter der Annahme, dass jede Konjugationsunterbrechung unabhängig von der Umgebung ein ähnliches Verhalten zeigt, bestünde somit kein Unterschied zwischen den beiden Systemen.

Um diese Hypothese zu überprüfen, betrachte ich erneut Abbildung 8.15, da sie die Dynamik an der relevanten Stelle widerspiegelt. Wie die Abbildung zeigt, ist die Annahme nicht erfüllt. Zwar besteht bis zum Zeitpunkt  $t \approx 20 t_H$  kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Ein-Knick- und Zwei-Knick-System, jedoch nimmt anschließend der Betrag der Steigung im Ein-Knick-System und somit die Stromstärke zu, während sie im Zwei-Knick-System abnimmt. Das bedeutet: Die Menge  $\Delta Q$ , welche die Konjugationsunterbrechung im Ein-Knick-System überquert, ist größer als die entsprechende Menge des Zwei-Knick-Systems. Folglich ist ebenso der Leitwert der Konjugationsunterbrechung im Ein-Knick-System größer als der der entsprechenden Unterbrechung im Zwei-Knick-System.

Die Ursache hierfür ist erneut auf das unterschiedliche Verhalten der Zwischenbereiche zurückzuführen (siehe Abbildung 8.14). Während die Menge an Ladung innerhalb des Zwischenbereiches im Ein-Knick-System deutlich abnimmt, steigt sie im Zwei-Knick-System sehr langsam an. Der Zwischenbereich im Ein-Knick-System lädt sich folglich partiell positiv auf und zieht die negative Ladung innerhalb des Source-Bereiches an, was die Stromstärke erhöht. Im Zwei-Knick-System bildet sich, wenn überhaupt, eine schwache repulsive Wechselwirkung aus, weshalb sich dieser Effekt nicht zeigt.

Kehrt man nun zur Frage nach dem Gesamtleitwert der Systeme im stationären Zustand zurück, so interpretiere ich das gerade beschriebene Verhalten dahingehend, dass er im Falle des Ein-Knick-Systems größer ist, als im Zwei-Knick-System. Zur Abschätzung der Leitwerte verwende ich die Stromstärke an der Grenze zwischen Source- und Zwischenbereich, d. h. die Beträge der Steigungen der beiden Kurven in Abbildung 8.15 innerhalb des Zeitintervalls  $[20 t_H, 100 t_H]$ . Im Ein-Knick-System beträgt die Stromstärke in etwa 0,019 a. E., während sie im Zwei-Knick-System mit 0,0073 a. E. deutlich kleiner ist. Ein Vergleich der beiden Größen zeigt, dass das Ein-Knick-System in etwa den 2,6-fachen Leitwert des Zwei-Knick-Systems besitzt.

Welche Informationen über den Einfluss einer Konjugationsunterbrechung auf den Leitwert lassen sich nun aus diesen Rechnungen gewinnen? *Erstens*, wie Abbildung 8.13 zeigt, reduziert eine Konjugationsunterbrechung merklich den Leitwert des Systems. Und *zweitens*, der Einfluss einer Konjugationsunterbrechung auf den Leitwert ist nicht unabhängig vom restlichen System, sondern wird ebenso durch weitere Eigenschaften des Moleküls bestimmt. Der erste Punkt deckt sich hierbei mit der Be-

obachtung aus Kapitel 8.1, dass eine Konjugationsunterbrechung zu einer Anhäufung und somit zu einem Abbremsen von Ladung führt. Ebenso wird hierdurch erneut die Erklärung für das Verhalten des Systems aus Kapitel 8.2 untermauert. Der untere Arm des Ringsystems besitzt aufgrund drei aufeinanderfolgender Einfachbindungen einen deutlich geringeren Leitwert als der obere und trägt somit kaum zum Ladungstransport bei.

An dieser Stelle möchte ich die Diskussion des Ladungstransportes durch unterschiedliche molekulare Systeme beenden und im folgenden Kapitel eine Zusammenfassung sowie einen Ausblick dieser Thematik geben.

## 9 Zusammenfassung & Ausblick

Lässt man Kapitel 6 und 7 nochmals Revue passieren, so wurde eine Methode entwickelt, welche eine effiziente Beschreibung des Ladungstransportes auf Grundlage der TD-DFT ermöglicht. Der absorbierende (Kapitel 7.1) und anti-absorbierende Rand (Kapitel 7.2) stellen hierbei die wesentlichen Neuerungen gegenüber dem Verfahren aus [36,90,91] dar. Unter Verwendung der beiden Ränder wurden die artifiziellen Effekte (Polarisation des Systems, quantenmechanische Reflexion), welche sich als Folge des endlichen Systems ausbilden, deutlich reduziert. Durch diesen Schritt konnte zum einen die Interpretation des quasi-stationären Zustandes als aussagekräftiger Zustand gerechtfertigt und zum anderen die Effizienz der Echtzeit-Propagation merklich gesteigert werden. Beide Ränder wurden dahingehend konstruiert, die Struktur und Dynamik der einzelnen Orbitale nur geringfügig zu verändern, um somit die natürliche Dynamik des Systems zu bewahren. Durch den Vergleich mit Arbeit [36] wurde dieser Ansatz verifiziert.

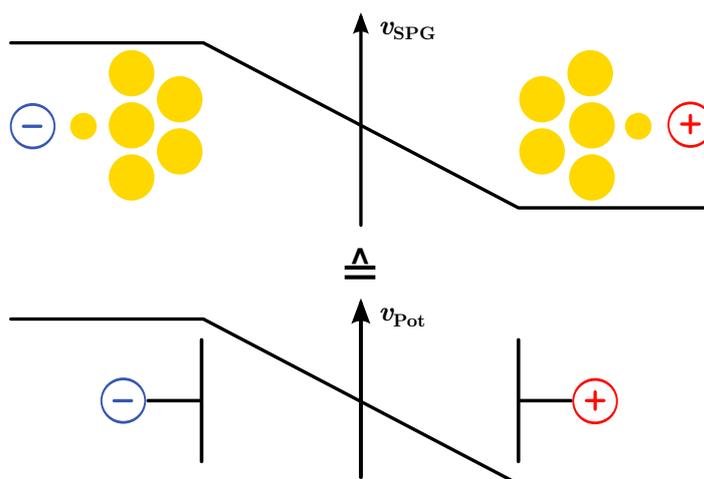
Das Verfahren der Echtzeit-Propagation zeichnet sich gegenüber anderen Verfahren dadurch aus, dass zum einen keine Annahme über die Struktur der Wellenfunktionen in den Kontakten gemacht [80] und zum anderen die Interpretation unbesetzter KS-Zustände [85] vermieden wird. Die Dynamik des Systems entwickelt sich vielmehr in ganz natürlicher Weise als Reaktion auf das Potential  $v_{\text{SPG}}$ . Da innerhalb des Verfahrens die transversale Komponente der wahren Stromdichte als Funktion der Zeit und des Ortes berechnet werden kann, sind ebenso nicht-stationäre Phänomene und verzweigte Systeme zugänglich. Neben der Stromdichte kann ebenfalls die zeitabhängige Dichte zur Analyse möglicher Vorgänge verwendet werden.

Kapitel 8 stellte die Vorteile der Echtzeit-Propagation am Beispiel unterschiedlicher Systeme dar. In Kapitel 8.1 wurde hierzu der Ladungstransport in parallelgeschalteten Systemen analysiert. Aufgrund der Wechselwirkung benachbarter Ketten zeigten die Systeme nicht das Verhalten, welches man von klassischen ohmschen Widerständen erwartet. Kapitel 8.2 beschäftigte sich mit dem Ladungstransport innerhalb eines Ringsystems. Durch die Berechnung der Stromstärke im oberen und unteren Arm des Systems wurde gezeigt, dass der untere Arm einen deutlich niedrigeren Leitwert besitzt als der obere und daher einen geringen Einfluss auf die Dynamik im System hat. In Kapitel 8.3 wurden schlussendlich die Folgen einer Konjugationsunterbrechung auf den Leitwert einer Molekülkette diskutiert. Aufgrund der Konjugationsunterberechnung reduziert sich hierbei der Leitwert der Kette merklich.

Da die Methode der Ränder nicht auf Kohlenstoffketten beschränkt ist, ergibt sich eine ganze Fülle weiterer Systeme, welche mit diesem Verfahren analysiert werden können. So ließe sich z. B. der Ladungstransport innerhalb des bekannten Gold-Schwefel-Benzol-Systems aus [82,91,96] untersuchen. Ferner könnte man unter Verwendung der Ränder mögliche Interferenzeffekte im System aus [75] diskutieren oder das Verhalten molekularer Dioden [2,107] analysieren. Da zudem innerhalb der Echtzeit-Propagation die explizite Zeitabhängigkeit des Systems berechnet wird, ließe sich z. B. zu Be-

ginn der Rechnung ein Laser zuschalten und somit die experimentelle *time-of-flight*-Methode [108] zur Bestimmung der Mobilität simulieren. Das Verfahren der Echtzeit-Propagation könnte somit nützliche Informationen bei der Entwicklung neuartiger Materialien liefern und folglich den Wechsel der momentan verwendeten Elektronik hin zur einer molekularen Elektronik unterstützen.

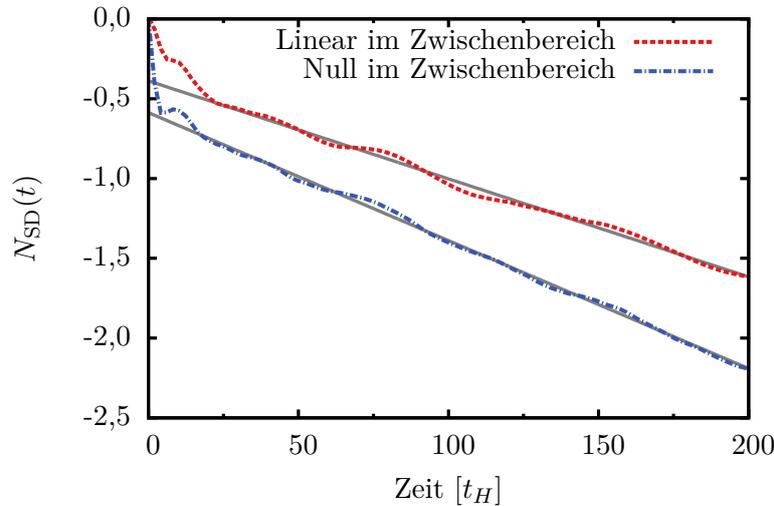
An dieser Stelle möchte ich einen Schritt zurückgehen und nochmals die Wahl des Potentials  $v_{\text{SPG}}$  diskutieren. Bisher war der Verlauf des Potentials durch die Arbeit [36] vorgegeben. Ebenso wird in der Literatur [80, 89–91] stets dieser Verlauf verwendet. Wie die Rechnungen in Kapitel 8.1 gezeigt haben, besteht jedoch ein gewisser Zweifel an dieser Wahl. Unabhängig hiervon halte ich den Verlauf des externen Potentials aus folgendem Grund für unpassend: Betrachtet man die experimentellen Anordnun-



**Abbildung 9.1:** Verlauf der Spannung zwischen zwei metallischen Kontakten, welche unter Spannung gesetzt sind. Die beiden Kontakte können auch als Kondensator aufgefasst werden.

gen [109–111], welche zur Bestimmung des Leitwertes einzelner Moleküle verwendet werden, so befindet sich das zu untersuchende Molekül in all diesen Anordnungen zwischen zwei metallischen Kontakten. Die Leitwerte der Kontakte sollen hierbei deutlich größer sein als der Leitwert des Moleküls. Der Verlauf der Spannung für zwei derartige Kontakte ohne Anwesenheit des Moleküls ist in Abbildung 9.1 zu sehen. Aufgrund des geringen Widerstandes der Kontakte ist die Spannung innerhalb dieser näherungsweise konstant und verläuft zwischen beiden linear. Die beiden Kontakte entsprechen daher einem Kondensator [93], welcher mit einer Spannungsquelle verbunden ist. Wird nun das zu untersuchende Molekül zwischen die beiden Kontakte gebracht, so weicht die Spannung vom linearen Verlauf ab, da sich innerhalb des Moleküls positive und negative Ladungen gegeneinander verschieben und sich somit ein zusätzliches Potential ausbildet. Diese Reaktion des Moleküls auf des Feld des Kondensators sollte innerhalb des KS-Formalismus jedoch durch das Hartree- und xc-Potential beschrieben werden, das bedeutet, die Korrektur des linearen Verlaufs im Zwischenbereich sollte sich aus der Rechnung ergeben. Folglich müsste das Potential, welches an das System angelegt wird, dem Potential aus Abbildung 9.1 entsprechen. Im Vergleich zu den Rechnungen

aus Kapitel 7 würde das Potential  $v_{\text{SPG}}$  somit im Zwischenbereich nicht verschwinden, sondern linear abfallen.



**Abbildung 9.2:** Einfluss des externen Potentials auf die Größe  $N_{\text{SD}}(t)$  des  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls für  $U = 0,5$  a. E.. **Rote Strichlinie:**  $v_{\text{SPG}}$  gemäß Abbildung 6.1 und **blaue Strich-Punktlinie:**  $v_{\text{SPG}}$  gemäß Abbildung 9.1.

Berechnet man die Größe  $N_{\text{SD}}(t)$  analog zu Kapitel 7 mit der einzigen Änderung, dass  $v_{\text{SPG}}$  innerhalb des Zwischenbereiches linear verläuft, so zeigt sich der Verlauf aus Abbildung 9.2. Zu Vergleichszwecken wurden ebenso der Verlauf der Größe  $N_{\text{SD}}(t)$  mit  $v_{\text{SPG}}$  gemäß Abbildung 6.1 eingezeichnet. Betrachtet man lediglich die Steigungen der Kurven im quasi-stationären Bereich, so unterscheiden sich diese um 25 %. Der Unterschied ist gewiss kleiner als die üblichen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment und erklärt daher nicht diese Diskrepanz. Jedoch bin ich der Meinung, dass die Abweichung durchaus in einer Größenordnung liegt, welche es nahelegt, den in der Literatur verwendeten Verlauf von  $v_{\text{SPG}}$  nochmals zu überdenken.

Die Wahl des externen Potentials hat jedoch keinerlei Auswirkung auf die Diskussion aus Kapitel 6.2. Auch unter Verwendung des modifizierten externen Potentials werden der absorbierende und anti-absorbierende Rand benötigt. Deren Grundidee und Konstruktion ist vollkommen unabhängig vom Verlauf des externen Potentials im Zwischenbereich, d. h., das Konzept der Ränder ließe sich ohne weiteres auf diesen Verlauf übertragen, wie Abbildung (9.2) zeigt.

Unabhängig hiervon vermute ich, dass die Echtzeit-Propagation zukünftig eine größere Rolle bei der Beschreibung des Ladungstransportes spielen wird, da sie eine Vielzahl an Informationen liefert, welche unter Verwendung anderer Verfahren nicht zugänglich sind. Die beiden Ränder steigern hierbei deutlich die Effizienz des Verfahrens und ermöglichen somit auch die Analyse ausgedehnter, d. h. praxisrelevanter Systeme.

Bei Vergleichen mit experimentellen Daten sollte jedoch eine Eigenschaft des Verfahrens beachtet werden: Zur Berechnung der Dynamik wird stets eine Näherung an

---

das Austausch-Korrelationsfunktional verwendet. Da geeignete xc-Näherungen momentan mit einem enormen Rechenaufwand einhergehen, ist die Entwicklung entsprechender Näherungen ebenso von Bedeutung wie die Entwicklung von Verfahren zur Beschreibung des Ladungstransports. Diesen Bereich der Ladungstransport-Problematik möchte ich mit dem folgenden Teil III abdecken.

## **Teil III**

# **Common-Energy-Denominator- Näherung**



## 10 Einleitung

Während unterschiedliche lokale und semi-lokale Austausch-Korrelationsfunktionale vermutlich recht ähnliche Ergebnisse bei der Beschreibung des Ladungstransportes liefern werden wie LDA, möchte ich an dieser Stelle auf eine gänzlich andere Klasse an Näherungen zu sprechen kommen, den sog. orbitalabhängigen Funktionalen. Für die folgende Diskussion beschränke ich mich hierbei auf den exakten Austausch (EXX) (2.27) und die selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung (10.2).

Zur Berechnung des xc-Potentials von EXX müssen im günstigsten Fall einer spinpolarisierten Rechnung  $\tilde{N}(\tilde{N} + 1)/2$  Integrale der Art

$$\int \frac{\varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_j^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (10.1)$$

bestimmt werden, wobei  $\tilde{N}$  der halben Anzahl an Elektronen entspricht. Da deren Berechnung sehr aufwendig ist, kann EXX nicht für Systeme mit einer großen Anzahl an Elektronen und daher nicht für die Systeme aus Teil II verwendet werden. Zur Verdeutlichung des Rechenaufwandes soll die folgende Abschätzung dienen. Das System aus Abbildung 6.1 besteht aus 77 besetzten KS-Orbitalen. Die einmalige Berechnung des Hartree-Potentials benötigt in PARSEC für den Grundzustand ca. 15 s<sup>a</sup>. Da die Berechnung der Integrale (10.1) durch das Lösen einer Poisson-Gleichung erfolgt, vergehen somit  $77(77+1)/2 \cdot 1/240$  h  $\approx 12,5$  h bis alle Integrale berechnet werden. In zeitabhängigen Rechnungen muss diese Berechnung zu jedem Zeitschritt erfolgen. Für die Kurve aus Abbildung 6.4, welche aus ca. 19000 Propagationsschritten besteht, würden somit alleine ca. 27 Jahre vergehen, bis alle Integrale berechnet wären. Zusätzlich müssen noch die zeitabhängigen KS-Gleichungen gelöst werden, weshalb diese xc-Näherung offensichtlich weit entfernt von jeglicher Anwendung ist.

Da Hybrid-Funktionale zu einem bestimmten Anteil aus exaktem Austausch bestehen (siehe Gleichung (2.29)) und somit ebenfalls die Integrale (10.1) berechnet werden müssten, möchte auf diese nicht weiter eingehen.

Eine mögliche Alternative zum exakten Austausch bildet die selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung (SIC-LDA) [32, 40]:

$$E_{xc}^{\text{SIC-LDA}}[\{\varphi_{\sigma,i}\}] = E_{xc}^{\text{LDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \left\{ E_H[|\varphi_{\sigma,i}|^2] + E_{xc}^{\text{LDA}}[|\varphi_{\sigma,i}|^2, 0] \right\} \quad (10.2)$$

Da in diesem Fall lediglich  $\tilde{N}$  Integrale der Art von Ausdruck (10.1) bestimmt werden müssen, ist der Aufwand zur Berechnung des Potentials deutlich geringer. Eine ähnliche Abschätzung wie zuvor liefert eine Dauer von 0,7 Jahren. Zwar wirkt diese Zahl auf den ersten Blick ebenfalls enorm groß, jedoch haben erste Rechnungen unter Verwendung eines neuen Programms [57] gezeigt, dass sich durch die Wahl eines anderen

<sup>a</sup>Die Rechnung wurde auf dem Cluster btrzx3 unter Verwendung von zwei Knoten mit jeweils 12 Prozessoren durchgeführt.

Propagators der Zeitschritt etwa um einen Faktor von 10 vergrößern lässt und somit lediglich 1900 Propagationsschritte durchgeführt werden müssten. Die Rechnung wäre daher mit 25 Tage in einer handhabbaren Größenordnung. Berücksichtigt man diesen Faktor ebenfalls bei der Abschätzung von EXX, so würde sich immer noch eine Dauer von 2,7 Jahren ergeben.

Die Selbstwechselwirkung sowie ihre Korrektur lassen sich recht anschaulich erläutern. Betrachtet man z. B. ein einzelnes Wasserstoffatom, so beträgt dessen Hartree-Energie:

$$E_H = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n_H(\mathbf{r})n_H(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (10.3)$$

mit  $n_H = |\varphi_1|^2$  als Dichte des Wasserstoffatoms. Da es sich beim Wasserstoffatom um ein Ein-Elektronen-System handelt, beschreibt die Hartree-Energie in diesem Fall die Wechselwirkung des Elektrons mit sich selbst. Diese artifizielle Selbstwechselwirkungsenergie wird zwar durch die exakte Austausch-Korrelationsenergie kompensiert, jedoch ist dies bei gängigen Funktionalen wie z. B. der LDA nicht der Fall, d. h.,

$$E_H[n_H] + E_{xc}^{LDA}[n_H, 0] \neq 0. \quad (10.4)$$

Als Folge dessen wird die Gesamtenergie des Wasserstoffatoms und entsprechend auch die Energie von Systemen mit einer größeren Anzahl an Elektronen verfälscht.

Um dieses Problem zu beheben, schlugen Perdew und Zunger in ihrer Arbeit [40] von 1981 eine sog. Selbstwechselwirkungskorrektur (engl. **self interaction correction**, SIC) vor. Die Grundidee dieser Korrektur besteht darin, die KS-Teilchen des Systems, beschrieben durch die KS-Orbitale  $\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r})$ , und die Orbitaldichten

$$n_{\sigma,i}(\mathbf{r}) = |\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r})|^2, \quad (10.5)$$

mit den Elektronen des Systems zu identifizieren und die Selbstwechselwirkungsenergie eines jeden Elektrons gemäß

$$E_{xc}^{SIC-LDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = E_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] - \underbrace{\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} (E_H[n_{\sigma,i}] + E_{xc}^{LDA}[n_{\sigma,i}, 0])}_{\text{Selbstwechselwirkungskorrektur}} \quad (10.6)$$

von der LDA-Austausch-Korrelationsenergie zu subtrahieren.

Die Grundidee der Selbstwechselwirkungskorrektur ist durchaus kritisch zu sehen, da den einzelnen KS-Orbitalen eine Bedeutung zugewiesen wird, die nicht exakt begründet werden kann. Wie jedoch Arbeit [32] zeigt, werden durch diesen Schritt wesentliche Defizite der lokalen Dichtenäherung behoben und somit die Selbstwechselwirkungskorrektur empirisch verifiziert.

Aufgrund der Selbstwechselwirkungskorrektur wird das rein dichteabhängige Funktional der lokalen Dichtenäherung zu einem orbitalabhängigen Funktional. Die Berechnung des lokalen Austausch-Korrelationspotentials erfolgt daher durch das Lösen der sog. OEP-Gleichung [39, 41].

Da das Lösen dieser Gleichung in zeitunabhängigen Rechnungen sehr aufwendig und für den zeitabhängigen Fall bislang überhaupt nicht möglich ist, werden unterschiedliche Näherungen an die OEP-Gleichung verwendet. Die bekannteste und

am häufigsten verwendete Näherung ist hierbei die sog. KLI-Näherung [112], welche es zudem ermöglicht, orbitalabhängige Funktionale näherungsweise für zeitabhängige Rechnungen zu verwenden [113, 114].

Im Folgenden ist daher immer von zwei Näherungen die Rede. Die eine Näherung entspricht der Näherung an die OEP-Gleichung, d. h. an die Funktionalableitung und die zweite, der Näherung an das Austausch-Korrelationsfunktional. Um das verwendete Verfahren zur Berechnung des Potentials und das xc-Funktional voneinander trennen zu können, werde ich die folgende Notation verwenden: Verfahren & xc-Funktional, d. h., KLI & SIC-LDA bedeutet z. B., dass das Energiefunktional (10.2) und die KLI-Näherung zur Berechnung des Potentials verwendet wird.

Wie in [32, 34, 35] gezeigt wird, ist der Unterschied zwischen KLI & SIC-LDA und LDA sowohl bei der Berechnung des statischen, als auch bei der Berechnung des dynamischen Responses relativ klein<sup>b</sup>, da KLI & SIC-LDA in keiner dieser Rechnungen z. B. ein Gegenfeld-Verhalten zeigt. Auch bei der Beschreibung des Ladungstransportes lassen sich keine qualitativen Unterschiede zwischen KLI & SIC-LDA und LDA erkennen, wie eigene Propagationsrechnungen unter Verwendung des Systems aus Abbildung 6.1 ergaben. Die Vorteile des Energiefunktionals (10.2) gehen somit durch Verwenden der KLI-Näherung verloren, weshalb KLI & SIC-LDA keine Möglichkeit darstellt, den Einfluss der xc-Näherung auf den Ladungstransport zu diskutieren.

Erst unter Verwendung einer energieminimierenden Transformation [34, 35] (GKLI & SIC-LDA) wird zwar der dynamische Response und vermutlich auch der Ladungstransport besser beschrieben [34, 35], jedoch ist die Konstruktion der energieminimierenden Transformation enorm aufwendig, weswegen diese Näherung nicht für die Systeme aus Teil II verwendet werden kann.

Insgesamt zeigt sich somit folgendes Bild: Mit SIC-LDA stünde vermutlich ein xc-Funktional zur Verfügung, welches geeignet wäre, den Ladungstransport hinreichend genau zu beschreiben. Jedoch zeigen sich die Vorteile nur dann, wenn das Potential mittels des exakten OEP-Formalismus berechnet wird. Da KLI & SIC-LDA keinen Fortschritt gegenüber LDA bringt und GKLI & SIC-LDA aufgrund seines Rechenaufwandes nicht für die relevanten Systeme verwendet werden kann, wird daher eine bessere Näherung an die OEP-Gleichung benötigt, um das Funktional (10.2) ohne energieminimierende Transformation auch in zeitabhängigen Rechnungen verwenden zu können.

Ein möglicher Ansatz hierfür wird in den Arbeiten [115–117] vorgestellt. Zwar wird dort die sog. Common-Energy-Denominator- (CEDA) [116, 117] bzw. die Localized-Hartree-Fock-Näherung (LHF) [115] ausschließlich für EXX verwendet, jedoch lässt sich das Verfahren ohne weiteres auf SIC-LDA übertragen. Da sich CEDA und LHF lediglich im Namen voneinander unterscheiden, werde ich im Folgenden nur die Bezeichnung CEDA verwenden, um Verwechslungen mit der Hartree-Fock-Theorie zu vermeiden.

Die Common-Energy-Denominator-Näherung unterscheidet sich in einem wesentlichen Punkt von der KLI-Näherung: Während CEDA die unitäre Invarianz eines xc-Funktionals ebenfalls im Potential bewahrt, führt die KLI-Näherung zu einem vari-

---

<sup>b</sup>Die Berechnung des statischen Responses wird im Folgenden synonym mit der Berechnung von Polarisierbarkeiten verwendet und die Berechnung des dynamischen Responses synonym mit der Berechnung von Anregungsspektren.

anten Potential, auch wenn das dazugehörige xc-Funktional invariant ist. Unter einem unitär invarianten xc-Funktional versteht man in diesem Zusammenhang ein Funktional, welches für zwei Sätze an Orbitalen ( $\{\varphi_{\sigma,i}\}$  und  $\{\varphi'_{\sigma,i}\}$ ), die durch eine unitäre Transformation  $U_{ij}^\sigma$  gemäß

$$\varphi'_{\sigma,i} = \sum_{j=1}^{N_\sigma} U_{ij}^\sigma \varphi_{\sigma,j} \quad (10.7)$$

miteinander verbunden sind und somit zu identischen Dichten führen, die gleiche Energie liefert. Gerade im Hinblick auf das xc-Funktional (10.2) könnte sich dieser Unterschied zwischen der KLI-Näherung und CEDA bemerkbar machen. Da SIC-LDA unitär variant ist, könnte sich, im übertragenen Sinne, diese unphysikalische Eigenschaft<sup>c</sup> unter Verwendung der KLI-Näherung nochmals verstärken, während dieser Effekt unter Verwendung von CEDA nicht auftritt.

Im Folgenden wird daher die Common-Energy-Denominator-Näherung zur Berechnung des Austausch-Korrelationspotentials von SIC-LDA, d. h. CEDA & SIC-LDA, verwendet. Auch wenn CEDA & SIC-LDA mit dem Hintergedanken analysiert werden soll, ob es den Ladungstransport akkurater beschreibt, wird dennoch die Aussagekraft dieser Näherung ebenso für zeitunabhängige Rechnungen untersucht. In Kapitel 11 werde ich hierzu die Herleitung der Common-Energy-Denominator-Näherung skizzieren, in Kapitel 12 CEDA & SIC-LDA zum einen für zeitunabhängige und in Kapitel 13 für zeitabhängige Rechnungen verwenden. In den Kapiteln 12 und 13 liegt der Fokus insbesondere auf der Darstellung und Ausarbeitung der Merkmale von CEDA & SIC-LDA und nicht auf deren detaillierter Analyse.

Da auch unter Verwendung von CEDA & SIC-LDA die Berechnung des Ladungstransportes in den Systemen aus Teil II eine rechenintensive Aufgabe ist, möchte ich mich für die ersten Rechnungen auf kleinere Systeme beschränken und mit Hilfe derer die Aussagekraft von CEDA & SIC-LDA diskutieren. Als Observablen für zeitunabhängige Rechnungen werden hierbei das Eigenwertspektrum von 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic-Dianhydride, abgekürzt NTCDA, sowie die Polarisierbarkeiten unterschiedlicher Wasserstoff- und Polyacetylen-Ketten verwendet. In zeitabhängigen Rechnungen werde ich auf die Anregungsspektren der beiden Silizium-Cluster  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , sowie auf das Spektrum von 4-(N,N-dimethylamino)benzonnitrile, abgekürzt DMABN, zurückgreifen. Bei allen Rechnungen werde ich, soweit möglich, CEDA & SIC-LDA mit OEP & SIC-LDA, GKLI & SIC-LDA, KLI & SIC-LDA und LDA vergleichen, wobei sich der Vergleich mit OEP & SIC-LDA lediglich auf zeitunabhängige Rechnungen beschränkt.

Bisher wurde die Common-Energy-Denominator-Näherung ausschließlich in Kombination mit EXX diskutiert, weshalb die Ergebnisse von CEDA & SIC-LDA nicht bekannt waren.

---

<sup>c</sup>Innerhalb der DFT hat nur die Dichte eine Bedeutung. Das heißt: Für zwei identische Dichten, sollte sich die gleiche Energie ergeben.

# 11 CEDA-Kohn-Sham-Greens-Funktion

Der Ausgangspunkt der Common-Energy-Denominator-Näherung ist die OEP-Gleichung zur Berechnung des lokalen Austausch-Korrelationspotentials  $v_{xc,\sigma}(\mathbf{r})$  eines orbitalabhängigen Energiefunktionals  $E_{xc}[\{\varphi_{\sigma,i}\}]$ :

$$\sum_{i=1}^{N_\sigma} \int \varphi_{\sigma,i}^*(\mathbf{r}') [v_{xc,\sigma}(\mathbf{r}') - u_{\sigma,i}(\mathbf{r}')] G_{\text{KS}}^{\sigma,i}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}) d^3r' + \text{c.c.} = 0 \quad (11.1)$$

Die Funktion  $G_{\text{KS}}^{\sigma,i}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  wird als statische Kohn-Sham-Greens-Funktion bezeichnet,

$$G_{\text{KS}}^{\sigma,i}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} \frac{\varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}') \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r})}{\varepsilon_{\sigma,i} - \varepsilon_{\sigma,j}} \quad (11.2)$$

mit  $\varepsilon_{\sigma,i}, \varepsilon_{\sigma,j}$  als Eigenwerte der KS-Orbitale  $\varphi_{\sigma,i}, \varphi_{\sigma,j}$ . Die Größe  $u_{\sigma,i}(\mathbf{r})$  entspricht in diesem Zusammenhang:

$$u_{\sigma,i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varphi_{\sigma,i}^*(\mathbf{r})} \frac{\delta E_{xc}[\{\varphi_{\tau,j}\}]}{\delta \varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r})} \quad (11.3)$$

Der wesentliche Schritt der Common-Energy-Denominator-Näherung besteht nun darin, die Kohn-Sham-Greens-Funktion als

$$G_{\text{KS}}^{\sigma,i}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \approx G_{\text{CEDA}}^{\sigma,i}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_\sigma} \frac{\varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}') \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r})}{\varepsilon_{\sigma,i} - \varepsilon_{\sigma,j}} + \frac{1}{\Delta \varepsilon'_\sigma} \sum_{j=N_\sigma+1}^{\infty} \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}') \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r}) \quad (11.4)$$

anzunähern. Innerhalb dieser Näherung wird die Eigenwertdifferenz  $\varepsilon_{\sigma,i} - \varepsilon_{\sigma,j}$  für den Fall, dass der Zustand  $j$  unbesetzt ist, durch eine Konstante

$$\varepsilon_{\sigma,i} - \varepsilon_{\sigma,j} = \Delta \varepsilon'_\sigma = \text{konst.} \quad (11.5)$$

ersetzt, während für den Fall, dass  $j$  besetzt ist, die wahre Eigenwertdifferenz beibehalten wird. Da in Gleichung (11.1) die Summe nur über besetzte Zustände läuft, ist der Zustand  $i$  immer besetzt. Die Unterteilung in einen Beitrag von besetzten-besetzten und besetzten-unbesetzten Paaren  $i, j$  lässt sich durch folgende Eigenschaften motivieren: *Erstens*, die Eigenwertdifferenz von besetzten-besetzten Paaren ist im Allgemeinen deutlich kleiner als die Differenz von besetzten-unbesetzten Paaren. Und *zweitens*, da  $i$  immer einem besetzten Orbital entspricht, ist die Eigenwertdifferenz für  $j$  unbesetzt stets kleiner als Null, während sie für  $j$  besetzt sowohl größer als auch kleiner als Null sein kann.

Unter Verwendung dieser Näherung lässt sich, nach längerer Rechnung, Ausdruck (11.1) in die folgende implizite Gleichung für  $v_{xc,\sigma}^{\text{CEDA}}$  umschreiben:

$$\begin{aligned} v_{xc,\sigma}^{\text{CEDA}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_\sigma} \frac{|\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r})|^2}{n_\sigma(\mathbf{r})} u_{\sigma,i}(\mathbf{r}) + \sum_{i,j=1}^{N_\sigma} \frac{\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}) \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r})}{n_\sigma(\mathbf{r})} [\bar{v}_{xc,\sigma}^{i,j} - \bar{u}_{\sigma,i}^{i,j}] \right\} + \text{c.c.} = \\ &= v_\sigma^{\text{Slater}}(\mathbf{r}) + \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_\sigma} \frac{\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}) \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r})}{n_\sigma(\mathbf{r})} [\bar{v}_{xc,\sigma}^{i,j} - \bar{u}_{\sigma,i}^{i,j}] + \text{c.c.} \right\} \end{aligned} \quad (11.6)$$

mit

$$\bar{v}_{xc,\sigma}^{i,j} = \int \varphi_{\sigma,i}^*(\mathbf{r}) v_{xc,\sigma}^{\text{CEDA}}(\mathbf{r}) \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}) d^3r \quad (11.7)$$

$$\bar{u}_{\sigma,i}^{i,j} = \int \varphi_{\sigma,i}^*(\mathbf{r}) u_{\sigma,i}(\mathbf{r}) \varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}) d^3r \quad (11.8)$$

und dem sog. Slater-Potential:

$$v_\sigma^{\text{Slater}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \frac{|\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r})|^2}{n_\sigma(\mathbf{r})} u_{\sigma,i}(\mathbf{r}) + \text{c.c.} \quad (11.9)$$

Ausdruck (11.6) bestimmt das Austausch-Korrelationspotential  $v_{xc,\sigma}^{\text{CEDA}}(\mathbf{r})$  bis auf eine Konstante  $K$ . Die Freiheit in der Wahl von  $K$  wird verwendet, um der Bedingung nachzukommen, dass das Potential im asymptotischen Grenzfalle auf Null abfallen soll. Dies ist äquivalent mit der Forderung, dass der Beitrag des höchsten besetzten Orbitals ( $i, j = N_\sigma$ ) in der Summe von Gleichung (11.6) verschwindet, d. h.:

$$\bar{v}_{xc,\sigma}^{N_\sigma, N_\sigma} - \bar{u}_{\sigma, N_\sigma}^{N_\sigma, N_\sigma} \stackrel{!}{=} 0 \quad (11.10)$$

Das Potential wird somit durch das Lösen der Gleichung [115–117],

$$v_{xc,\sigma}^{\text{CEDA}}(\mathbf{r}) = v_\sigma^{\text{Slater}}(\mathbf{r}) + \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N'_\sigma} \frac{\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}) \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r})}{n_\sigma(\mathbf{r})} [\bar{v}_{xc,\sigma}^{i,j} - \bar{u}_{\sigma,i}^{i,j}] + \text{c.c.} \right\}, \quad (11.11)$$

berechnet, wobei  $N'_\sigma$  nicht den Beitrag des höchsten besetzten Orbitals enthält.

Wird die Näherung (11.5) ebenso für die besetzten-besetzten Paare  $i, j$  durchgeführt, so erhält man die bekannte KLI-Gleichung [112]:

$$v_{xc,\sigma}^{\text{KLI}}(\mathbf{r}) = v_\sigma^{\text{Slater}}(\mathbf{r}) + \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N'_\sigma} \frac{\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}) \varphi_{\sigma,i}^*(\mathbf{r})}{n_\sigma(\mathbf{r})} [\bar{v}_{xc,\sigma}^{i,i} - \bar{u}_{\sigma,i}^{i,i}] + \text{c.c.} \right\} \quad (11.12)$$

Die KLI-Näherung kann folglich als weitergehende Näherung von CEDA betrachtet werden.

Da in Ausdruck (11.11) das Austausch-Korrelationspotential sowohl auf der rechten als auch auf der linken Seite der Gleichung steht, kann das Potential nicht direkt bestimmt werden, sondern wird erneut mittels einer selbst-konsistenten Iteration berechnet.

Für zeitabhängige Rechnungen wird Ausdruck (11.11) in einem orbital-adiabatischen Sinne [113, 114] verwendet:

$$v_{xc,\sigma}^{\text{CEDA}}(\mathbf{r}, t) = v_{\sigma}^{\text{Slater}}(\mathbf{r}, t) + \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N'_{\sigma}} \frac{\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t) \varphi_{\sigma,j}^*(\mathbf{r}, t)}{n_{\sigma}(\mathbf{r}, t)} [\bar{v}_{xc,\sigma}^{i,j}(t) - \bar{u}_{\sigma,i}^{i,j}(t)] + \text{c.c.} \right\} \quad (11.13)$$

Das bedeutet, dass zur Berechnung des Austausch-Korrelationspotentials zum Zeitpunkt  $t$  Ausdruck (11.11) mit den Orbitalen  $\{\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t)\}$  zu eben diesem Zeitpunkt ausgewertet wird.

Die beiden Ausdrücke (11.11) und (11.13) bilden die zentralen Gleichungen der Common-Energy-Denominator-Näherung. Sie ermöglichen es, näherungsweise das lokale Austausch-Korrelationspotential eines orbitalabhängigen Energiefunktional für den zeitunabhängigen und zeitabhängigen Fall zu berechnen. Im Folgenden möchte ich diese Näherung unter Verwendung des SIC-LDA-Energiefunktional (10.2) an unterschiedlichen Systemen testen.

Insbesondere im Hinblick auf zeitabhängige Rechnungen sollte man sich jedoch bewusst sein, dass es sich bei  $v_{xc,\sigma}^{\text{CEDA}}(\mathbf{r}, t)$  nicht um eine Funktionalableitung der xc-Energie nach der Dichte handelt, sondern um eine Näherung an die Ableitung. Es ist somit nicht sichergestellt, dass zeitabhängige Rechnungen stabil verlaufen [118, 119].

# 12 Zeitunabhängige Rechnungen

## 12.1 Eigenwertspektrum

Das Eigenwertspektrum von CEDA & SIC-LDA wird im Folgenden am Beispiel von NTCDA diskutiert, da für dieses Molekül zum einen experimentelle Werte [120] des Ionisationspotentials<sup>a</sup> vorhanden und zum anderen eine große Anzahl an KS-Orbitalen besetzt sind. CEDA & SIC-LDA unterscheidet sich lediglich durch die Beiträge  $i \neq j$  in Gleichung (11.11) von KLI & SIC-LDA. In den Rechnungen zeigte sich, dass diese Terme einen deutlich kleineren Beitrag liefern als die Terme  $i = j$ . Um daher einen merklichen Unterschied zwischen den beiden Näherungen sehen zu können, wird ein System mit einer großen Anzahl besetzter Orbitale verwendet. Die Eigenschaften dieser Rechnungen lassen sich ohne weiteres auf alle Systeme übertragen, welche im Rahmen meiner Arbeit untersucht wurden, und geben daher in gewissem Sinne das allgemeine Verhalten von CEDA & SIC-LDA wieder.

xc-Näherung	$\epsilon_{\text{HOMO}}$	Abweichung vom exp. Wert
LDA	-7,42	23 %
KLI & SIC-LDA	-7,83	19 %
GKLI & SIC-LDA	-12,37	-28 %
<b>CEDA &amp; SIC-LDA</b>	<b>-7,86</b>	<b>19 %</b>

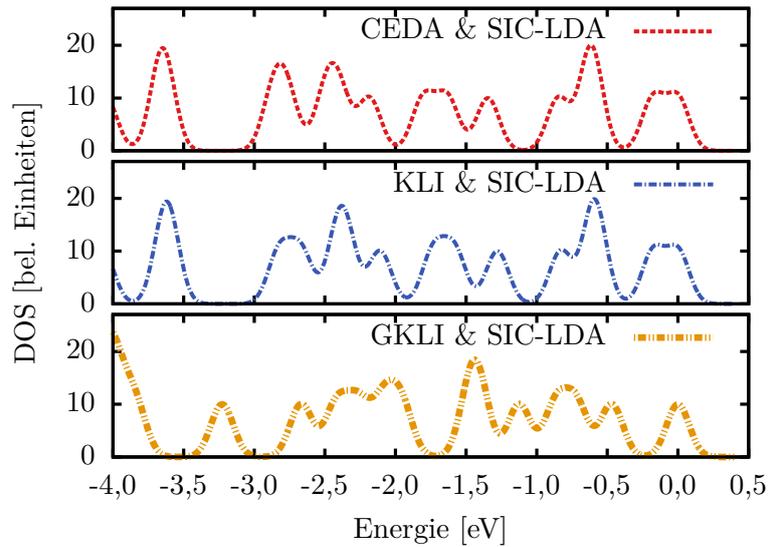
**Tabelle 12.1:** Erste Spalte: Verwendete xc-Näherung, zweite Spalte:  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  von NTCDA in eV und dritte Spalte: Relative Abweichung vom experimentellen Wert [120] von -9,67 eV. Der entsprechende Eigenwert einer OEP & SIC-LDA Rechnung ist nicht vorhanden.

Tabelle 12.1 ist der höchste besetzte Eigenwert ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$ ) von NTCDA für unterschiedliche xc-Näherungen zu entnehmen. Ein Vergleich dieser Werte zeigt: *Erstens*,  $\epsilon_{\text{HOMO}}$ , berechnet mittels CEDA & SIC-LDA, liegt tiefer als der entsprechende Eigenwert einer LDA-Rechnung. *Zweitens*, die Eigenwerte von CEDA & SIC-LDA und KLI & SIC-LDA unterscheiden sich kaum. Und *drittens*, eine Überkorrektur des Eigenwertes wie im Falle von GKLI & SIC-LDA findet nicht statt. Die Abweichungen vom experimentellen Wert liegen bei KLI & SIC-LDA und CEDA & SIC-LDA in der gleichen Größenordnung und sind kleiner als im Falle von GKLI & SIC-LDA und LDA.

Um die Lage der verbleibenden Eigenwerte diskutieren zu können, wird die KS-Zustandsdichte (DOS) aus Abbildung 12.1 betrachtet (die Konstruktion der KS-

<sup>a</sup>Das Ionisationspotential eines Moleküls entspricht für das exakte xc-Funktional dem negativen höchsten besetzten KS-Eigenwert.

Zustandsdichte sowie ihr Informationsgehalt werden in Anhang B.1 erläutert.)



**Abbildung 12.1:** KS-Zustandsdichte von NTCDA. **Rote Strichlinie:** CEDA & SIC-LDA, **blaue Strich-Punktlinie:** KLI & SIC-LDA und **orangefarbene Strich-Zweipunktlinie:** GKLI & SIC-LDA.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, gleicht die CEDA & SIC-LDA-KS-Zustandsdichte im Wesentlichen der KLI & SIC-LDA-KS-Zustandsdichte, während sich beide deutlich von der GKLI & SIC-LDA-KS-Zustandsdichte unterscheiden. Da unter Verwendung der bisher geschilderten Eigenschaften von CEDA & SIC-LDA die Frage, welche der KS-Zustandsdichten NTCDA besser beschreibt, nicht hinreichend beantwortet werden kann, wird die Diskussion in Kapitel 13 fortgeführt.

Insgesamt zeigt sich im Hinblick auf das Eigenwertspektrum kein wesentlicher Unterschied zwischen CEDA & SIC-LDA und KLI & SIC-LDA. Im Gegensatz zu GKLI & SIC-LDA kommt es jedoch zu keiner Überkorrektur der Eigenwerte.

## 12.2 Polarisierbarkeiten

Zur Diskussion der Beschreibung des statischen Responses werden unterschiedlich ausgedehnte Wasserstoff- und Polyacetylenketten verwendet, da diese Systeme lokalen sowie semi-lokalen Funktionalen durchaus Schwierigkeiten bei der Berechnung ihrer Polarisierbarkeiten bereiten [29–33]. Auch die Verwendung von KLI & SIC-LDA führt in dieser Hinsicht zu keiner wesentlichen Verbesserung [32]. All diesen xc-Näherungen ist hierbei gemein, dass sie kein Gegenfeld-Verhalten zeigen, welches zur akkuraten Beschreibung des statischen Responses benötigt wird [30]. Im Folgenden soll daher überprüft werden, wie sich CEDA & SIC-LDA bei der Berechnung der Polarisierbarkeiten eben dieser Systeme verhält und insbesondere, ob es das erwünschte Gegenfeld-Verhalten zeigt.

Die Berechnung des Polarisierbarkeitstensors  $\alpha$  erfolgt gemäß dem Ausdruck

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_{\text{per}} + \alpha \mathbf{E} + \mathcal{O}(\mathbf{E}^2) \quad (12.1)$$

aus dem Dipolmoment  $\mathbf{p}$  des entsprechenden Systems, welches sich als Folge eines externen elektrischen  $\mathbf{E}$ -Feldes ausbildet [121]. Bei den Systemen, welche in diesem Kapitel diskutiert werden, ist man in der Regel nur an der linearen Polarisierbarkeit  $\alpha_{xx}$  in Richtung der Molekülkette ( $x$ -Achse) interessiert. Zu deren Bestimmung werden zwei Grundzustandsrechnungen mit einem zusätzlichen externen Potential<sup>b</sup>  $E \cdot x$  und  $-E \cdot x$  durchgeführt und die zugehörigen Dipolmomente  $\mathbf{p}^+$ ,  $\mathbf{p}^-$  ermittelt. Die Polarisierbarkeit  $\alpha_{xx}$  des Moleküles berechnet sich anschließend zu

$$\alpha_{xx} = \frac{p_x^+ - p_x^-}{2E}, \quad (12.2)$$

wobei  $p_x^{+,-}$  die  $x$ -Komponente des jeweiligen Dipolmoments  $\mathbf{p}^{+,-}$  ist.

Tabelle 12.2 sind die Polarisierbarkeiten  $\alpha_{xx}$  unterschiedlich ausgedehnter Wasserstoffketten, sowie unterschiedlicher Näherungen zu entnehmen. Die Werte der MP4-Rechnungen zählen zu den genauesten Polarisierbarkeiten und gelten in diesem Zusammenhang als Benchmark, unter Verwendung derer sich die Qualität der xc-Näherungen beurteilen lässt. Vergleicht man nun die Polarisierbarkeiten der unterschied-

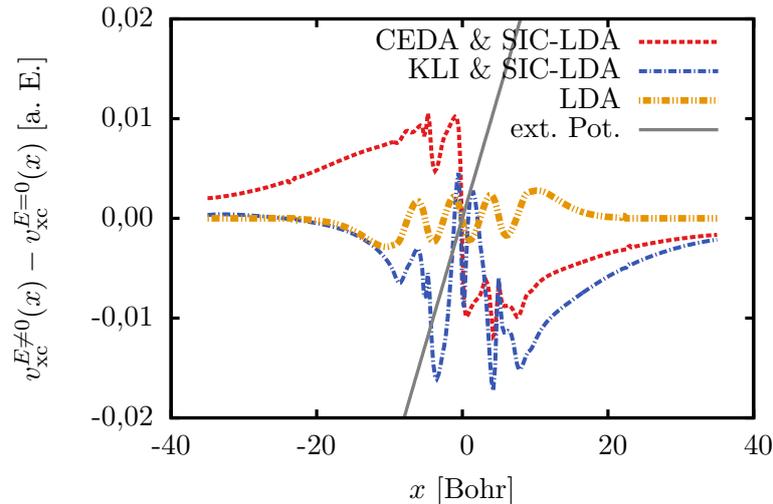
Näherung	H <sub>4</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>12</sub>
LDA	38	73	115	213
KLI & SIC-LDA	19	60	102	197
GKLI & SIC-LDA	34	64	98	174
OEP & SIC-LDA [32]	31	49	80	130
<b>CEDA &amp; SIC-LDA</b>	<b>22</b>	<b>48</b>	<b>85</b>	<b>144</b>
MP4 [122]	29	52	76	127
$\Delta$ CEDA-OEP	-41 %	-2 %	6 %	10 %

**Tabelle 12.2:** Statische lineare Polarisierbarkeiten  $\alpha_{xx}$  unterschiedlich ausgedehnter Wasserstoffketten. Erste Spalte: Verwendete Näherung, zweite bis fünfte Spalte: Polarisierbarkeiten von H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub> und H<sub>12</sub> in  $a_0^3$ .

lichen xc-Näherungen mit dem entsprechenden Wert der MP4-Rechnung, so zeigt sich, bis auf den Fall der vieratomigen Wasserstoffkette, eine deutliche Verbesserung durch die Verwendung von CEDA & SIC-LDA in Hinblick auf die LDA-, KLI & SIC-LDA- und GKLI & SIC-LDA-Ergebnisse. Ferner ist der Unterschied zu den OEP & SIC-LDA-Polarisierbarkeiten relativ klein, welche ihrerseits bereits sehr gut mit den MP4-Werten übereinstimmen.

Diese akkurate Beschreibung des statischen Responses durch CEDA & SIC-LDA ist dem Gegenfeld-Verhalten zuzuschreiben, wie es in Abbildung 12.2 am Beispiel der H<sub>8</sub>-Kette zu sehen ist. Betrachtet man die Differenz der Austausch-Korrelationspotentiale, welche sich aus einer Rechnung mit ( $v_{xc}^{E \neq 0}$ ) und ohne externem linearem Potential ( $v_{xc}^{E=0}$ ) ergeben, so verläuft diese bei CEDA & SIC-LDA im Mittel gegen das externe Potential, während sich in der entsprechende Kurve der KLI & SIC-LDA-Rechnung dieses Verhalten nicht beobachten lässt. Im Falle von LDA ist sogar

<sup>b</sup>Das lineare externe Potential beschreibt das E-Feld, welchem das System ausgesetzt ist.



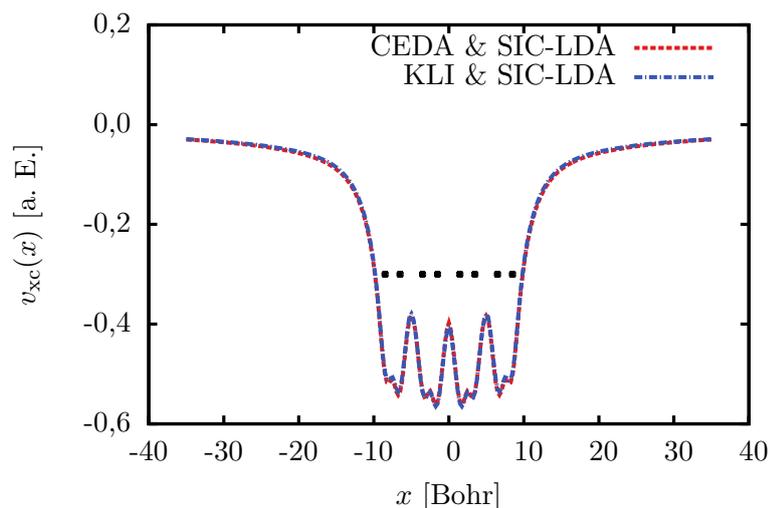
**Abbildung 12.2:** Differenz zwischen dem xc-Potential der  $H_8$ -Kette mit ( $E \neq 0$ ) und ohne ( $E = 0$ ) externem linearem Potential. **Rote Strichlinie:** CEDA & SIC-LDA, **blaue Strich-Punktlinie:** KLI & SIC-LDA und **orangefarbene Strich-Zweipunktlinie:** LDA. Die **graue Vollinie** gibt den Verlauf des zusätzlichen externen linearen Potentials wieder.

ein Verlauf in Richtung des externen Potentials zu erkennen. Das bedeutet: Im Falle von CEDA & SIC-LDA wird die Wirkung des externen Potentials abgeschwächt, bei KLI & SIC-LDA kaum verändert und bei LDA hingegen verstärkt, was wiederum den unterschiedlichen Response des Systems je nach verwendeter xc-Näherung aus Tabelle 12.2 erklärt.

Neben dem Gegenfeld-Effekt selbst sind jedoch laut [30] auch die Höhen der Barrieren, welche sich im xc-Potential zwischen den Wasserstoffatomen ausbilden, entscheidend für die Beschreibung des statischen Responses. Wie Abbildung 12.3 zeigt, ändern sich die Barrierenhöhen nicht durch den Wechsel von KLI & SIC-LDA zu CEDA & SIC-LDA. Die akkurate Beschreibung des statischen Responses ist somit ausschließlich auf das Gegenfeld-Verhalten von CEDA & SIC-LDA zurückzuführen.

Das Ergebnis der  $H_4$ -Kette lässt sich durch den geringen Unterschied zwischen CEDA & SIC-LDA und KLI & SIC-LDA für den Fall zweier besetzter KS-Orbitale erklären. In dieser Situation unterscheiden sich beide Näherungen lediglich durch die Terme  $i = 1, j = 2$  und  $i = 2, j = 1$  aus Gleichung (11.11). Deren Anteil ist deutlich geringer als der des Terms  $i = 1, j = 1$ , welcher ebenso in der KLI-Näherung vorhanden ist.

Um die Ergebnisse der Wasserstoffketten untermauern zu können, werden ebenfalls die Polarisierbarkeiten unterschiedlicher Polyacetylenketten bestimmt, welche Tabelle 12.3 zu entnehmen sind. Die Werte der MP2-Rechnungen gelten hierbei als Benchmark. Auch in diesem Fall zeigt sich ein identisches Bild. Die Werte von CEDA & SIC-LDA sind akkurater als die entsprechenden Ergebnisse einer LDA-, KLI & SIC-LDA- oder GKLI & SIC-LDA-Rechnung, was sich erneut auf das Gegenfeld-Verhalten



**Abbildung 12.3:** Austausch-Korrelationspotential der  $H_8$ -Kette im Grundzustand ohne zusätzliches externes lineares Potential. **Rote Strichlinie:** CEDA & SIC-LDA und **blaue Strich-Punktlinie:** KLI & SIC-LDA. Die schwarzen Punkte markieren die Positionen der Wasserstoffatome.

Näherung	$C_4H_6$	$C_6H_8$	$C_8H_{10}$
LDA	86	176	307
KLI & SIC-LDA	85	180	318
GKLI & SIC-LDA	77	162	287
<b>CEDA &amp; SIC-LDA</b>	<b>75</b>	<b>156</b>	<b>260</b>
MP2 [123]	64	112	187

**Tabelle 12.3:** Statische lineare Polarisierbarkeiten  $\alpha_{xx}$  unterschiedlich ausgedehnter Polyacetylenketten. Erste Spalte: Verwendete Näherung, zweite bis vierte Spalte: Polarisierbarkeiten von  $C_4H_6$ ,  $C_6H_8$  und  $C_8H_{10}$  in  $a_0^3$ . OEP & SIC-LDA-Polarisierbarkeiten sind nicht vorhanden.

von CEDA & SIC-LDA zurückführen lässt.

Bei der Berechnung von Polarisierbarkeiten unterschiedlicher Wasserstoff- und Polyacetylenketten und folglich auch bei der von anderen Molekülketten lässt sich somit ein deutlicher Unterschied zwischen CEDA & SIC-LDA und KLI & SIC-LDA erkennen. Da CEDA & SIC-LDA ein Gegenfeld-Verhalten zeigt, wird der statische Response dieser Systeme merklich besser beschrieben als unter Verwendung von KLI & SIC-LDA. Die Ergebnisse von CEDA & SIC-LDA stimmen hierbei für die Wasserstoffketten in etwa mit denen von OEP & SIC-LDA überein.

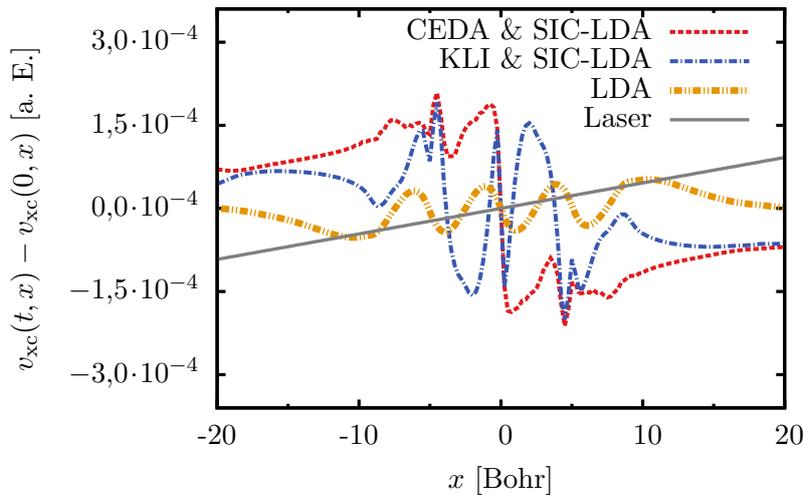
Im Folgenden möchte ich nun prüfen, ob dieses positive Verhalten auch in zeitabhängigen Rechnungen erhalten bleibt.

# 13 Zeitabhängige Rechnungen

Die Rechnungen dieses Kapitels orientieren sich an Arbeit [35]. In einem ersten Schritt werde ich das Verhalten des zeitabhängigen Austausch-Korrelationspotentials einer achtatomigen Wasserstoffkette unter dem Wirken eines zeitabhängigen Lasers analysiert. Im Anschluss daran werden die Anregungsspektren der beiden Silizium-Cluster  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  sowie das entsprechende Spektrum von DMABN diskutiert. Die Berechnung der Anregungsspektren erfolgt hierbei aus den Power-Spektren, welche ihrerseits durch eine Propagationsrechnung bestimmt werden [56].

## Dynamische Effekte im xc-Potential einer $\text{H}_8$ -Kette

Wie in Kapitel 12.2 am Beispiel der Wasserstoff- und Polyacetylenketten gezeigt wurde, ist die akkurate Beschreibung des statischen Responses durch CEDA & SIC-LDA auf das Gegenfeld-Verhalten dieser xc-Näherung zurückzuführen. Im Folgenden möchte ich daher überprüfen, ob CEDA & SIC-LDA auch in zeitabhängigen Rechnungen ein derartiges Verhalten zeigt und somit möglicherweise den dynamischen Response genauer beschreibt als KLI & SIC-LDA. Hierzu wird die achtatomige Wasserstoffkette



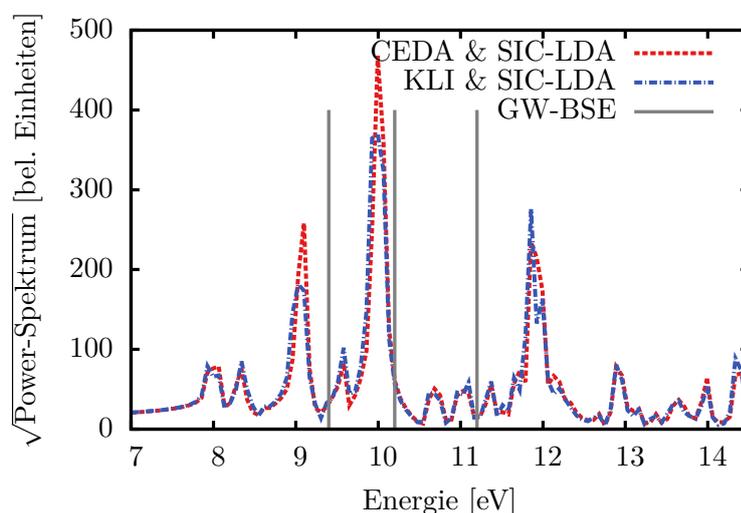
**Abbildung 13.1:** Differenz zwischen dem xc-Potential einer  $\text{H}_8$ -Kette zum Zeitpunkt  $t = 153 t_H$  und  $t = 0 t_H$ . **Rote Strichlinie:** CEDA & SIC-LDA, **blaue Strich-Punktlinie:** KLI & SIC-LDA und **orangefarbene Strich-Zweipunktlinie:** LDA. Die **graue Linie** gibt den Verlauf des Lasers multipliziert mit 0,1 zum Zeitpunkt  $t = 153 t_H$  wieder.

des vorherigen Abschnittes einem zeitabhängigen sinusförmigen Feld (Laser) mit einer

Frequenz von  $0,2 \text{ eV}/\hbar$  ausgesetzt und die Differenz  $v_{xc}(t, \mathbf{r}) - v_{xc}(t = 0, \mathbf{r})$  betrachtet. Wie Abbildung 13.1 zu entnehmen ist, zeigt CEDA & SIC-LDA auch in zeitabhängigen Rechnungen ein Gegenfeld-Verhalten, während dieses bei KLI & SIC-LDA erneut fehlt und bei LDA in Richtung des externen Potentials verläuft. Es besteht daher die Hoffnung, dass CEDA & SIC-LDA auch in zeitabhängigen Rechnungen den Response akkurater beschreibt als KLI & SIC-LDA und sich somit besser zur Beschreibung des Ladungstransports eignet. Um diese Hypothese zu überprüfen, werden im Folgenden die Anregungsspektren der beiden Silizium-Cluster  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , sowie das entsprechende Spektrum von DMABN betrachtet.

### Anregungsspektren des $\text{SiH}_4$ - und $\text{Si}_2\text{H}_6$ -Clusters

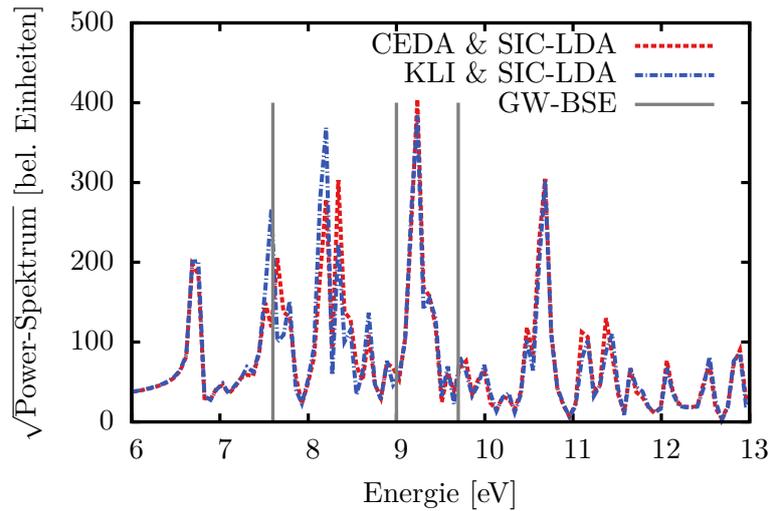
Unter Verwendung (semi-)lokaler Funktionale wird zwar die Abnahme der niedrigsten Anregungsenergie mit zunehmender Clustergröße qualitativ richtig beschrieben [124], jedoch wird gerade für kleine Cluster die niedrigste Anregungsenergie im Vergleich zu GW-BSE-Werten<sup>a</sup> deutlich unterschätzt. Auch die Verwendung von KLI & SIC-LDA [125] ändert nichts an diesem Verhalten.



**Abbildung 13.2:** Anregungsspektrum von Silan ( $\text{SiH}_4$ ). **Rote Strichlinie:** CEDA & SIC-LDA, **blaue Strich-Punktlinie:** KLI & SIC-LDA und **vertikale graue Linien:** GW-BSE-Anregungsenergie bei  $9,4 \text{ eV}$  [126],  $10,2 \text{ eV}$  [127] und  $11,2 \text{ eV}$  [127]. Das Spektrum von LDA wurde aus Gründen der Übersicht in diesem Graphen nicht eingezeichnet, ist jedoch in Anhang B.2 zu sehen.

Abbildung 13.2 enthält das Anregungsspektrum von  $\text{SiH}_4$  berechnet mittels CEDA & SIC-LDA und KLI & SIC-LDA. Wie ein Vergleich der Spektren zeigt, ist der Unterschied zwischen beiden xc-Näherungen vernachlässigbar. Das Anregungsspektrum von CEDA & SIC-LDA stimmt, bis auf sehr kleine Unterschiede in den Peakhöhen, mit dem KLI & SIC-LDA-Spektrum überein. Im Vergleich zum GW-BSE-Wert liegt

<sup>a</sup>Die Werte der GW-BSE-Rechnungen gelten als Benchmark.



**Abbildung 13.3:** Anregungsspektrum von Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ). **Rote Strichlinie:** CEDA & SIC-LDA, **blaue Strich-Punktlinie:** KLI & SIC-LDA und **vertikale graue Linien:** GW-BSE-Anregungsenergie [127] bei 7,6 eV, 9,0 eV und 9,7 eV. Das Spektrum von LDA wurde aus Gründen der Übersicht in diesem Graphen nicht eingezeichnet, ist jedoch in Anhang B.2 zu sehen.

jedoch in beiden Rechnungen die niedrigste Anregungsenergie deutlich zu tief. Auch unter Verwendung von CEDA & SIC-LDA kann somit der dynamische Response von  $\text{SiH}_4$  nicht akkurat beschrieben werden.

Ein ähnliches Bild zeigt sich im Falle von Disilan (siehe hierzu Abbildung 13.3). Bis auf vernachlässigbare Unterschiede in den Peakhöhen zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen beiden xc-Näherungen, jedoch liegt auch hier die niedrigste Anregungsenergie zu tief.

Betrachtet man hingegen die Anregungsspektren dieser beiden Systeme unter Verwendung von GCLI & SIC-LDA aus Arbeit [34,35], so zeigt sich eine deutliche Verbesserung, da die Peaks merklich zu größeren Energien verschoben werden. In Hinblick auf die Berechnung des dynamischen Responses von  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  erweist sich GCLI & SIC-LDA somit als die bessere xc-Näherung.

Um einerseits den geringen Unterschied zwischen CEDA & SIC-LDA und KLI & SIC-LDA und andererseits das Verhalten von GCLI & SIC-LDA erläutern zu können, komme ich auf ein weiteres Verfahren zur Berechnung der Anregungsenergien zu sprechen: Neben der Analyse des Power-Spektrums können die Anregungsenergien auch unter Verwendung eines linearen Response-Formalismus bestimmt werden [128–130]. In nullter Näherungen sind hierbei die Anregungsenergien durch die Differenzen der unbesetzten-besetzten KS-Eigenwerte des betrachteten Systems gegeben.

Während sich diese Differenzen bei KLI & SIC-LDA und CEDA & SIC-LDA stark ähneln, unterscheiden sie sich gänzlich von den GCLI & SIC-LDA-Differenzen, wie die Tabellen 13.1 und 13.2 am Beispiel der niedrigsten Eigenwertdifferenz ( $\varepsilon_{\text{LUMO}}^b$

<sup>b</sup> $\varepsilon_{\text{LUMO}}$  entspricht dem Eigenwert des ersten unbesetzten KS-Orbitals.

-  $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ ) zeigen. Die Gemeinsamkeiten zwischen den CEDA & SIC-LDA- und KLI & SIC-LDA-Spektren (Abbildung 13.2 und 13.3) bzw. die Unterschiede zu GKLI & SIC-LDA [34, 35] erscheinen daher plausibel.

xc-Näherung	$\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}$
CEDA & SIC-LDA	7,82
KLI & SIC-LDA	7,79
GKLI & SIC-LDA	9,10

**Tabelle 13.1:** Kleinste Eigenwertdifferenzen von  $\text{SiH}_4$ . Erste Spalte: Verwendete xc-Näherung, zweite Spalte:  $\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}$  in eV.

xc-Näherung	$\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}$
CEDA & SIC-LDA	5,99
KLI & SIC-LDA	5,97
GKLI & SIC-LDA	6,86

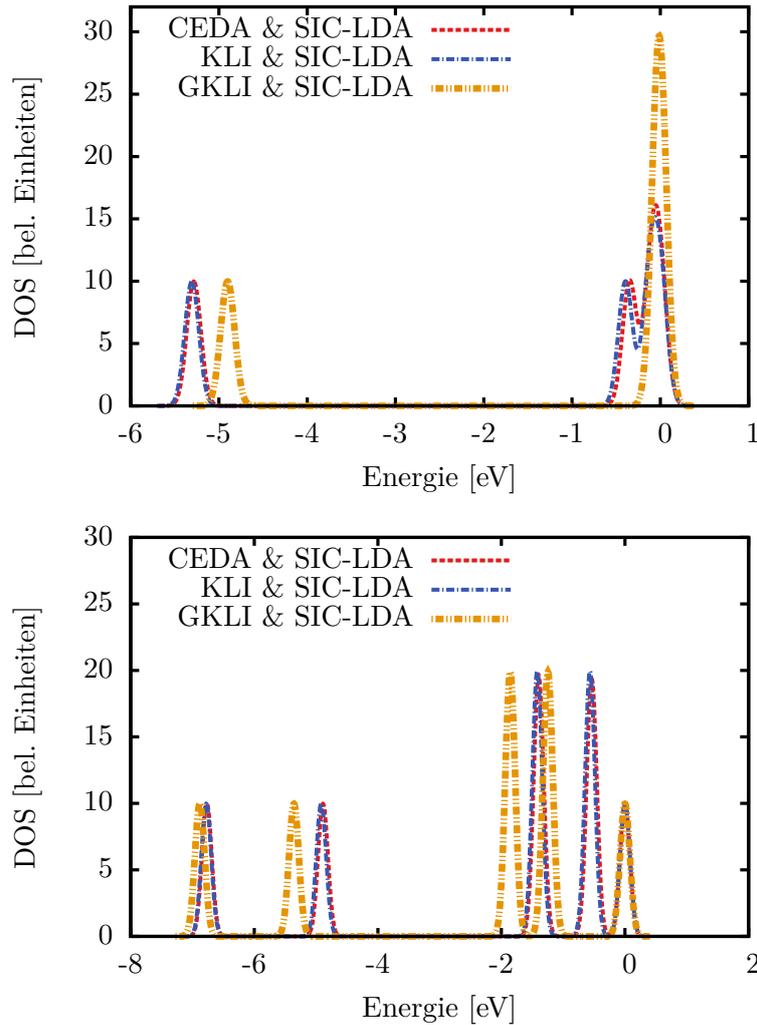
**Tabelle 13.2:** Kleinste Eigenwertdifferenzen von  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Erste Spalte: Verwendete xc-Näherung, zweite Spalte:  $\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}$  in eV.

Ferner wird in [34, 35] gezeigt, dass für beide Systeme die niedrigste GKLI & SIC-LDA-Anregungsenergie deutlich näher am GW-BSE-Wert liegt als die entsprechende KLI & SIC-LDA-Energie. Da sich KLI & SIC-LDA und CEDA & SIC-LDA kaum unterscheiden, folgere ich aus diesem Ergebnis, dass die Eigenwertdifferenzen und somit das Eigenwertspektrum von GKLI & SIC-LDA die beiden Systeme besser beschreibt als das entsprechende Spektrum von CEDA & SIC-LDA.

Mit dieser Erkenntnis lässt sich die Diskussion der KS-Zustandsdichte aus Kapitel 12.1 fortführen. Hierfür betrachte ich die KS-Zustandsdichten von Silan und Disilan aus Abbildung 13.4. Sowohl für  $\text{SiH}_4$  als auch für  $\text{Si}_2\text{H}_6$  zeigt sich ein Bild ähnlich zu dem Fall von NTCDA (Abbildung 12.1): Die CEDA & SIC-LDA-KS-Zustandsdichte gleicht im Wesentlichen der KLI & SIC-LDA-KS-Zustandsdichte, wohingegen sich beide deutlich von der GKLI & SIC-LDA-KS-Zustandsdichte unterscheiden. Aufgrund der eben geführten Diskussion sowie der Beobachtungen aus [131] ziehe ich die Schlussfolgerung, dass  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  durch die GKLI & SIC-LDA-KS-Zustandsdichte besser beschrieben wird als durch die CEDA & SIC-LDA-KS-Zustandsdichte. Da ferner in Arbeit [35] gezeigt wird, dass auch für weitere Systeme die Anregungsenergien mit GKLI & SIC-LDA merklich genauer berechnet werden, liegt es nahe, diese Aussage auch auf die KS-Zustandsdichte von NTCDA zu übertragen.

### Anregungsspektrum von DMABN

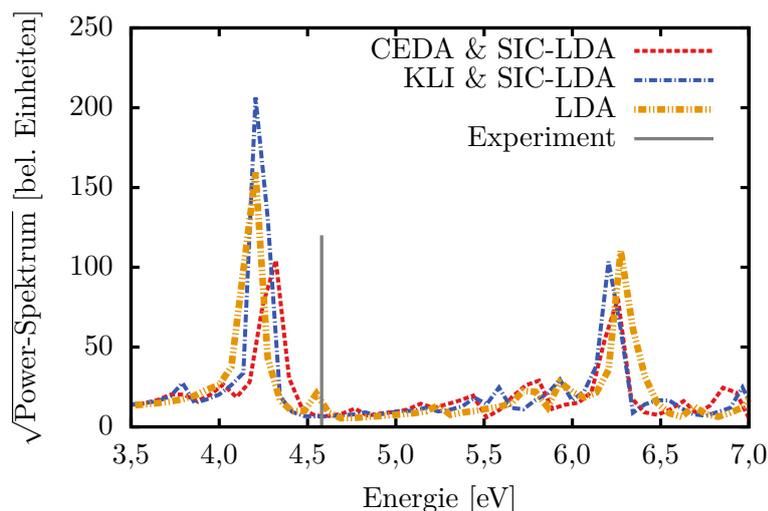
Ein weiteres Molekül, das im Rahmen dieses Kapitels untersucht wird, ist DMABN, dessen Anregungsspektrum in Abbildung 13.5 zu sehen ist. Die experimentell be-



**Abbildung 13.4:** Die obere Abbildung zeigt die KS-Zustandsdichte von SiH<sub>4</sub> und die unteren Abbildung die KS-Zustandsdichte von Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. **Rote Strichlinie:** CEDA & SIC-LDA, **blaue Strich-Punktlinie:** KLI & SIC-LDA und **orangefarbene Strich-Zweipunktlinie:** GKLI & SIC-LDA.

stimmte Ladungstransfer-Anregung dieses Moleküls liegt bei 4,56 eV [132]. Unter einer Ladungstransfer-Anregung versteht man in diesem Zusammenhang eine Anregung, bei welcher Ladung von einer Stelle des Moleküls zu einer anderen Stelle transferiert wird. Diese Anregung kommt somit den Vorgängen beim Ladungstransport, wie er im Rahmen dieser Arbeit diskutiert wird, sehr nahe und wird daher im Folgenden betrachtet.

Eine LDA- sowie KLI & SIC-LDA-Rechnung liefert für dieses System eine Ladungstransfer-Anregung von ca. 4,20 eV. CEDA & SIC-LDA verschiebt diese um 0,10 eV zu 4,30 eV und ähnelt hierbei dem Verhalten von GKLI & SIC-LDA [35], welches die Anregung weiter zu 4,40 eV verschiebt.



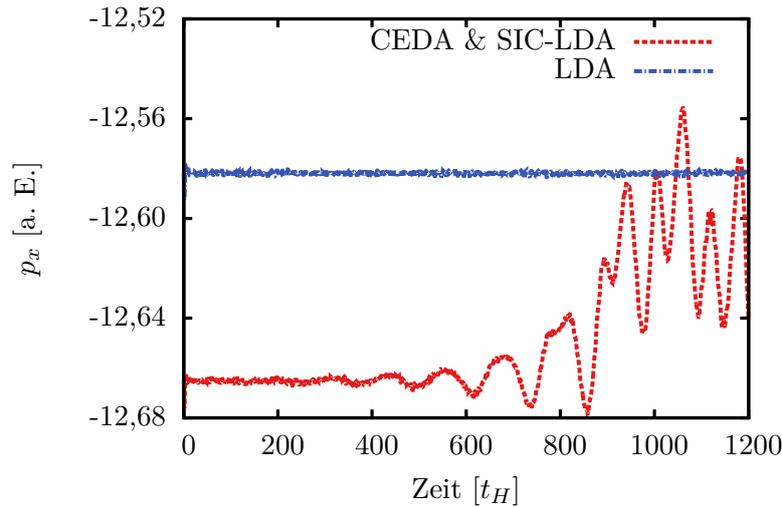
**Abbildung 13.5:** Anregungsspektrum von DMABN. **Rote Strichlinie:** CEDA & SIC-LDA, **blaue Strich-Punktlinie:** KLI & SIC-LDA, **orangefarbene Strich-Zweipunktlinie:** LDA und **vertikale graue Linie:** Experimenteller Wert der CT-Anregung von 4,56 eV [132].

Es zeigt sich somit auch im Fall von DMABN kein merklicher Unterschied zwischen CEDA & SIC-LDA und KLI & SIC-LDA, was die Beobachtungen der Silan- und Disilanrechnungen bestätigt. Der geringe Unterschied von 0,10 eV lässt sich auf kleine Unterschiede in den Eigenwertspektren zurückführen. Der Gegenfeld-Effekt, welcher im Falle der H<sub>8</sub>-Kette beobachtet wird, zeigt somit offensichtlich keine Wirkung bei der Beschreibung des dynamischen Responses.

Da jedoch bereits das LDA-Ergebnis relativ nahen an dem experimentellen Wert liegt, ist dieses System nur bedingt dazu geeignet, den Einfluss der xc-Näherung auf Ladungstransfer-Anregungen zu diskutieren. Mehr als die Erkenntnis, dass CEDA & SIC-LDA die Ladungstransfer-Anregung zumindest nicht schlechter beschreibt als LDA, kann aus diesen Rechnungen eigentlich nicht gewonnen werden.

Um daher den Einfluss der xc-Näherung auf Ladungstransfer-Anregungen hinreichend diskutieren zu können, müsste z. B. das Dipeptid-Molekül aus [35] untersucht werden, da sich dort ein merklicher Unterschied zeigt, je nachdem welche xc-Näherung verwendet wird. Jedoch ist es mir unter Verwendung von CEDA & SIC-LDA nicht gelungen, dieses System für eine Dauer von 60 fs<sup>c</sup> stabil zu propagieren. Wie Abbildung 13.6 am Beispiel der *x*-Komponente des Dipolmoments zeigt, bildet sich in diesem System eine artifizielle Dynamik aus, welche eine Berechnung des Power-Spektrums unmöglich macht. Würde die Rechnung stabil verlaufen, müsste das Dipolmoment um einen konstanten Wert oszillieren und nicht, wie in Abbildung 13.6 gezeigt, divergieren. Am Beispiel des Dipeptids zeigt sich somit die Problematik, welche bereits in Kapitel 10 angesprochen wurde: Da es sich bei  $v_{xc,\sigma}^{\text{CEDA}}$  um keine Funk-

<sup>c</sup>Eine Propagationsdauer von 60 fs wird benötigt, um aussagekräftige Power-Spektren berechnen zu können.



**Abbildung 13.6:**  $x$ -Komponente des Dipolmoments als Funktion der Zeit. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde das System einem Boost mit einer Stärke von  $1 \cdot 10^{-4}$  eV ausgesetzt. **Rote Strichlinie:** Instabile CEDA & SIC-LDA-Rechnung und **blaue Strich-Punktlinie:** Stabile LDA-Rechnung.

tionalableitung eines Energiefunktional nach der Dichte handelt, sondern um eine Näherung an diese Ableitung, ist nicht sichergestellt, dass zeitabhängige Rechnungen stabil verlaufen.

Insgesamt zeigt sich somit am Beispiel dieser vier Systeme ein recht deutliches Bild: Bei der Berechnung des dynamischen Responses besteht einerseits kein wesentlicher Unterschied zwischen CEDA & SIC-LDA und KLI & SIC-LDA, wohingegen GKLI & SIC-LDA diesen stets besser beschreibt. Andererseits ist man erneut mit der Stabilitätsproblematik orbitalabhängiger Funktionale konfrontiert.

## 14 Zusammenfassung

Lässt man sowohl die zeitunabhängigen, als auch die zeitabhängigen Rechnungen nochmals Revue passieren, so muss man, um ein abschließendes Fazit von CEDA & SIC-LDA geben zu können, zwischen diesen beiden Situationen unterscheiden.

Zwar besitzt CEDA & SIC-LDA in **zeitunabhängigen** Rechnungen ein ähnliches Eigenwertspektrum wie KLI & SIC-LDA, jedoch zeigt Ersteres ein Gegenfeld-Verhalten, aufgrund dessen der statische Response deutlich genauer beschrieben wird. Die berechneten Polarisierbarkeiten der Wasserstoffketten liegen hierbei relativ nahe an den entsprechenden Werten von OEP & SIC-LDA. Auch im Falle der Polyacetylenketten ist eine merkliche Verbesserung im Hinblick auf die KLI & SIC-LDA-Rechnungen zu erkennen.

Im Vergleich zu GKLI & SIC-LDA zeigen sich ebenfalls deutliche Unterschiede. So wird einerseits der statische Response erneut besser beschrieben und andererseits die Eigenwerte nicht überkorrigiert. Ebenso ist der Rechenaufwand von CEDA & SIC-LDA merklich geringer. Die Abstände der Eigenwerte zueinander werden hingegen durch GKLI & SIC-LDA besser wiedergegeben.

Für zeitunabhängige Rechnungen stellt die Common-Energy-Denominator-Näherung daher, je nach Anwendung, durchaus eine Alternative zu KLI & SIC-LDA, GKLI & SIC-LDA und in gewissem Sinne auch zu OEP & SIC-LDA dar.

In **zeitabhängigen** Rechnungen zeigt sich allerdings ein vollkommen anderes Bild. Zwar ist auch in diesen Rechnungen ein Gegenfeld-Verhalten von CEDA & SIC-LDA zu erkennen, jedoch hat dieses offensichtlich keinerlei Auswirkung auf die Beschreibung des dynamischen Responses. Der Unterschied zwischen CEDA & SIC-LDA und KLI & SIC-LDA ist vernachlässigbar, wohingegen GKLI & SIC-LDA zu einer merklichen Verbesserung führt. Unabhängig hiervon zeigt CEDA & SIC-LDA erneut die Stabilitätsproblematik orbitalabhängiger Funktionale.

Da zum einen entsprechende Transport-Rechnungen bereits gezeigt haben, dass die Unterschiede zwischen LDA und KLI & SIC-LDA und daher vermutlich auch zwischen LDA und CEDA & SIC-LDA klein sind und zum anderen nicht sichergestellt ist, dass etwaige Rechnungen überhaupt stabil verlaufen, wird CEDA & SIC-LDA nicht für die Systeme aus Teil II verwendet. Der Einfluss der xc-Näherung auf den Ladungstransport kann daher im Rahmen meiner Arbeit nicht weiter diskutiert werden, da es zum momentanen Zeitpunkt nicht möglich ist, den Ladungstransport in den Systemen aus Teil II mit geeigneten xc-Näherungen zu berechnen.

An dieser Stelle möchte ich vermerken, dass ich neben CEDA & SIC-LDA noch einem weiteren Ansatz zur Selbstwechselwirkungskorrektur (ADSIC) nachgegangen bin, welcher in [133] beschrieben wird. Jedoch zeigte sich auch unter Verwendung dieser Näherung kein merklicher Unterschied zu LDA.

Unabhängig von SIC-LDA, habe ich ferner die Verwendung des Becke-Johnson-Potentials [134] zur Beschreibung des Ladungstransportes untersucht. Der wesentliche Unterschied zur Arbeit [119] bestand darin, dass zur Berechnung des Slater-

EXX-Potentials die Näherung nach Becke und Roussel [135] verwendet wurde. Da man zur Konstruktion des Slater-EXX-Potentials erneut Integrale der Art (10.1) bestimmen muss, war es notwendig, auf diese Näherung zurückzugreifen. Um möglichen numerischen Problemen beim Bilden diverser Ableitungen aus dem Weg zu gehen, wurden des Weiteren sog. dämpfende Ableitungen nach Savitzky und Golay [53] verwendet. Jedoch war es auch unter Verwendung all dieser Näherungen nicht möglich, das Modell-Potential für zeitabhängige Rechnungen zu verwenden. Nach kurzer Propagationsdauer wurden selbst einfache Systeme wie  $\text{Na}_2$  instabil.

An dieser Stelle möchte ich das Themengebiet des Ladungstransports endgültig verlassen und zum letzten Teil meiner Arbeit übergehen, der Interpretation von Raster-Kraft-Mikroskop-Aufnahmen innerhalb der KS-Dichtefunktionaltheorie. Gewiss stellt sich die Frage, warum ich innerhalb meiner Arbeit einen derartigen Themenwechsel durchführe. Getreu dem Spruch des römischen Epikers Ovid,

**„Überall herrscht der Zufall. Laß deine Angel nur hängen. Wo du's am wenigsten glaubst, sitzt im Strudel der Fisch.“**

ist der Grund dieses Themenwechsels der pure Zufall. Im Rahmen des Konferenzmoduls meines Promotionsprogrammes besuchte ich den 17. internationalen Workshop „Computational Physics and Material Science: Total Energy and Force Methods“ vom 15. - 17. Januar 2015 in Triest. Auf dieser Konferenz hielt Herr Prof. Dr. James R. Chelikowsky einen Vortrag mit dem Titel “Seeing the covalent bond: Simulating Atomic Force Microscopy Images“, welchen ich im Rahmen des Konferenzmoduls entsprechend aufbereitete. Eine Frage, die sich mir während des Lesens der dazugehörigen Veröffentlichungen stellte - warum die Austausch-Korrelationswechselwirkung bei der Berechnung der Bilder nicht berücksichtigt wird - wollte mir nicht aus dem Kopf gehen. Da auch nach entsprechender Korrespondenz mit Herrn Chelikowsky die Frage nicht beantwortet werden konnte, machte ich mich selbst ans Werk und versuchte den Einfluss der xc-Wechselwirkung auf die berechneten Bilder zu klären. Entstanden ist hierbei der folgende Teil IV meiner Arbeit.



## **Teil IV**

# **Interpretation von Rasterkraftmikroskopaufnahmen innerhalb der Kohn-Sham- Dichtefunktionaltheorie**



## 15 Motivation

Diskussionen werden häufig mit der Aussage beendet, „...ich glaube es dir erst dann, wenn ich es mit meinen eigenen Augen gesehen habe“. Der Grund hierfür ist, dass der Mensch von Natur aus ein stark visuell geprägtes Wesen ist. Das heißt, wir verstehen uns unbekannte Dinge besser oder möglicherweise erst dann, wenn wir sie mit unseren eigenen Augen sehen. Es ist daher unser Bestreben unterschiedliche Dinge sichtbar zu machen, um diese besser interpretieren bzw. überhaupt verstehen zu können. Exemplarisch hierfür steht die Entwicklung der Lichtmikroskopie seit dem 17. Jahrhundert, die ihren Anfang bereits in der Antike nahm, als eine vergrößernde Wirkung von wassergefüllten Glasschalen beobachtet wurde. Gleichwohl liegt es ebenso in unserer Natur, sich nicht mit dem Status quo einer Technologie zufrieden zu geben, sondern immer kleinere Objekte bis hin zu einzelnen Molekülen und Atomen visualisieren zu wollen. Aufgrund ihres geringen Auflösungsvermögens sind optische Spektroskopiemethoden hierzu allerdings nicht in der Lage. Jedoch wurde vor ca. 30 Jahren der Grundstein zur Visualisierung molekularer Strukturen gelegt, als Binnig, Quate und Gerber [136] die Grundidee der Rasterkraftmikroskopie [137–141] präsentierten.

Das elementare Bauteil eines Rasterkraftmikroskops, engl. **atomic force microscope** (AFM), ist der sog. Cantilever. Hierbei handelt es sich um eine Blattfeder, an deren Ende sich eine Spitze, bestehend aus wenigen Atomen, befindet. Der Cantilever wird in die Nähe der zu untersuchenden Probenoberfläche gebracht und die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe detektiert. Das Grundprinzip eines Rasterkraftmikroskops lässt sich im Wesentlichen durch zwei unterschiedliche Betriebsmodi beschreiben, dem sog. contact (static) Modus und dem non-contact (dynamic) Modus.

Im contact (static) Modus wird der Cantilever in vorgegebener Höhe  $z_0$ <sup>a</sup> (zur Erläuterung von  $z_0$  und  $\Delta z$  siehe Abbildung 16.2) entlang der Probenoberfläche verfahren und hierbei an unterschiedlichen Stellen die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe erfasst. Aufgrund dieser Wechselwirkung wird der Cantilever aus seiner Ruhelage ausgelenkt und die Auslenkung mit entsprechender Elektronik detektiert. Da die Auslenkung des Cantilevers aus seiner Ruhelage proportional zur Kraft auf den Cantilever ist und die Kraft wiederum proportional zum Abstand  $\Delta z$  zwischen Cantilever und Probenoberfläche, gibt die Auslenkung des Cantilevers das Höhenprofil der Probenoberfläche wieder und kann zur Erstellung der bekannten Graustufenbilder verwendet werden. Ebenso ist es möglich, die Position  $z_0$  des Cantilevers derart anzupassen, dass die Auslenkung aus der Ruhelage und somit die Kraft auf den Cantilever konstant bleibt. In diesem Fall wird die Position  $z_0$  des Cantilevers zur Erstellung der Graustufenbilder verwendet.

Im zweiten Betriebsmodus, dem non-contact (dynamic) Modus [137], führt der Cantilever eine erzwungene Schwingung um die Ruhelage  $z_0$  mit einer Frequenz nahe seiner Eigenfrequenz aus. Der Cantilever wird erneut in konstantem Abstand  $z_0$  entlang

---

<sup>a</sup>Die Höhe  $z_0$  kann hierbei auch so gewählt werden, dass die Spitze in direktem mechanischen Kontakt mit der Probenoberfläche steht und sich entsprechend des Höhenprofils der Oberfläche verbiegt.

der Probenoberfläche verfahren und die Wechselwirkung an unterschiedlichen Stellen erfasst. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe kommt es zu einer Verschiebung der Eigenfrequenz, welche erneut detektiert wird. Da die Frequenzverschiebung proportional zur Kraft auf den Cantilever ist und diese wiederum proportional zum Abstand  $\Delta z$  zwischen Cantilever und Probenoberfläche, gibt die Frequenzverschiebung ebenfalls das Höhenprofil der Probe wieder und kann zur Erstellung der Graustufenbilder verwendet werden. Unter Verwendung des non-contact (dynamic) Modus ist man mittlerweile in der Lage, einzelne Moleküle abzubilden, wie die Arbeiten [6–11] zeigen. Die folgenden Überlegung beziehen sich daher ausschließlich auf diesen Betriebsmodus.

Da sich einem einzelnen Molekül nur bedingt ein Höhenprofil zuordnen lässt, stellt sich beim Betrachten experimenteller Aufnahmen, wie z. B. aus Abbildung 15.1, möglicherweise die Frage, welche Informationen über das Molekül in der jeweiligen Abbildung enthalten sind bzw. wie die jeweiligen Abbildungen zu interpretieren sind? Etwas präziser formuliert: Gibt es eine wohl definierte, berechenbare physikalische Größe, welche, als Graustufenbild aufgetragen, Bilder ähnlich zu den experimentellen Aufnahmen liefert? An Bedeutung gewinnt diese Frage vielleicht mit folgender Überlegung: Nimmt man von einer Oberfläche mit unbekannter Struktur ein AFM-Bild auf, so lassen sich aus diesem nicht immer eindeutig die Positionen der einzelnen Atome bestimmen, wie es in Arbeit [12] am Beispiel der Ge/Si (105) Oberfläche gezeigt wird. Wäre nun ein Verfahren bekannt, dass zu gegebener Oberfläche das dazugehörige AFM-Bild berechnet, so wäre es vielleicht möglich, dieses Verfahren zu invertieren, um somit aus der experimentellen Aufnahme die Struktur der Oberfläche zu rekonstruieren.

Da es meiner Meinung nach bis zum heutigen Zeitpunkt nicht geklärt ist, welche Informationen über das Molekül eigentlich in den Graustufenbildern enthalten sind beziehungsweise ob es einen derartigen Zusammenhang zwischen einer wohl definierten, berechenbare physikalischen Größe und dem experimentellen Bild gibt, möchte ich dieser Fragestellung im Rahmen meiner Arbeit nachgehen.

Alle bisher entwickelten Verfahren zur Simulation von AFM-Aufnahmen lassen sich im Wesentlichen durch zwei unterschiedliche Ansätze beschreiben, die ich im Folgenden erläutern werde.

### Explizite Simulation des Cantilevers

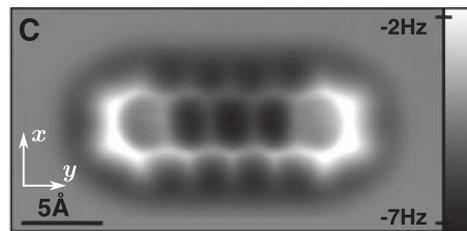
Ein Ansatz [9, 142–150] besteht darin, die Kraft auf den Cantilever durch die explizite Simulation des Cantilevers und der Probe zu berechnen. Hierbei wird angenommen, dass lediglich die Spitze des Cantilevers mit der Probe wechselwirkt und sich somit der gesamte Cantilever auf seine Spitze reduzieren lässt. Die Blattfeder wird daher in allen Rechnungen stets vernachlässigt. Die Spitze wird anschließend durch wenige Atome modelliert [146, 147, 149] und an unterschiedlichen Stellen  $(x, y)$  über der Probe positioniert [9, 147, 148]. Die Gesamtenergie  $E(x, y, z)$  des Systems, bestehend aus Spitze und Probe, wird als Funktion der  $z$ -Position der Spitze z. B. mittels einer GZ-DFT-Rechnung berechnet und aus dieser die Kraft auf die Spitze gemäß

$$\mathbf{F}(x, y, z) = -\nabla E(x, y, z) \quad (15.1)$$

bestimmt. Aus der Kraft kann anschließend die Frequenzverschiebung [151–154] des Cantilevers ermittelt werden, welche zur Erstellung des Graustufenbildes verwendet wird.

Da die exakte Geometrie der Spitze nicht bekannt ist, werden für die Rechnungen Modellspitzen verwendet. Wie jedoch die Arbeiten [146] und [147] zeigen, lassen sich die Ergebnisse der Rechnungen nur bedingt mit experimentellen Messungen vergleichen, da sich je nach verwendeter Spitzengeometrie unterschiedliche Kräfte  $\mathbf{F}(x, y, z)$  und somit unterschiedliche Graustufenbilder ergeben.

Unabhängig vom Einfluss der Spitzengeometrie ist der Rechenaufwand dieses Verfahrens enorm, da für jede Position der Spitze eine vollständige Grundzustandsrechnung durchgeführt werden muss. Für eine Aufnahme von Pentacen analog zu Abbildung 15.1 würde dies bedeuten: In einer Rechnung wäre eine  $x$ -Achse von  $-10 a_0$  bis  $10$



**Abbildung 15.1:** Experimentelle Aufnahme von Pentacen aus Publikation [9]. Erlaubnis zum Verwenden dieser Abbildung wurde von AASS eingeholt.

$a_0$  und eine  $y$ -Achse von  $-15 a_0$  bis  $15 a_0$  vonnöten, um das Molekül vollständig in der  $x, y$ -Ebene abzudecken<sup>b</sup>. Positioniert man die Spitze an unterschiedlichen Stellen im Abstand von  $0,3 a_0$ , müsste daher der Grundzustand 6666-mal berechnet werden. Unter Verwendung von PARSEC dauert eine Grundzustandsrechnung für Pentacen mit LDA als Austausch-Korrelationsfunktional in etwa 1,7 Stunden<sup>c</sup>. Da zur Berechnung des Gradienten der Energie bezüglich der  $z$ -Komponente die Energie für mindestens zwei unterschiedliche  $z$ -Werte bestimmt werden muss, müssten somit 13332 Grundzustandsrechnungen durchgeführt werden. Die Berechnung des Bildes würde daher in etwa 2,6 Jahre in Anspruch nehmen. Gewiss ist es fragwürdig, ob eine derart hohe Auflösung des Bildes benötigt wird. Ferner ließe sich die Berechnung sehr effizient parallelisieren, da alle Rechnungen unabhängigen voneinander durchgeführt werden können. Stünde daher eine entsprechend große Anzahl an CPUs zur Verfügung, würde diese Rechnung lediglich 1,7 Stunden dauern. Jedoch möchte ich die Dauer von ca. 2,6 Jahren im weiteren Verlauf des Kapitels mit einem anderen Verfahren vergleichen, welches das Bild genau mit dieser Auflösung und unter Verwendung zweier Knoten mit jeweils 8 Prozessoren berechnet. Aufgrund des enormen Rechenaufwandes und der Spitzenproblematik wird das Verfahren der expliziten Spitzensimulation im Folgenden nicht weiter betrachtet.

<sup>b</sup>Diese Größen ergeben sich aus Abbildung 18.4(a).

<sup>c</sup>Die Rechnung wurde auf dem Cluster btrzx5 mit 2 Knoten á 8 Prozessoren durchgeführt.

---

## Cantilever als polarisierbares Objekt

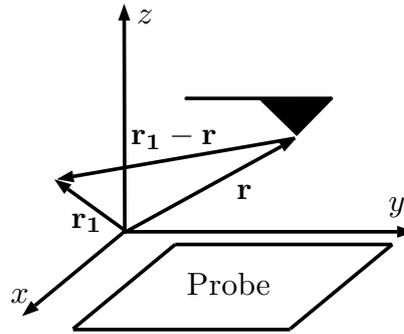
Der zweite Ansatz [12, 13] zur Simulation von AFM-Aufnahmen versucht genau diese beiden Defizite (Spitzengeometrie und Rechenaufwand) zu beheben, indem die Spitze lediglich als ein polarisierbares Objekt betrachtet wird, ohne ihre Geometrie näher zu spezifizieren. Zur Berechnung der Kraft wird lediglich die klassische elektrostatische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe benötigt, aus welcher sich erneut die Frequenzverschiebung [151–154] bestimmen lässt. Da die Wechselwirkung in diesem Ansatz durch eine einzige Grundzustandsrechnung der Probe hinreichend bestimmt wird (näheres hierzu in Kapitel 16), erweist sich dieses Verfahren zudem als sehr effizient. Verwendet man erneut als Beispiel Abbildung 15.1, so reduziert sich die Rechenzeit von 2,6 Jahren auf 1,7 Stunden.

**Aber**, da sowohl die Spitze als auch die Probe als semi-klassische Systeme betrachtet werden und die Wechselwirkung zwischen diesen lediglich aus der klassischen elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung besteht, enthält das Verfahren aus [12] und [13] keine Pauli- oder allgemein keine Austausch-Korrelationswechselwirkung (zur Klärung der Begriffe Pauli- und Austausch-Korrelationswechselwirkung siehe Anhang C.1). Wie aber Gross *et al.* [9] und Ondráček *et al.* [147] zeigen, spielt die Austausch-Korrelationswechselwirkung eine entscheidende Rolle bei der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe und sollte daher in einem Verfahren zur Simulation von AFM-Aufnahmen nicht fehlen.

Die zuvor beschriebene Methode der expliziten Spitzensimulation enthält diese Art von Wechselwirkung in ganz natürlicher Weise, da bei der Berechnung der Gesamtenergie des Systems [9, 147, 148] über das Lösen der KS-Gleichungen die Austausch-Korrelationsenergie berücksichtigt wird.

Aufgrund dessen wird daher in Kapitel 16 ein Verfahren entwickelt, welches die Vorteile beider Verfahren vereinen soll, d. h. die genau Geometrie der Spitze nicht benötigt und somit effizient ist und zum anderen die Austausch-Korrelationswechselwirkung zwischen Spitze und Probe in erster Näherung berücksichtigt. Das Verfahren aus den Arbeiten [12] und [13] ist hierbei als Spezialfall enthalten, wird jedoch auf eine gänzlich andere Weise motiviert. In Kapitel 17 wird das entwickelte Verfahren an unterschiedlichen Systemen getestet und hierbei, wenn möglich, der Vergleich zu experimentellen Daten und zum Verfahren aus den Arbeiten [12] und [13] gezogen. In Kapitel 18 wird der Einfluss der xc-Näherung auf die berechneten AFM-Aufnahmen diskutiert. Abschließend wird in Kapitel 19 eine Zusammenfassung sowie ein Ausblick gegeben. Die gesamte Darstellung der Thematik orientiert sich hierbei an meiner Publikation [155].

## 16 Theorie zur Berechnung von Rasterkraftmikroskopaufnahmen



**Abbildung 16.1:** Definition der Größen  $\mathbf{r}$  als Position des Cantilevers im Raum,  $\mathbf{r}_1$  als beliebiger Raumpunkt und  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}$  als Abstandsvektor zwischen Cantilever und Raumpunkt  $\mathbf{r}_1$ .

Die Grundgleichung des folgenden Verfahrens bildet der Zusammenhang

$$\mathbf{F}(x, y, z) = -\nabla E_{\text{SP}}(x, y, z), \quad (16.1)$$

wobei  $E_{\text{SP}}$  nicht die Gesamtenergie des Systems bestehend aus Spitze und Probe beschreibt, sondern die Wechselwirkungsenergie zwischen Spitze und Probe, definiert als:

$$E_{\text{SP}}(x, y, z) = E_{\text{SP}}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) v_{\text{SP}}(\mathbf{r}_1) d^3 r_1 \quad (16.2)$$

Der Punkt  $\mathbf{r}$  bestimmt hierbei die Position der Spitze im Raum (siehe hierzu Abbildung 16.1),  $v_{\text{SP}}(\mathbf{r}_1)$  beschreibt das Wechselwirkungspotential zwischen Spitze und Probe an einem beliebigen Raumpunkt  $\mathbf{r}_1$  und  $\rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})$  entspricht der Ladungsdichte der Spitze am Punkt  $\mathbf{r}_1$ , wenn sich die Spitze der Stelle  $\mathbf{r}$  befindet. Im Gegensatz zur Elektronendichte  $n$ , enthält  $\rho$  sowohl die Elektronen-, als auch die Kerndichte der Spitze.

Gleichung (16.2) beschreibt im mathematischen Sinne eine Faltung der beiden Größen  $\rho$  und  $v_{\text{SP}}$ , lässt sich jedoch unter folgendem Gesichtspunkt auch anschaulich motivieren. Das Integral

$$E_{\text{SP}}(0) = \int \rho(\mathbf{r}_1) v_{\text{SP}}(\mathbf{r}_1) d^3 r_1 \quad (16.3)$$

bestimmt für Position  $\mathbf{r} = 0$  der Spitze die Wechselwirkungsenergie zwischen Spitze und Probe, indem es die Beiträge  $\rho(\mathbf{r}_1) v_{\text{SP}}(\mathbf{r}_1)$  an allen Punkten  $\mathbf{r}_1$  um die Position der Spitze aufsummiert. Möchte man hingegen die Wechselwirkungsenergie  $E_{\text{SP}}$  bestimmen, falls sich die Spitze an der Stelle  $\mathbf{r}$  befindet, so muss diese vom Ursprung an die Stelle  $\mathbf{r}$  verschoben werden. Genau dies erfolgt durch die Transformation  $\rho(\mathbf{r}_1) \rightsquigarrow \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})$ , was wiederum Gleichung (16.2) liefert.

Da die Dichte der Spitze nur in der Umgebung um ihre Position  $\mathbf{r}$  näherungsweise von Null verschieden ist, setzt sich der Hauptbeitrag des Integrals lediglich aus diesen Punkten um  $\mathbf{r}$  zusammen, was eine Taylor-Entwicklung des Potentials  $v_{\text{SP}}(\mathbf{r}_1)$  um  $\mathbf{r}$  rechtfertigt:

$$v_{\text{SP}}(\mathbf{r}_1) \approx v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) + \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \quad (16.4)$$

Diese Entwicklung, eingesetzt in Gleichung (16.2), liefert:

$$E_{\text{SP}}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) [v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) + \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})] d^3 r_1 \quad (16.5)$$

Da sowohl  $v_{\text{SP}}(\mathbf{r})$ , als auch  $\nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r})$  von der Integrationsvariablen unabhängig sind, können beide Terme aus dem Integral gezogen werden:

$$\begin{aligned} E_{\text{SP}}(\mathbf{r}) &= v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) \int \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d^3 r_1 + \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) \cdot \int \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d^3 r_1 = \\ &= v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) Q + \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) \cdot \int \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d^3 r_1 \end{aligned} \quad (16.6)$$

mit  $Q$  als Gesamtladung der Spitze. Das verbleibende Integral,

$$\mathbf{p} = \int \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d^3 r_1, \quad (16.7)$$

entspricht dem Dipolmoment der Spitze. Die Wechselwirkungsenergie kann somit geschrieben werden als:

$$E_{\text{SP}}(\mathbf{r}) = v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) Q + \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} \quad (16.8)$$

Das Dipolmoment  $\mathbf{p}$  der Spitze setzt sich im Allgemeinen aus zwei Beiträgen zusammen, einem permanenten Dipolmoment  $\mathbf{p}_{\text{per}}$  und einem induzierten Dipolmoment  $\mathbf{p}_{\text{ind}}$ . Das induzierte Dipolmoment soll proportional zum Gradienten von  $v_{\text{SP}}(\mathbf{r})$  sein, d. h.,

$$\mathbf{p}_{\text{ind}} \approx \tilde{\alpha} \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r}), \quad (16.9)$$

weshalb man als Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie,

$$E_{\text{SP}}(\mathbf{r}) = v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) Q + \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) \cdot [\mathbf{p}_{\text{per}} + \tilde{\alpha} \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r})], \quad (16.10)$$

erhält. Gleichung (16.9) ist von Bedeutung für die spätere Diskussion, denn gemäß

$$\mathbf{p}_{\text{ind}} \approx \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}) \approx \tilde{\alpha} \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) \quad (16.11)$$

fordert sie, dass das Dipolmoment nicht nur durch ein klassisches elektrisches Feld hervorgerufen wird, sondern durch alle Beiträge, welche im Wechselwirkungspotential  $v_{\text{SP}}(\mathbf{r})$  enthalten sind.

Laut Gleichung (16.1) kann die Kraft auf die Spitze somit über

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla E_{\text{SP}}(\mathbf{r}) = -\nabla \{v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) Q + \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) \cdot [\mathbf{p}_{\text{per}} + \tilde{\alpha} \nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r})]\} \quad (16.12)$$

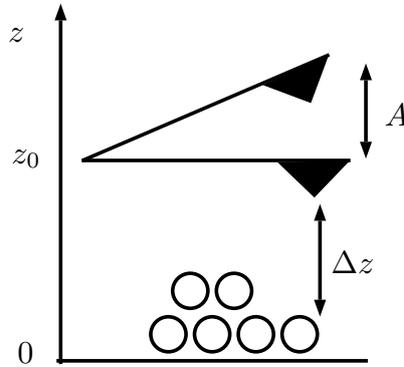
berechnet werden. Nimmt man des Weiteren an, dass die Spitze elektrisch neutral ist ( $Q = 0$ ) und ferner kein permanentes Dipolmoment besitzt ( $\mathbf{p}_{\text{per}} = 0$ ), reduziert sich die Kraft auf folgenden Ausdruck:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\tilde{\alpha} \nabla |\nabla v_{\text{SP}}(\mathbf{r})|^2 \quad (16.13)$$

Gleichung (16.13) stellt ebenfalls den zentralen Zusammenhang in den Arbeiten [12, 13] dar, wurde dort aber auf gänzlich andere Weise motiviert.

Ein direkter Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist jedoch mittels der Kraft nicht möglich, da nicht die Kraft als Messgröße zum Erstellen der Graustufenbilder verwendet wird, sondern die Änderung der Eigenfrequenz des Cantilevers aufgrund der Wechselwirkung mit der Probe. Der Zusammenhang zwischen der Kraft auf den Cantilever und seiner Frequenzverschiebung wird ausführlich in Anhang C.2 sowie in den Arbeiten [151–154] diskutiert. Im Hauptteil werde ich lediglich auf diesen Zusammenhang zurückgreifen.

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird für alle Rechnungen die folgende Anordnung von Probe und Cantilever festgelegt: Die Probe befindet sich in der  $x, y$ -Ebene, die Aufnahme des AFM-Bildes erfolgt in einer Ebene parallel zur  $x, y$ -Ebene und der Cantilever schwingt in  $z$ -Richtung (siehe hierzu auch Abbildung 16.1 und Abbildung 16.2). Die Änderung der Eigenfrequenz an einem gegebenen Punkt  $(x, y)$  ist in diesem



**Abbildung 16.2:** Oszillierender Cantilever in  $z$  Richtung, mit  $z_0$  als Ruhelage,  $A$  als Amplitude der Oszillation und  $\Delta z$  als Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche, welche schematisch durch Kreise dargestellt wird.

Fall gegeben durch

$$\Delta f(x, y) = \frac{f_0}{\pi A^2 k} \int_{-A}^A \tilde{k}(x, y, z_0 - q) \sqrt{A^2 - q^2} dq, \quad (16.14)$$

wobei  $\tilde{k}(x, y, z) = -\partial F_z(x, y, z)/\partial z$ ,  $f_0$  die ungestörte Eigenfrequenz des Cantilevers und  $k$  dessen Federkonstante ist. Die Amplitude  $A$  der Oszillation sowie die Ruhelage  $z_0$  des Cantilevers gehen in diesen Zusammenhang als Parameter ein, welche entsprechend gewählt werden müssen (siehe hierzu Kapitel 17). Da in Gleichung (16.14) lediglich die Kraft in  $z$ -Richtung berücksichtigt wird, werden laterale Kräfte auf den Cantilever vernachlässigt.

Über Gleichung (16.14) kann somit eine Größe berechnet werden, die einen direkten Vergleich zwischen Theorie und Experiment erlaubt. Mittels Gleichung (16.13) wird hierzu bei bekanntem Wechselwirkungspotential  $v_{\text{SP}}(\mathbf{r})$  die Kraft auf den Cantilever bestimmt, über Gleichung (16.14) die dazugehörige Frequenzverschiebung berechnet und hieraus anschließend das Graustufenbild erstellt. Zur Erstellung des Graustufenbildes müssen die genauen Werte der Größen  $\tilde{\alpha}$ ,  $f_0$  und  $k$  nicht bekannt sein, da Graustufenbilder lediglich das relative Verhältnis der Elemente eines Datensatzes wiedergeben. Unterscheiden sich daher zwei Datensätze um eine multiplikative Konstante, liefern beide Datensätze das gleiche Graustufenbild. Betrachtet man nochmals Gleichung (16.14), so gehen die Größen  $\tilde{\alpha}$ ,  $f_0$  und  $k$  in diese lediglich als multiplikative Konstanten ein. In den Rechnungen wird daher  $\tilde{\alpha}$  und  $f_0/\pi A^2 k$  zu eins gewählt. Die einzige unbekannte Größe in diesem Zusammenhang ist somit das Wechselwirkungspotential  $v_{\text{SP}}(\mathbf{r})$ , welches im Folgenden diskutiert wird.

In den Arbeiten [12] und [13] wird diese Wechselwirkung durch die klassische elektrostatische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe angenähert. Hierzu werden die KS-Gleichungen (2.14) der Probe ohne Anwesenheit der Spitze gelöst und anschließend als Wechselwirkungspotential  $v_{\text{SP}}$  die Summe aus Hartree- und externem Potential verwendet, d. h.,

$$v_{\text{SP}}(\mathbf{r}) = v_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (16.15)$$

wobei in  $v_{\text{ext}}$  lediglich der lokale Anteil des ionischen Pseudopotentials berücksichtigt wird. Ich möchte an dieser Stelle betonen, dass die Argumentation in [12] und [13] vollkommen konsistent und stimmig ist, wenn Spitze und Probe lediglich als quasi-klassische Objekte betrachtet werden. In diesem Fall wird die Wechselwirkung zwischen diesen ausschließlich durch die klassische elektrostatische Wechselwirkung beschrieben, welche eben durch  $v_{\text{Hartree}}$  und  $v_{\text{ext}}$  gegeben ist. In diesem Zusammenhang darf man jedoch eine Annahme des Verfahrens nicht vergessen. Die Berechnung des Hartree-Potentials erfolgt ohne Berücksichtigung der Spitze, d. h., die Probe wird isoliert im Vakuum betrachtet. Etwaige Veränderungen der Struktur der Probe, welche sich auf die Wechselwirkung mit der Spitze zurückführen lassen, werden in diesem Verfahren nicht berücksichtigt. Wie der Vergleich mit experimentellen Daten in den Arbeiten [12] und [13] zeigt, ist dieser Schritt durchaus gerechtfertigt.

Jedoch erscheint mir die Annahme, Spitze und Probe lediglich als quasi-klassische Objekte zu betrachten und somit die Wechselwirkung zwischen diesen auf die klassische elektrostatische Wechselwirkung zu reduzieren, als unzureichend, da die Längenskalen der an der Rasterkraftmikroskopie beteiligten Vorgänge durchaus in einer Größenordnung liegen, in welcher Austausch-Korrelationseffekte, d. h. Effekte jenseits der klassischen elektrostatischen Wechselwirkung, von Bedeutung sein können. Ferner wird in diesem Zusammenhang bereits in den Arbeiten [9] und [147] gezeigt, dass die Austausch-Korrelationswechselwirkung eine entscheidende Rolle in der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe spielt und hierbei für den Kontrast der Aufnahmen

verantwortlich ist. Es wäre daher durchaus schlüssig, diese Wechselwirkung ebenfalls im Verfahren aus [12] und [13] zu berücksichtigen, welches sich ja bereits bei der Beschreibung unterschiedlicher Oberflächen bewiesen hat und somit eine gute Ausgangslage darstellt.

Die Hinzunahme der Austausch-Korrelationswechselwirkung kann innerhalb dieses Verfahrens relativ einfach und durchaus intuitiv durch die Addition des Austausch-Korrelationspotentials  $v_{xc}$  zum Wechselwirkungspotential  $v_{SP}$  (16.15) erfolgen. Das heißt, das gesamte lokale KS-Potential des Moleküls entspricht jetzt dem Wechselwirkungspotential  $v_{SP}$ . Dieser Schritt berücksichtigt die Austausch-Korrelationswechselwirkung gewiss nur näherungsweise und gibt dem Austausch-Korrelationspotential zweifelsohne eine Bedeutung, welche nicht exakt begründet werden kann, da innerhalb des Kohn-Sham-Formalismus nur die Dichte eine strenge physikalische Bedeutung hat. Jedoch bin ich der Meinung, dass diese Näherung zweckdienlich und durchaus berechtigt ist, da sie gemäß Gleichung (16.11) fordert, dass das Dipolmoment nicht nur durch klassische elektrostatische Kräfte hervorgerufen wird, sondern ebenso durch nicht-klassische Elektron-Elektron-Wechselwirkungseffekte, welche innerhalb des KS-Formalismus eben durch  $v_{xc}$  beschrieben werden<sup>a</sup>. Es empfiehlt sich daher, das Wechselwirkungspotential gemäß

$$v_{SP}(\mathbf{r}) = v_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (16.16)$$

zu berechnen.

Lässt man das gesamte Verfahren nochmals Revue passieren, so zeigt sich einerseits, dass die genaue Geometrie der Spitze nicht zur Berechnung der Aufnahmen benötigt wird und andererseits, dass durch die Addition des Austausch-Korrelationspotentials zu  $v_{SP}$  Effekte jenseits der klassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt werden können. Da zur Berechnung des Wechselwirkungspotentials der Grundzustand der Probe lediglich einmal berechnet werden muss, ist diese Methode zudem sehr effizient. Wie bereits in der Einleitung angedeutet, könnte dieser Ansatz somit die Vorteile der beiden etablierten Verfahren kombinieren. Die Motivation der Methode sowie die Addition des Austausch-Korrelationspotentials zu  $v_{SP}$  stellen hierbei die wesentlichen Unterschiede zu den Arbeiten [12] und [13] dar.

Mit Hilfe der Rechnungen im folgenden Kapitel möchte ich nun überprüfen, inwiefern sich die Addition des Austausch-Korrelationspotentials zu  $v_{SP}$  auf die berechneten Bilder auswirkt und insbesondere, ob sich hierdurch eine Verbesserung oder Verschlechterung im Hinblick auf experimentelle Aufnahmen zeigt.

---

<sup>a</sup>An dieser Stelle wird der Spin-Index  $\sigma$  vernachlässigt, da im Folgenden lediglich spin-unpolarisierte Systeme betrachtet werden.

# 17 Rasterkraftmikroskopaufnahmen einzelner Moleküle

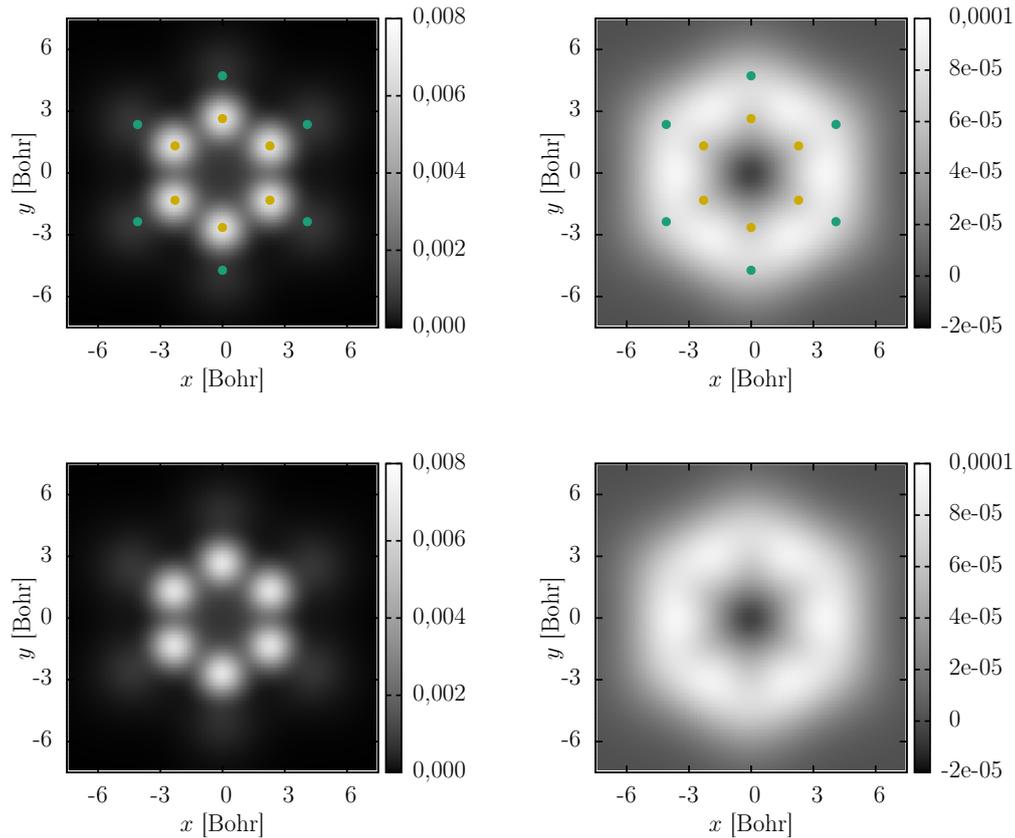
## 17.1 Benzol

Während in [9] und [10] experimentelle AFM-Aufnahmen von unterschiedlichsten Benzolverbindungen gezeigt werden, möchte ich mich für die ersten Testrechnungen lediglich auf ein einzelnes Benzolmolekül beschränken. Da Benzol den Grundbaustein von Pentacen bildet, welches z. B. in [9] untersucht wird und dessen experimentelle Aufnahme in Abbildung 15.1 zu sehen ist, liegen somit zumindest näherungsweise experimentelle Daten zu Vergleichszwecken vor. Ich bin mir bewusst, dass die Diskussion des AFM-Bildes von Benzol unter Verwendung der experimentellen Aufnahme von Pentacen vielleicht fragwürdig ist, jedoch vermute ich aufgrund der deutlichen Unterschiede, dass die hier diskutierten Abweichungen nicht einer unpassend gewählten Referenz geschuldet sind. Um etwaige Zweifel an diesem Schritt auszuräumen, wird in Kapitel 17.2 ein weiteres Molekül untersucht, welches einen direkten Vergleich zwischen Theorie und Experiment erlaubt.

Für alle Rechnungen in diesem Kapitel wird stets LDA als xc-Näherung verwendet. Auch wenn im Falle von Ausdruck (16.15) das Austausch-Korrelationspotential nicht in  $v_{\text{SP}}$  berücksichtigt wird, wird es dennoch zum Lösen der KS-Gleichungen benötigt.

Die Aufnahmen, welche man unter Verwendung von Gleichung (16.15) für  $v_{\text{SP}}$  erhält, d. h. ohne Berücksichtigung des Austausch-Korrelationspotentials, lassen sich im Wesentlichen durch zwei unterschiedliche Arten an Bildern beschreiben, welche exemplarisch durch die beiden Abbildungen in Figur 17.1 gegeben sind. Bei sehr kleiner Wahl von  $z_0$  zeigt sich ein dritte Art. Jedoch halte ich diese Werte von  $z_0$  für unphysikalisch, da in diesen Fällen die Spitze die Probenoberfläche berühren oder durchdringen würde. Auf die entsprechenden Bilder gehe ich daher nicht weiter ein. Ist die Ruhelage  $z_0$  des Cantilevers kleiner oder gleich  $5,6 a_0$ , erhält man Aufnahmen entsprechend Abbildung 17.1(a). Die Kohlenstoffatome sind im Wesentlichen als helle weiße Punkte zu erkennen, während die Wasserstoffatome ein sehr schwaches Signal in Form einzelner Strahlen liefern. Das Signal der Kohlenstoffatome wird im Folgenden als „punktförmig“ bezeichnet, das Signal der Wasserstoffatome als „strahlenförmig“.

Betrachtet man die experimentelle Aufnahme aus Abbildung 15.1, so zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen Theorie und Experiment: *Erstens*, das Signal der Kohlenstoffatome weist keine „punktförmige“ Struktur auf. Die Bereiche mit erhöhter Intensität geben vielmehr die Außenseite der C6-Ringe wieder. *Zweitens*, die Strahlen der Wasserstoffatome lassen sich im Experiment deutlich besser erkennen. Und *drittens* endet das Signal der Wasserstoffatome in Abbildung 15.1 nicht abrupt, sondern geht vielmehr kontinuierlich in das Signal der Kohlenstoffatome über. Die einzige Gemeinsamkeit zwischen Theorie und Experiment ist lediglich die „strahlenförmige“ Struktur des Signales der Wasserstoffatome. Eine Übereinstimmung mit dem experi-



(a) AFM-Bild von Benzol mit einer Ruhelage von  $z_0 = 5 a_0$ . (b) AFM-Bild von Benzol mit einer Ruhelage von  $z_0 = 6,6 a_0$ .

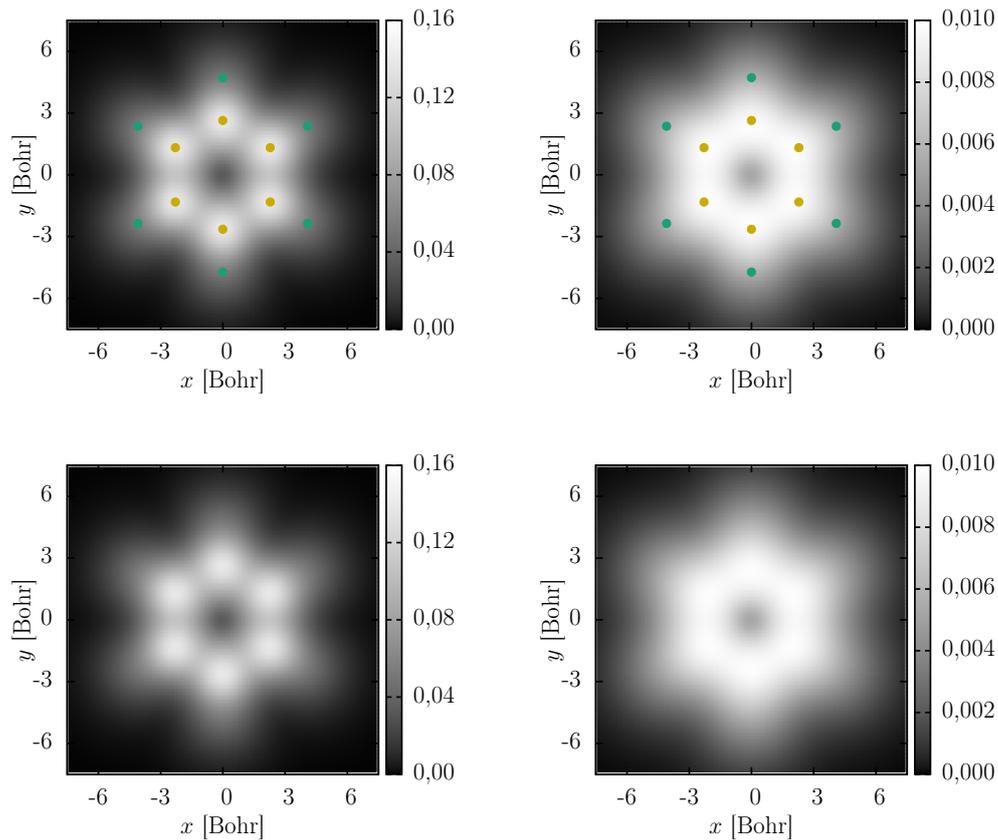
**Abbildung 17.1:** Berechnetes AFM-Bild von Benzol unter Verwendung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.15). Die Abbildung zeigt die Frequenzverschiebung des Cantilevers  $\Delta f$  als Funktion seiner  $(x, y)$ -Position für eine Ruhelage von  $z_0 = 5 a_0$  (**links**) und  $z_0 = 6,6 a_0$  (**rechts**). Der Parameter  $A$  beträgt in Anlehnung an das Experiment aus [11]  $A = 2 a_0$ . Die grünen Punkte in den oberen beiden Bildern markieren die Positionen der Wasserstoffatome und die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome. Die beiden unteren Bilder zeigen die gleichen Graustufenbilder lediglich ohne Markierung der Atome.

mentellen Bild ist daher nur bedingt gegeben.

Da in den Arbeiten [9] und [10] keine Absolutwerte der Ruhelagen angegeben werden, könnte man vermuten, dass deren Wahl eventuell die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment erklärt. Abbildung 17.1(b) zeigt exemplarisch ein Bild mit deutlich größerer Ruhelage. Zwar ist das „punktförmige“ Signal der Kohlenstoffatome verschwunden, jedoch zeigt dieses Bild ansonsten keinerlei Gemeinsamkeiten mit der experimentellen Aufnahme. Die Positionen der Kohlenstoffatome können mit viel gutem Willen durch die leicht **reduzierte** Intensität in ihrer Nähe ausgemacht werden. Jedoch gleicht dieses Verhalten in keinsten Weise dem Experiment, da dort die

Positionen der Kohlenstoffatome durch Stellen erhöhter Intensität zu sehen sind. Die Wasserstoffatome hingegen sind in Abbildung 17.1(b) überhaupt nicht zu erkennen. Insgesamt fällt die Übereinstimmung mit dem Experiment somit deutlich geringer aus, als in Abbildung 17.1(a).

Da keines der beiden Bilder aus Abbildung 17.1 wirklich überzeugen kann, liegt der Verdacht nahe, dass vielleicht die fehlende Austausch-Korrelationswechselwirkung die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment erklärt. Im nächsten Schritt wird daher dieser Frage durch die Verwendung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.16) nachgegangen.



(a) AFM-Bild von Benzol mit einer Ruhelage von  $z_0 = 5 a_0$ . (b) AFM-Bild von Benzol mit einer Ruhelage von  $z_0 = 6,6 a_0$ .

**Abbildung 17.2:** Berechnetes AFM-Bild von Benzol unter Verwendung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.16). Die Abbildung zeigt die Frequenzverschiebung des Cantilevers  $\Delta f$  als Funktion seiner  $(x, y)$ -Position für eine Ruhelage von  $z_0 = 5 a_0$  (**links**) und  $z_0 = 6,6 a_0$  (**rechts**). Der Parameter  $A$  beträgt in Anlehnung an des Experiment aus [11]  $A = 2 a_0$ . Die grünen Punkte in den oberen beiden Bildern markieren die Positionen der Wasserstoffatome und die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome. Die beiden unteren Bilder zeigen die gleichen Graustufenbilder lediglich ohne Markierung der Atome.

Abbildung 17.2 zeigt die AFM-Aufnahme, welche man unter Verwendung von Gleichung (16.16) für  $v_{\text{SP}}$  erhält, d. h. das Austausch-Korrelationspotential wird jetzt bei der Berechnung der Bilder berücksichtigt. Die unterschiedlichen Aufnahmen lassen sich erneut, je nach Wahl der Ruhelage  $z_0$ , durch zwei Arten an Bildern beschreiben. Ist die Ruhelage des Cantilevers kleiner oder gleich  $5,6 a_0$ , ähneln die Aufnahmen Abbildung 17.2(a), für alle größeren Werte Abbildung 17.2(b).

Beim Vergleich von Abbildung 17.2(a) mit Abbildung 17.1(a) zeigen sich drei wesentliche Unterschiede: *Erstens*, zwar erscheinen die Kohlenstoffatome erneut als helle weiße Punkte, jedoch trägt auch der Bereich zwischen diesen zum Signal bei. *Zweitens*, das „strahlenförmige“ Signal der Wasserstoffatome ist merklich stärker ausgeprägt als in Abbildung 17.1(a) und geht *drittens* deutlich „sanfter“ in das Signal der Kohlenstoffatome über. Im Vergleich zum Experiment sind die Strahlen der Wasserstoffatome zwar breiter, aber in Übereinstimmung mit dem Experiment ist deren Signal schwächer als das Signal der Kohlenstoffatome. Wesentliche Defizite aus Abbildung 17.1(a) scheint die Modifikation des Wechselwirkungspotentiales somit bereits zu beheben.

Da die „punktförmige“ Struktur der Kohlenstoffatome jedoch im Experiment nicht zu erkennen ist, wird die Ruhelage des Cantilevers erneut auf  $6,6 a_0$  erhöht. Abbildung 17.2(b) zeigt die dazugehörige AFM-Aufnahme. Die „punktförmige“ Struktur der Kohlenstoffatome ist vollständig verschwunden. Die Kohlenstoffatome des C6-Ringes tragen in etwa in gleicher Weise zum Signal bei, wie der Bereich zwischen diesen. Zwar ist der Ring merklich breiter als im Experiment, jedoch wird dessen Struktur besser wiedergegeben, als in Abbildung 17.1(b). Ferner sind die Strahlen der Wasserstoffatome deutlich zu sehen. Im Hinblick auf das Experiment zeigt sich somit eine merkliche Verbesserung der berechneten Aufnahmen.

Die Frage, ob das Austausch-Korrelationspotential bei der Berechnung des Wechselwirkungspotentiales berücksichtigt werden soll, lässt sich somit in diesem Fall gewiss mit *ja* beantworten.

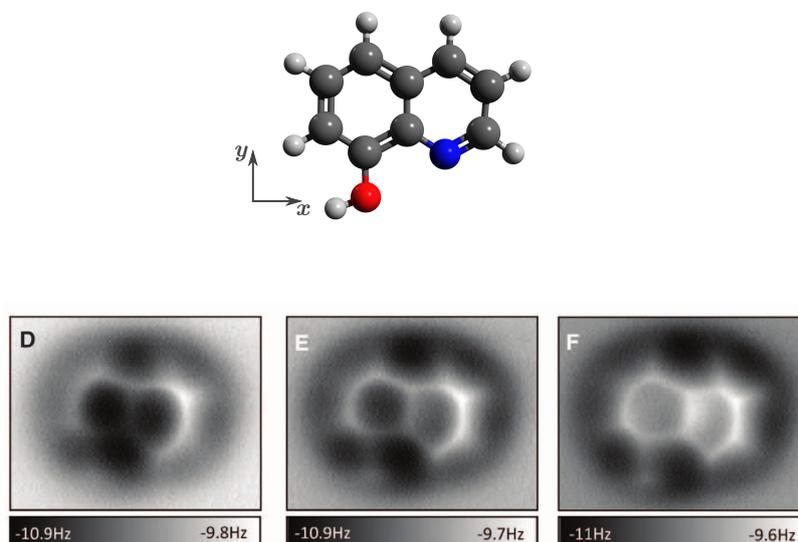
Vergleicht man abschließend die Absolutwerte der Frequenzverschiebung der beiden Verfahren in Abbildung 17.1(b) und 17.2(b), so zeigt sich, dass der maximale Wert in Abbildung 17.2(b) bei  $\Delta f = 0,01$  a. E. liegt, wobei er in Abbildung 17.1(b) lediglich  $\Delta f = 0,0001$  a. E. beträgt. Ein ähnliches Verhalten wird in [9] beobachtet: Die klassische elektrostatische Wechselwirkung liefert dort ebenfalls ein relativ schwaches Signal. Da für die folgenden Betrachtungen die Absolutwerte der Frequenzverschiebung keine Bedeutung haben, wird der Zusammenhang zwischen Graustufe und Frequenzverschiebung nicht weiter abgebildet.

Um Zweifel an der geführten Diskussion aufgrund der gewählten Referenz auszuräumen, wird im Folgenden ein weiteres Molekül betrachtet, welches einerseits bereits experimentell untersucht wurde, zu dem also Daten zu Vergleichszwecken vorliegen und andererseits einen deutlicheren Unterschied zeigt, je nachdem, ob das Austausch-Korrelationspotential in  $v_{\text{SP}}$  berücksichtigt wird oder nicht.

## 17.2 8-Hydroxychinolin

Als zweites Testsystem verwende ich ein einzelnes 8-Hydroxychinolin-Molekül. 8-Hydroxychinolin gleicht im Wesentlichen Naphthalin, wobei im linken Ring ein Wasserstoffatom durch eine OH-Gruppe ersetzt wurde und im rechten Ring ein Kohlen-

stoffatom durch ein Stickstoffatom. Die Struktur des Moleküls ist im oberen Teil von Abbildung 17.3 zu sehen. Der untere Teil von Abbildung 17.3 zeigt die experimentellen Aufnahmen aus Arbeit [11]. Zur Berechnung der Bilder wird eine Geometrie von 8-Hydroxychinolin verwendet, welche mit Hilfe des Programmes TURBOMOLE [103] unter Verwendung des Funktionales B3-LYP [42–44] sowie des Basissatzes def2-TZVP [105, 106] optimiert wurde.

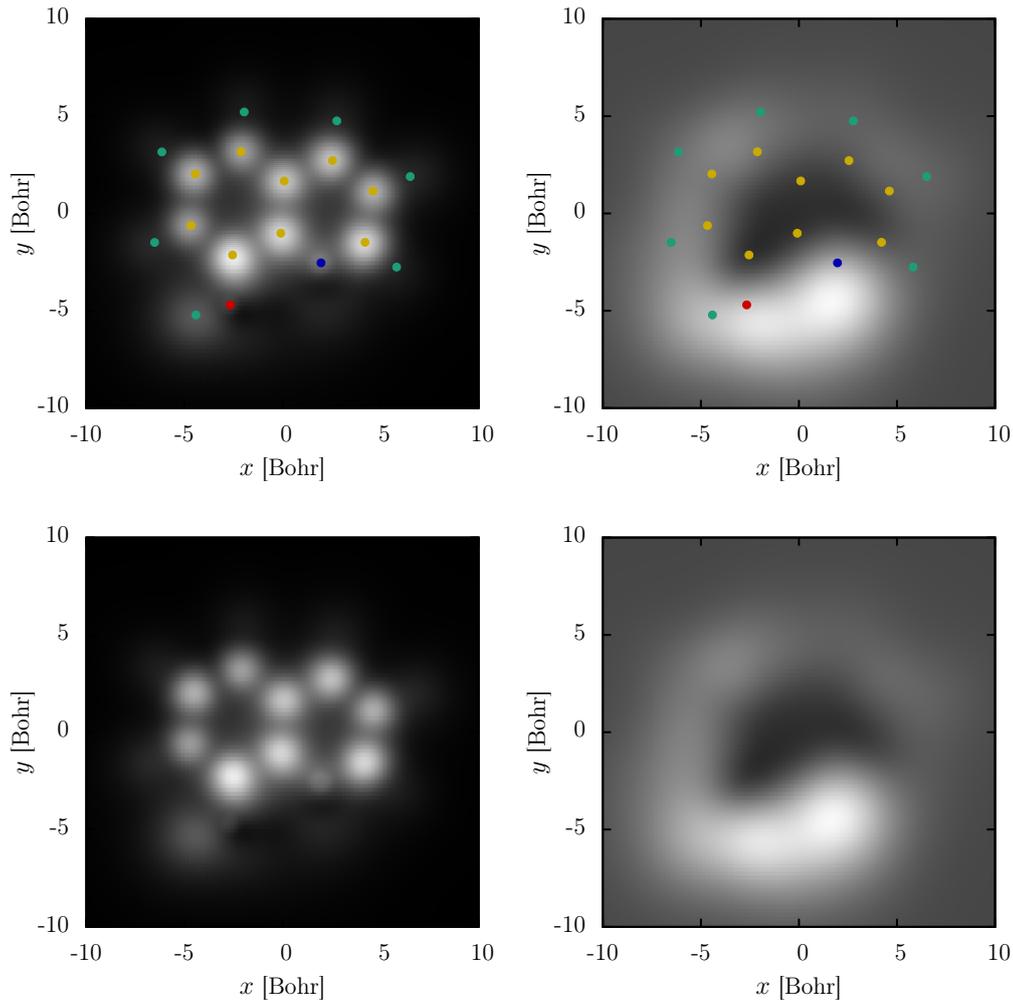


**Abbildung 17.3: Obere Abbildung:** Geometrie von 8-Hydroxychinolin, Kohlenstoff dunkelgrau, Wasserstoff hellgrau, Stickstoff blau und Sauerstoff rot. **Untere Abbildung:** Experimentelle AFM-Aufnahmen aus [11], von links nach rechts mit abnehmender Ruhelage des Cantilevers. Erlaubnis zum Verwenden dieser Abbildung wurde von AASS eingeholt.

Die Aufnahmen, welche man ohne Berücksichtigung von  $v_{xc}$  in  $v_{SP}$  erhält, lassen sich erneut, je nach Wahl der Ruhelage, durch zwei unterschiedliche Arten an Bildern beschreiben<sup>a</sup>. Diese sind exemplarisch durch die beiden Abbildung in Figur 17.4 gegeben. Ist die Ruhelage  $z_0$  des Cantilevers kleiner oder gleich  $5,8 a_0$ , so ähneln die Aufnahmen Abbildung 17.4(a). Die Kohlenstoffatome erscheinen erneut als helle weiße Punkte, wohingegen die Wasserstoffatome sowie das Stickstoff- und Sauerstoffatom kaum zu sehen sind. Diese Struktur bezeichne ich im Folgenden ebenfalls als „punktförmig“.

Ein Vergleich mit der experimentellen Aufnahme aus Abbildung 17.3 zeigt abermals deutliche Unterschiede. *Erstens*, das „punktförmige“ Signal der Kohlenstoffatome zeigt sich nicht im Experiment. Wie auch bei Benzol, lässt sich vielmehr der Rand des Moleküls erkennen. *Zweitens*, im Experiment sind die Wasserstoffatome deutlich als Strahlen zu erkennen, welche sich von den Ecken der Hexagone ausbilden. Und *drittens* tragen im Experiment sowohl das Stickstoff- als auch das Sauerstoffatom zum Signal bei.

<sup>a</sup> Auch in diesem Fall erhält man für sehr kleine Werte von  $z_0$  eine dritte Art an Bild.



(a) AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin mit einer Ruhelage von  $z_0 = 4,8 a_0$ . (b) AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin mit einer Ruhelage von  $z_0 = 7 a_0$ .

**Abbildung 17.4:** Berechnetes AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin unter Verwendung von  $v_{SP}$  gemäß Gleichung (16.15). Die Abbildung zeigt die Frequenzverschiebung des Cantilevers  $\Delta f$  als Funktion seiner  $(x, y)$ -Position für eine Ruhelage von  $z_0 = 4,8 a_0$  (**links**) und  $z_0 = 7 a_0$  (**rechts**). Der Parameter  $A$  beträgt in Anlehnung an des Experiment aus [11]  $A = 2 a_0$ . Die grünen Punkte in den oberen beiden Bildern markieren die Positionen der Wasserstoffatome, die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome, der rote Punkt die Position des Sauerstoffatoms und der blaue Punkt die Position des Stickstoffatoms. Die beiden unteren Bilder zeigen die gleichen Graustufenbilder lediglich ohne Markierung der Atome.

In Analogie zu Benzol kann das erste Problem durch eine Erhöhung der Ruhelage des Cantilevers behoben werden. Abbildung 17.4(b) zeigt exemplarisch das AFM-Bild, welches mit einer deutlich größeren Ruhelage von  $z_0 = 7 a_0$  berechnet wurde.

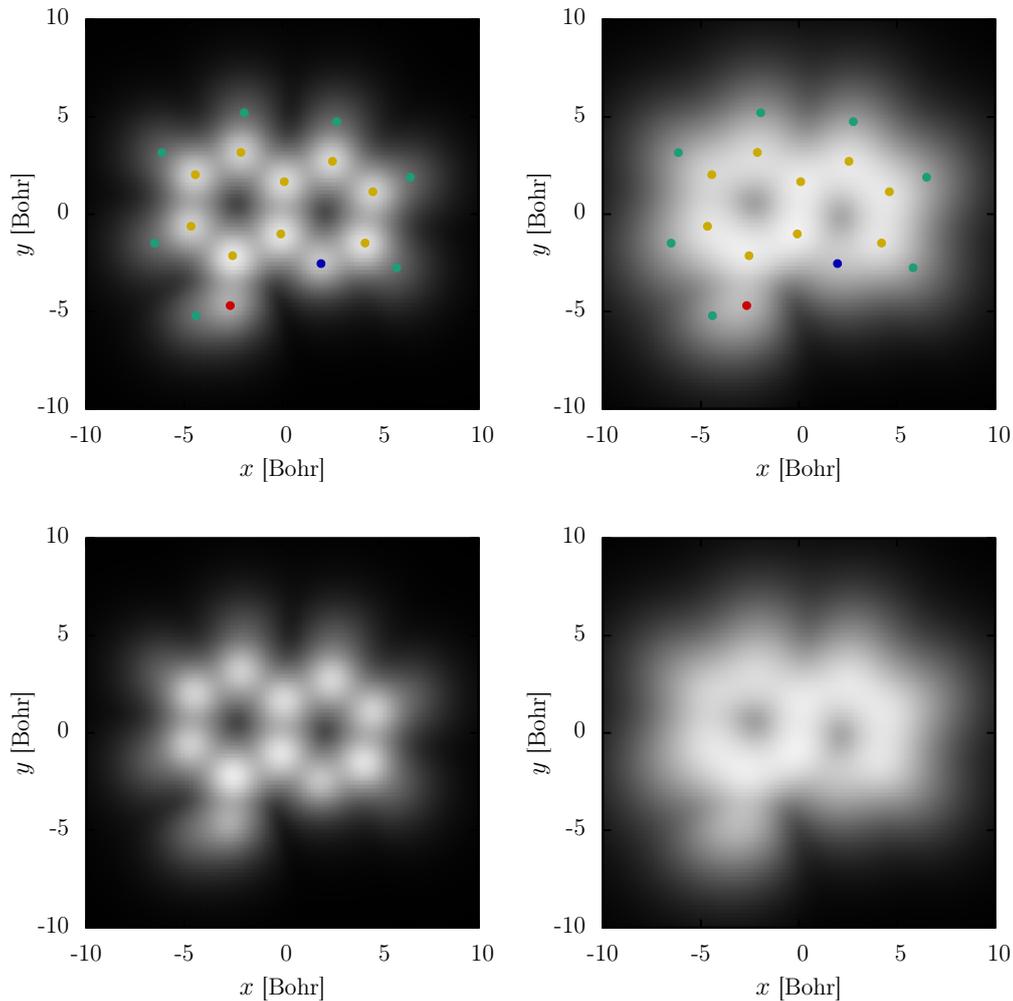
Zwar ist auch in diesem Fall die „punktförmige“ Struktur des Signales der Kohlenstoffatome verschwunden, jedoch unterscheidet sich das Bild erneut gänzlich von der experimentellen Aufnahme. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome verschwinden unter einer glatten Wolke, während das Sauerstoff- sowie Stickstoffatom näherungsweise durch die Stellen erhöhter Intensität ausfindig gemacht werden können. Auch mit viel gutem Willen lässt sich jedoch in diesem Bild die Struktur des Moleküles nicht erkennen. Betrachtet man ferner das Signal des Sauerstoff- und Stickstoffatoms in der experimentellen Aufnahme (Abbildung 17.3), so stellt man fest, dass deren Signal schwächer ist als das Signal der Kohlenstoffatome. In Abbildung 17.4(b) ist es jedoch genau umgekehrt. Eine Übereinstimmung mit dem Experiment ist somit auch bei 8-Hydroxychinolin nur bedingt gegeben.

Da im Falle von Benzol die Addition des Austausch-Korrelationspotentials zu  $v_{SP}$  zu einer deutlichen Verbesserung der Bildqualität führt, soll dieser Schritt auch bei 8-Hydroxychinolin vollzogen werden. Abbildung 17.5 zeigt erneut exemplarisch die beiden Arten von Bildern, welche man unter Verwendung von Gleichung (16.16) für  $v_{SP}$  erhält. Ist die Ruhelage des Cantilevers kleiner oder gleich  $5,8 a_0$ , ähneln die Bilder Abbildung 17.5(a). Ein Vergleich mit Abbildung 17.4(a) zeigt erneut deutliche Unterschiede. *Erstens*, zwar erscheinen die Kohlenstoffatome erneut als helle weiße Punkte, jedoch trägt auch der Bereich zwischen diesen zum Signal bei. *Zweitens*, die Wasserstoffatome sind deutlich als Strahlen zu erkennen. *Drittens*, das Sauerstoff- und Stickstoffatom wird ebenfalls abgebildet und im Einklang mit dem Experiment ist *viertens* ihr Signal schwächer als das Signal der Kohlenstoffatome. Wesentliche Defizite der Abbildungen 17.4(a) und 17.4(b) werden somit erneut durch die Addition des Austausch-Korrelationspotentials behoben.

Das „punktförmige“ Signal der Kohlenstoffatome verschwindet ebenfalls, sobald die Ruhelage des Cantilevers erhöht wird, wie Abbildung 17.5(b) exemplarisch für den Fall  $z_0 = 7 a_0$  zeigt. Zwar sind die beiden Ringe des Moleküls breiter als im Experiment, aber im Einklang mit diesem ist das Signal des Sauerstoff- und Stickstoffatoms schwächer, als das Signal der Kohlenstoffatome. Ferner sind die Strahlen der Wasserstoffatome sichtbar, welche ebenfalls ein schwächeres Signal als die Kohlenstoffatome liefern. Im Gegensatz zu Abbildung 17.4(b) lässt sich zudem die Struktur des Moleküls erkennen.

Wesentliche Merkmale der experimentellen Aufnahme, welche ohne Berücksichtigung von  $v_{xc}$  in  $v_{SP}$  falsch beschrieben werden oder nicht sichtbar sind, werden somit in diesem Fall richtig wiedergegeben. Es zeigt sich demzufolge auch am Beispiel von 8-Hydroxychinolin eine deutliche Verbesserung der Bildqualität durch die Addition des Austausch-Korrelationspotentials zu  $v_{SP}$ . Angesichts der Ergebnisse empfiehlt sich daher die Verwendung des Ausdrucks (16.16) zur Berechnung des Wechselwirkungspotentials, da weder im Falle von Benzol noch im Falle von 8-Hydroxychinolin die Aussagekraft der Bilder durch die Addition des Austausch-Korrelationspotentials zu  $v_{SP}$  beeinträchtigt, sondern vielmehr verstärkt wird. Dies wird insbesondere durch den Vergleich der Abbildungen 17.1(b) und 17.2(b), sowie der Abbildungen 17.4(b) und 17.5(b) deutlich.

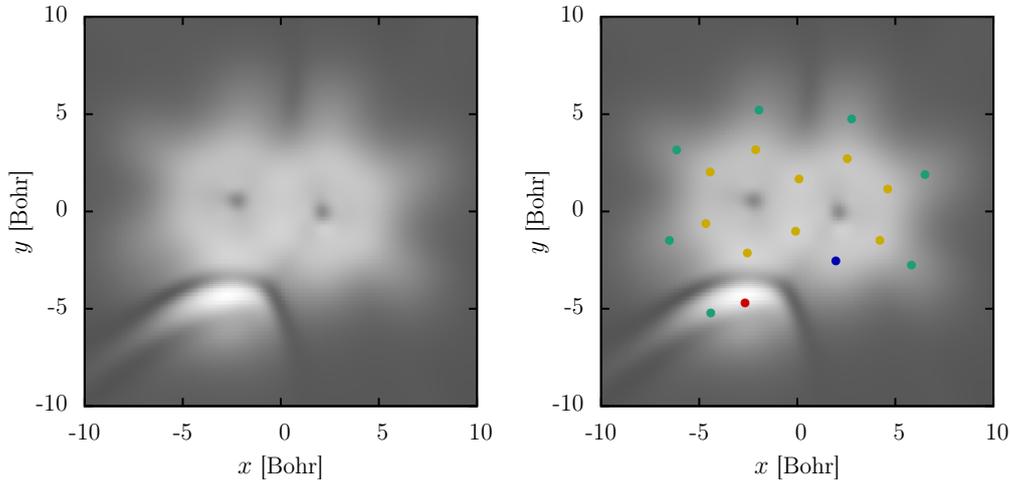
Da sich die Frage, ob das Austausch-Korrelationspotential bei der Berechnung von  $v_{SP}$  berücksichtigt werden soll, eindeutig mit *ja* beantworten lässt, leitet diese Antwort direkt zur nächsten Frage über: Welchen Einfluss hat die gewählte xc-Näherung auf das berechnete AFM-Bild? Mit dieser Frage beschäftigt sich das folgende Kapitel.



(a) AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin mit einer Ruhelage von  $z_0 = 4,8 a_0$ . (b) AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin mit einer Ruhelage von  $z_0 = 7 a_0$ .

**Abbildung 17.5:** Berechnetes AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin unter Verwendung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.16). Die Abbildung zeigt die Frequenzverschiebung des Cantilevers  $\Delta f$  als Funktion seiner  $(x, y)$ -Position für eine Ruhelage von  $z_0 = 4,8 a_0$  (**links**) und  $z_0 = 7 a_0$  (**rechts**). Der Parameter  $A$  beträgt in Anlehnung an des Experiment aus [11]  $A = 2 a_0$ . Die grünen Punkte in den oberen beiden Bildern markieren die Positionen der Wasserstoffatome, die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome, der rote Punkt die Position des Sauerstoffatoms und der blaue Punkt die Position des Stickstoffatoms. Die beiden unteren Bilder zeigen die gleichen Graustufenbilder lediglich ohne Markierung der Atome.

## 18 Einfluss der xc-Näherung



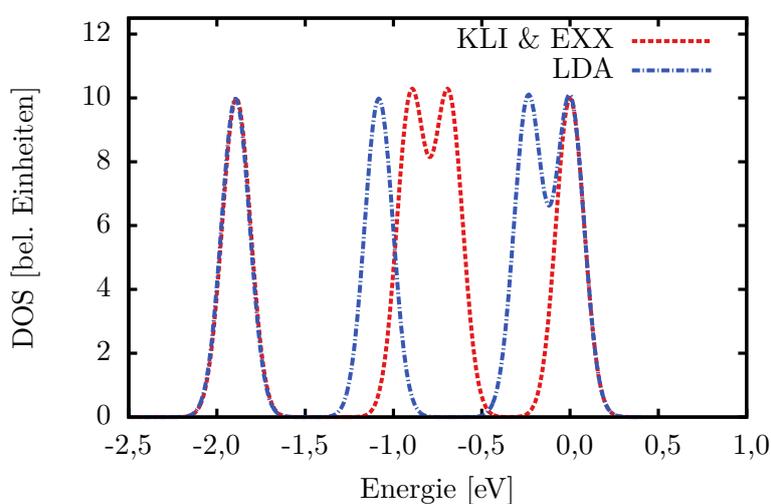
**Abbildung 18.1:** Berechnetes AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin unter Verwendung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.16) und KLI & EXX als xc-Näherung. Die Abbildung zeigt die Frequenzverschiebung des Cantilevers  $\Delta f$  als Funktion seiner  $(x, y)$ -Position für eine Ruhelage von  $z_0 = 6 a_0$  und  $A = 2 a_0$ . Die grünen Punkte im rechten Bild markieren die Positionen der Wasserstoffatome, die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome, der rote Punkt die Position des Sauerstoffatoms und der blaue Punkt die Position des Stickstoffatoms. Das linke Bild zeigt das gleiche Graustufenbild lediglich ohne Markierung der Atome.

Da der Unterschied von LDA zu anderen lokalen und semi-lokalen Austausch-Korrelationsnäherungen vermutlich gering ist, möchte ich für die Diskussion in diesem Kapitel auf eine vollkommen andere xc-Näherung zurückgreifen und den exakten Austausch in KLI-Näherung (KLI & EXX) verwenden. Abbildung 18.1 zeigt das AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin unter Verwendung von Gleichung (16.16) für  $v_{\text{SP}}$  und KLI & EXX als Austausch-Korrelationsfunktional. Ein Vergleich dieser Abbildung mit Abbildung 17.4(b) zeigt die bereits bekannten Unterschiede: *Erstens*, die abgebildete Struktur gleicht im Wesentlichen der des Moleküls und *zweitens*, die Wasserstoffatome sind deutlich in Form einzelner Strahlen zu sehen. Das bedeutet: Obwohl eine vollkommen andere xc-Näherung als LDA zur Berechnung der Aufnahmen verwendet wird, bleiben wesentliche Verbesserungen durch die Berücksichtigung von  $v_{\text{xc}}$  erhalten.

Vergleicht man jedoch Abbildung 18.1 und 17.5(b), so zeigen sich auch hier merkbare Unterschiede. Das LDA- und KLI & EXX-Bild wurde zwar bei unterschiedlichen

Werten für  $z_0$  aufgenommen, jedoch hat dies keinen Einfluss auf den Vergleich<sup>a</sup>. Während das Signal der Wasserstoffatome deutlich lokalisierter wirkt als im LDA-Pendant, verhält es sich bei dem Signal der OH-Gruppe genau umgekehrt. Die stärkere Lokalisierung des Wasserstoffsignals steht hierbei zwar im Einklang mit dem Experiment, jedoch trifft dies auf die Veränderung des Signales der OH-Gruppe nicht zu. Man könnte natürlich argumentieren, dass LDA ebenfalls einen Korrelationsanteil enthält, während dieser bei KLI & EXX definitionsgemäß fehlt und dies den Unterschied der beiden AFM-Bilder erklärt. Jedoch unterscheiden sich die AFM-Bilder unter Verwendung von x-LDA und LDA kaum voneinander, wie die Abbildung C.1 in Anhang C.3 zeigt.

Um die Unterschiede zwischen dem mit LDA und KLI & EXX berechneten Bild besser verstehen zu können, hilft es, die KS-Zustandsdichte des Moleküls für eben diese beiden Näherungen zu betrachten. Wie Abbildung 18.2 zeigt, werden die KS-



**Abbildung 18.2:** KS-Zustandsdichte von 8-Hydroxychinolin. **Rote Strichlinie:** KLI & EXX und **blaue Strich-Punktlinie:** LDA.

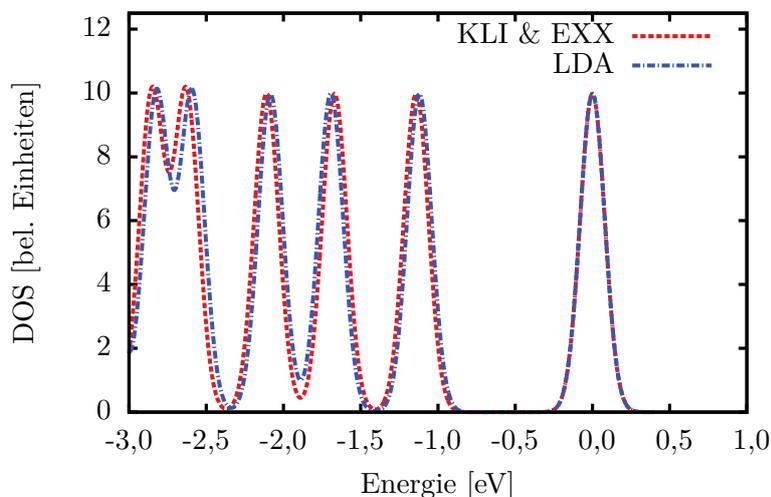
Eigenzustände des Moleküls durch den Wechsel des Austausch-Korrelationsfunktionals umsortiert. Dies impliziert, dass sich beide xc-Näherungen nicht nur im Austausch-Korrelationspotential selbst, sondern ebenfalls in der elektronischen Struktur voneinander unterscheiden.

Aus diesem Ergebnis folgere ich, dass die xc-Näherung das AFM-Bild auf zwei unterschiedliche Weisen beeinflusst, zum einen direkt über das Austausch-Korrelationspotential, welches in  $v_{\text{SP}}$  enthalten ist, und zum anderen über die elektronische Struktur, d. h., über die Zustandsdichte des Moleküles.

Um beide Einflüsse voneinander trennen zu können, wird nochmals Pentacen betrachtet. Da in den Arbeiten [156–159] bereits gezeigt wurde, dass sich die KS-Zustandsdichte von Pentacen beim Wechsel des Austausch-Korrelationsfunktionals

<sup>a</sup>Abbildung C.2 in Anhang C.3 zeigt das mit LDA und KLI & EXX berechnete Bild bei gleicher Ruhelage  $z_0 = 6 a_0$ .

nur sehr geringfügig ändert (in Abbildung 18.3 ist dieses Verhalten nochmals explizit zu sehen), sollte der Vergleich eines mit LDA und KLI & EXX berechneten AFM-

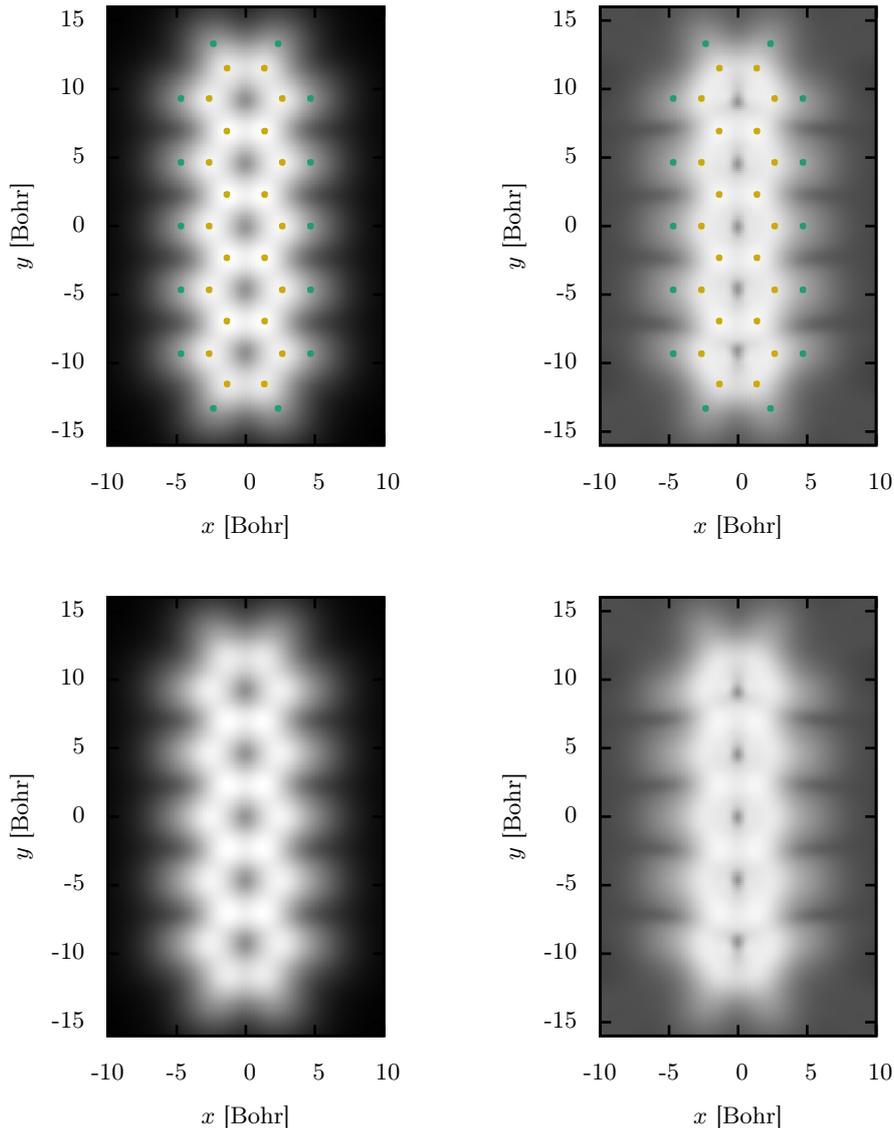


**Abbildung 18.3:** KS-Zustandsdichte von Pentacen. **Rote Strichlinie:** KLI & EXX und **blaue Strich-Punktlinie:** LDA.

Bildes lediglich den Einfluss des Potentials zeigen. Betrachtet man die LDA- und KLI & EXX-Aufnahmen aus Abbildung 18.4(a) und Abbildung 18.4(b), so lassen sich keine großen Unterschiede erkennen. Nuancen, wie z. B. das Signal der Wasserstoffatome - die Strahlen der Wasserstoffatome in Abbildung 18.4(b) scheinen länger zu sein, als die entsprechenden Strahlen in Abbildung 18.4(a) - lassen sich durch das differente asymptotische Verhalten der beiden xc-Näherungen erklären. Während das LDA-Potential exponentiell abfällt, verhält sich das KLI & EXX-Potential im asymptotischen Grenzfall wie  $-1/r$  und fällt somit deutlich langsamer ab.

Der geringe Unterschied in den Aufnahmen von Pentacen impliziert jedoch, dass die noch ungeklärte Diskrepanz zwischen dem mit LDA und KLI & EXX berechneten Bild für 8-Hydroxychinolin auf die unterschiedlichen KS-Zustandsdichten zurückzuführen ist. Welche der beiden xc-Näherungen 8-Hydroxychinolin besser beschreibt, kann zum aktuellen Zeitpunkt nicht geklärt werden, da keine experimentellen Daten zu diesem Molekül in der Literatur gelistet sind. Die Frage, ob KLI & EXX die elektronische Struktur von 8-Hydroxychinolin nur unzureichend beschreibt, bleibt daher offen.

Wie die Rechnungen am Beispiel von Pentacen und 8-Hydroxychinolin gezeigt haben, hat die Näherung an das Austausch-Korrelationsfunktional durchaus einen Einfluss auf das berechnete AFM-Bild. Dieser zeigt sich zum einen direkt durch das Austausch-Korrelationspotential, welches in  $v_{\text{SP}}$  enthalten ist und indirekt über die elektronische Struktur des Moleküls, d. h. über die KS-Zustandsdichte. Eine generelle Empfehlung, welche xc-Näherung zur Berechnung der AFM-Aufnahmen verwendet werden soll, kann nicht ausgesprochen werden. Jedoch sei an dieser Stelle betont, dass es sich hierbei nicht um ein Defizit speziell dieser Methode zur Berechnung der AFM-Aufnahmen handelt, sondern diese Frage generell innerhalb der Dichtefunktionaltheo-

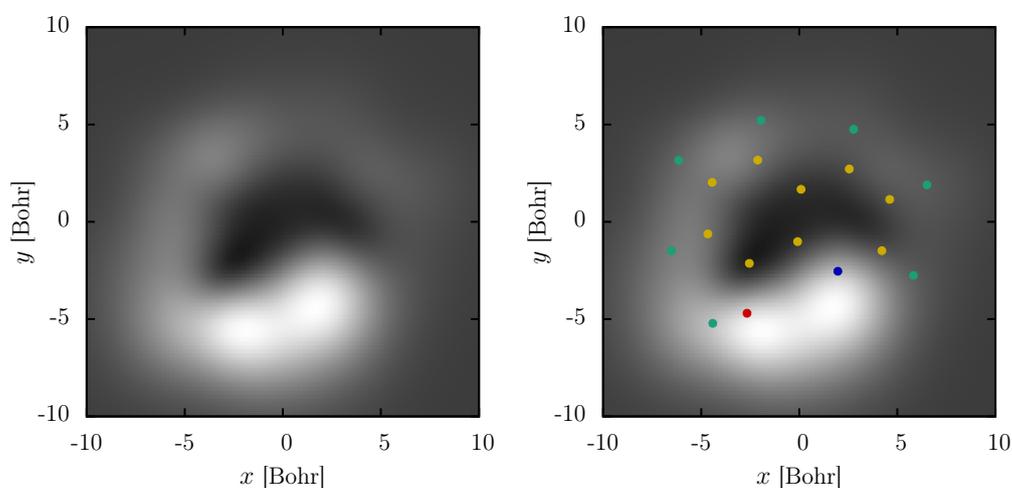


(a) AFM-Bild von Pentacen mit LDA als xc-Näherung. (b) AFM-Bild von Pentacen mit KLI & EXX als xc-Näherung.

**Abbildung 18.4:** Berechnetes AFM-Bild von Pentacen unter Verwendung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.16). Die Abbildung zeigt die Frequenzverschiebung des Cantilevers  $\Delta f$  als Funktion seiner  $(x, y)$ -Position für eine Ruhelage von  $z_0 = 6 a_0$  und  $A = 2,1 a_0$ , **links** mit LDA und **rechts** mit KLI & EXX als xc-Näherung. Die grünen Punkte in den oberen beiden Bildern markieren die Positionen der Wasserstoffatome und die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome. Die beiden unteren Bilder zeigen die gleiche Graustufenbilder lediglich ohne Markierung der Atome.

rie nicht beantwortet werden kann. Ein und dasselbe Funktional kann hervorragende

Ergebnisse für ein System X liefern, jedoch an einem System Y scheitern. Als Beispiel hierfür kann LDA genannt werden, das die Ladungstransfer-Anregung von DMABN recht akkurat beschreibt, hingegen im Falle von Silan durchaus Schwierigkeiten hat (vgl. hierzu Kapitel 13).



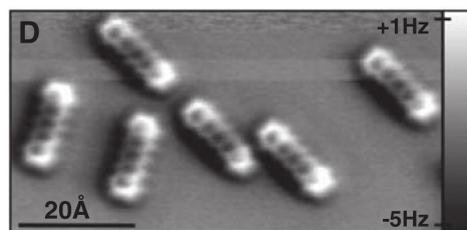
**Abbildung 18.5:** Berechnetes AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin unter Verwendung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.15) und KLI & EXX als xc-Näherung. Die Abbildung zeigt die Frequenzverschiebung des Cantilevers  $\Delta f$  als Funktion seiner  $(x, y)$ -Position für eine Ruhelage von  $z_0 = 7 a_0$  und  $A = 2 a_0$ . Die grünen Punkte im rechten Bild markieren die Positionen der Wasserstoffatome, die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome, der rote Punkt die Position des Sauerstoffatoms und der blaue Punkt die Position des Stickstoffatoms. Das linke Bild zeigt das gleiche Graustufenbild lediglich ohne Markierung der Atome.

Auch wenn ich die Berechnung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.15) bereits ad acta gelegt habe, möchte ich der Vollständigkeit halber dennoch erwähnen, dass die Wahl der xc-Näherung in diesem Fall keinen Einfluss auf die berechnete AFM-Aufnahme hat, wie ein Vergleich von Abbildung 17.4(b) mit Abbildung 18.5 zeigt.

## 19 Zusammenfassung & Ausblick

Aufbauend auf einem bereits bekannten Verfahren wurde in Kapitel 16 eine Methode zur Simulation von AFM-Aufnahmen entwickelt, welche einerseits auf eine explizite Simulation der Spitze verzichtet und folglich effizient ist und andererseits näherungsweise Austausch-Korrelationseffekte bei der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe berücksichtigt. Kapitel 17 verdeutlichte am Beispiel von Benzol und 8-Hydroxychinolin, dass die Hinzunahme der Austausch-Korrelationswechselwirkung die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie merklich verbessert und uns somit einen Schritt näher an die Antwort auf die Frage bringt, welche Information über das Molekül in den AFM-Aufnahmen enthalten ist.

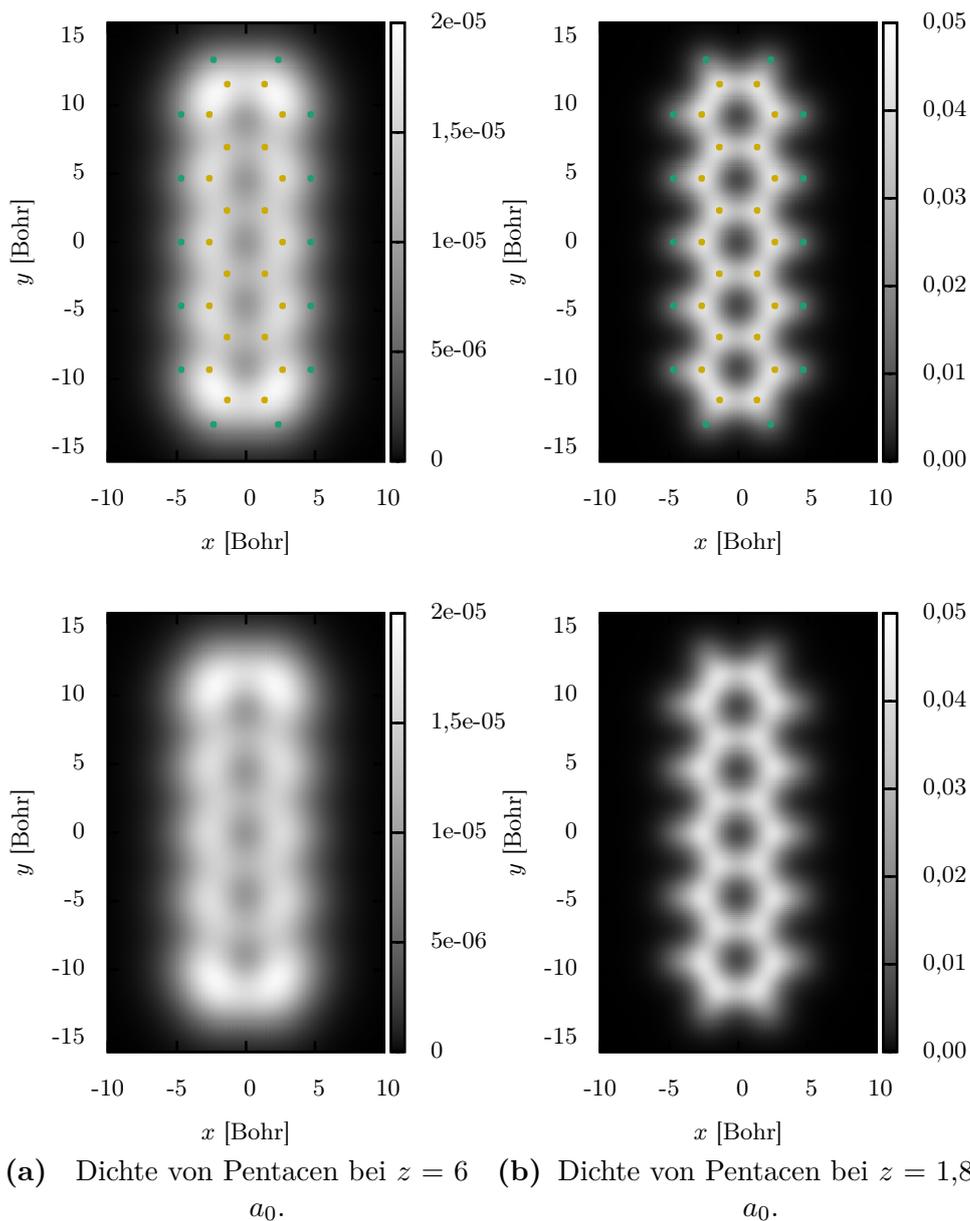
Obwohl ich davon überzeugt bin, dass die Modifikation aus Kapitel 16 eine merkliche Verbesserung des Verfahrens von Chan *et al.* [12] und Kim *et al.* [13] darstellt, möchte ich die Thematik der Rasterkraftmikroskopie mit einem Denkanstoß zur weiteren Verbesserung des Verfahrens abschließen. Hierzu betrachte ich erneut die experimentellen Aufnahmen von Pentacen in Abbildung 19.1. Die Außenseiten des ersten



**Abbildung 19.1:** Experimentelle Aufnahme von Pentacen aus Arbeit [9] Erlaubnis zum Abdrucken dieser Abbildung wurde von AASS eingeholt.

und letzten Ringes erscheinen stets heller als der Innenbereich des Moleküls. Dieser Effekt kann seinen Ursprung in der Coulomb-Wechselwirkung der Valenzelektronen haben. Da sich die Valenzelektronen näherungsweise frei durch das  $\pi$ -konjugierte Ringsystem bewegen können, versuchen sie den Abstand zueinander zu maximieren, um somit die Wechselwirkung zu minimieren.

Betrachtet man die berechneten AFM-Aufnahme in Abbildung 18.4, so ist der Effekt nicht zu sehen. Dem nicht genug zeigt die Dichte in der Ebene, in welcher die AFM-Aufnahme aufgenommen wurde, eben diesen Effekt (siehe Abbildung 19.2(a)). Aufgrund dieser Beobachtung stellt sich selbstverständlich die Frage, warum der Effekt zwar in der Dichte zu sehen ist, jedoch innerhalb des Rasterkraftmikroskop-Formalismus nicht erscheint. Ich habe alle Schritte, angefangen von der Berechnung des Wechselwirkungspotentials bis hin zur Berechnung der Frequenzverschiebung, untersucht. Innerhalb des Wechselwirkungspotentials ist der Effekt noch zu sehen. Nach dem Bilden der Ableitung des Potentials zeigt er sich aber weder in der Größe  $\tilde{k}$  noch



**Abbildung 19.2:** Die Abbildung zeigt die Dichte von Pentacenen als Funktion von  $(x, y)$  für  $z = 6 a_0$  im **linken** Bild und  $z = 1,8 a_0$  im **rechten** Bild. Die grünen Punkte in den oberen beiden Bildern markieren die Positionen der Wasserstoffatome und die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome. Die beiden unteren Bilder zeigen das gleiche Graustufenbild lediglich ohne Markierung der Atome.

in den Graustufenbildern.

Bedarf es daher überhaupt des Formalismus aus Kapitel 16? Wäre es nicht ausreichend, ausschließlich die Dichte des Moleküles zu betrachten und aus ihr die experimentellen Aufnahmen zu reproduzieren? Ein Vergleich von Abbildung 19.2(a) mit

Abbildung 18.4(a) zeigt jedoch einen deutlichen Unterschied zwischen beiden Verfahren. In der Dichte sind die Wasserstoffatome nicht zu erkennen, während sie die AFM-Aufnahme zeigt. Die Wasserstoffatome werden erst dann ebenfalls in der Dichte sichtbar, wenn man diese in deutlich kleinerem Abstand zum Molekül betrachtet (siehe Abbildung 19.2(b)). Jedoch lässt sich in diesem Fall der Effekt in den Außenseiten des Moleküles nicht beobachten.

Beschränkt man sich lediglich auf die Dichte für den Wert  $z = 6 a_0$  und das Rasterkraftmikroskop zur Ruhelage  $z_0 = 6 a_0$ , so ist die Situation folgendermaßen: Die Dichte zeigt den Effekt in den Außenbereichen des Moleküls, jedoch sind die Wasserstoffatome nicht zu erkennen. Unter Verwendung des AFM-Bildes verhält es sich genau umgekehrt. Um beide Effekte gleichzeitig zu beobachten, würde man daher konsequenterweise beide Verfahren kombinieren. Meine erste Idee hierzu ist, in Ausdruck (16.14) zur Größe  $\tilde{k}(x, y, z_0 - q)$  die Dichte  $n(x, y, z)$  der Probe, gewichtet mit einem Vorfaktor  $a$ , zu addieren und somit die Frequenzverschiebung gemäß,

$$\Delta f(x, y) = \frac{f_0}{\pi A^2 k} \int_{-A}^A \left[ a \cdot n(x, y, z_0 - q) + \tilde{k}(x, y, z_0 - q) \right] \sqrt{A^2 - q^2} dq, \quad (19.1)$$

zu berechnen. Während ich momentan noch keine Begründung für diesen Schritt finde, könnte die Überlegung als Startpunkt für eine weitere Optimierung des vorgestellten Formalismus dienen.

An dieser Stelle möchte ich noch vermerken, dass für Ruhelagen größer als  $10 a_0$  der Effekt in den Außenseiten ebenfalls im AFM-Bild sichtbar wird. Jedoch lassen sich in diesem Fall weder die Wasserstoffatome noch die innere Struktur des Moleküls erkennen. Die entsprechende AFM-Aufnahme ist in Abbildung C.3 abgebildet.

Ein weiterer Schritt, das vorgestellte Verfahren zu verbessern, besteht natürlich darin, höhere Terme in der Taylor-Reihe des Wechselwirkungspotentials aus Gleichung (16.4) zu berücksichtigen. Jedoch ergeben sich in diesem Fall Ausdrücke, die sich nicht auf Größen wie z. B. das Quadropulmoment der Spitze zurückführen lassen. Um diese Ausdrücke auswerten zu können, wird daher ein expliziter Ausdruck der Dichte der Spitze und somit die explizite Spitzengeometrie benötigt. Die wesentliche Eigenschaft dieses Verfahren - ohne exakte Geometrie der Spitze AFM-Aufnahmen berechnen zu können - würde folglich durch diesen Schritt verloren gehen, weshalb ich diese Verbesserung nicht weiter verfolgt habe.



**Teil V**

**Anhang**



# A Ladungstransport

## A.1 Atomare Hartree-Einheiten

Alle Graphen dieser Arbeit werden in atomaren Hartree-Einheiten angegeben. In diesem Einheitensystem wird die Länge als Vielfaches des Bohrschen Radius  $a_0$ ,

$$a_0 = 0,5292 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad (\text{A.1})$$

die Masse als Vielfaches der Elektronenmasse  $m_e$ ,

$$m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}, \quad (\text{A.2})$$

die Ladung als Vielfaches der Elementarladung  $e$ ,

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}, \quad (\text{A.3})$$

die Zeit als Vielfaches der atomaren Zeiteinheit  $t_H$ ,

$$t_H = 2,4189 \cdot 10^{-17} \text{ s}, \quad (\text{A.4})$$

und die Energie als Vielfaches der Hartree-Energie  $E_H$ ,

$$E_H = 27,2115 \text{ eV}, \quad (\text{A.5})$$

angegeben. Entsprechend gilt:

$$e = m_e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad (\text{A.6})$$

Im Haupttext werden die atomaren Hartree-Einheiten mit a. E. abgekürzt.

## A.2 Einfluss eines nicht-lokalen Pseudopotentials auf die Stromstärke

Im diesem Kapitel wird der Einfluss des nicht-lokalen Anteils des ionischen Pseudopotentials auf die Berechnung der Stromstärke gemäß Gleichung (6.9) diskutiert. Ausgangspunkt von Ausdruck (6.9) ist die Kontinuitätsgleichung, welche sich aus der Zeitableitung der Dichte,

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \varphi_{\sigma,j} \cdot \varphi_{\sigma,j}^* = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \left[ \frac{\partial \varphi_{\sigma,j}}{\partial t} \varphi_{\sigma,j}^* + \varphi_{\sigma,j} \frac{\partial \varphi_{\sigma,j}^*}{\partial t} \right] \stackrel{(3.1)}{=} \\ &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \frac{1}{i\hbar} \left[ \varphi_{\sigma,j}^* h_{\text{KS}} \varphi_{\sigma,j} - \varphi_{\sigma,j} h_{\text{KS}}^\dagger \varphi_{\sigma,j}^* \right], \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

ergibt. Da der KS-Hamilton-Operator den nicht-lokale Anteil  $\hat{v}_{\text{psd}}$  des ionischen Pseudopotential enthält, liefert die Auswertung von Gleichung (A.7) nicht nur den bekannten Anteil der kinetischen Energie, sondern ebenfalls einen Beitrag von  $\hat{v}_{\text{psd}}$ :

$$\begin{aligned}
& \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \frac{1}{i\hbar} \left[ \varphi_{\sigma,j}^* h_{\text{KS}} \varphi_{\sigma,j} - \varphi_{\sigma,j} h_{\text{KS}}^\dagger \varphi_{\sigma,j}^* \right] = \\
& = \frac{1}{i\hbar} \left\{ \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \left[ \varphi_{\sigma,j}^* \hat{t} \varphi_{\sigma,j} - \varphi_{\sigma,j} \hat{t} \varphi_{\sigma,j}^* \right] + \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \left[ \varphi_{\sigma,j}^* \hat{v}_{\text{psd}} \varphi_{\sigma,j} - \varphi_{\sigma,j} \hat{v}_{\text{psd}} \varphi_{\sigma,j}^* \right] \right\} \\
& = -\text{div } \mathbf{j}_{\text{KS}} + \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \frac{1}{i\hbar} \left[ \varphi_{\sigma,j}^* \hat{v}_{\text{psd}} \varphi_{\sigma,j} - \varphi_{\sigma,j} \hat{v}_{\text{psd}} \varphi_{\sigma,j}^* \right] \tag{A.8}
\end{aligned}$$

Der erste Teil von Gleichung (A.8) entspricht der negativen Divergenz der KS-Stromdichte, wie sie in Gleichung (6.1) definiert ist und der zweite Teil dem Beitrag des nicht-lokalen Pseudopotentials. Die gesamte zeitliche Änderung der Dichte lässt sich somit kompakt schreiben als

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{j}_{\text{KS}} + C_{\text{psd}} \tag{A.9}$$

mit

$$C_{\text{psd}} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \frac{1}{i\hbar} \left[ \varphi_{\sigma,j}^* \hat{v}_{\text{psd}} \varphi_{\sigma,j} - \varphi_{\sigma,j} \hat{v}_{\text{psd}} \varphi_{\sigma,j}^* \right]. \tag{A.10}$$

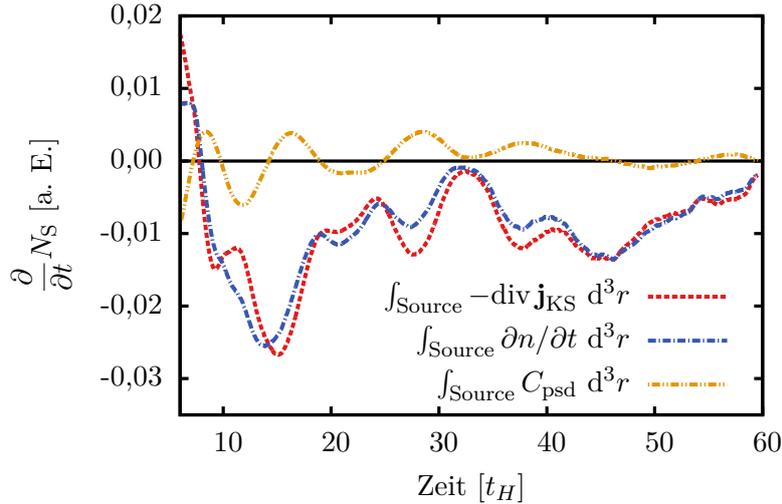
Gleichung (A.9) impliziert, dass die Zeitableitung der Dichte nicht ausschließlich durch die negative Divergenz der KS-Stromdichte bestimmt wird. Dies bedeutet aber für Gleichung (6.9), dass die Berechnung der Stromstärke durch die Oberflächenintegration der KS-Stromdichte nicht die gesamte Stromstärke des Systems liefert, da der entsprechende Beitrag von  $C_{\text{psd}}$  nicht enthalten ist.

Um den Beitrag von  $C_{\text{psd}}$  abschätzen zu können, werden während der Propagationsrechnung des  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls sowohl die linke Seite von Gleichung A.9, als auch die beiden Terme auf der rechten Seite einzeln über das Volumen des Source-Bereiches integriert. Wie Abbildung A.1 zeigt, ist der Beitrag von  $C_{\text{psd}}$  einerseits deutlich kleiner als der Beitrag von  $-\text{div } \mathbf{j}_{\text{KS}}$  und andererseits im Mittel näherungsweise Null. Der Beitrag von  $C_{\text{psd}}$  kann somit vernachlässigt werden und daher Gleichung (A.9) durch den Ausdruck

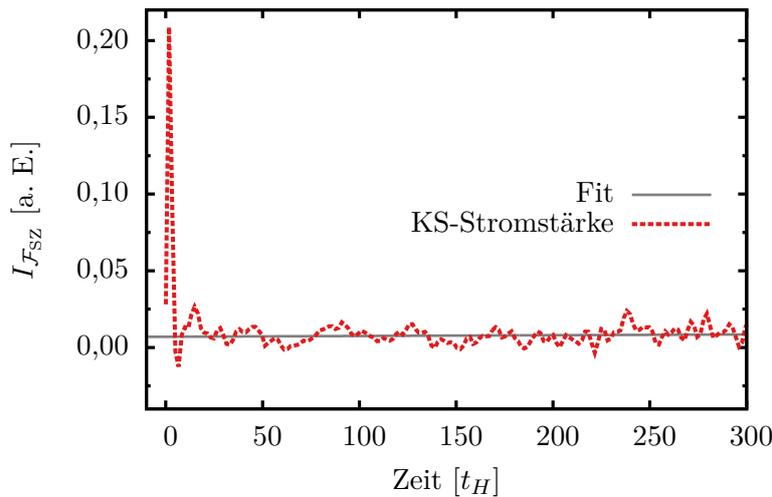
$$\int_{\text{Source}} \frac{\partial n}{\partial t} d^3r \approx \int_{\text{Source}} -\text{div } \mathbf{j}_{\text{KS}} d^3r \tag{A.11}$$

angenähert werden, was gerade Gleichung (6.7) entspricht.

Dies impliziert wiederum, dass für das  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Molekül im quasi-stationären Zustand die Stromstärke gemäß Gleichung (6.9) und Gleichung (6.10) übereinstimmen müsste. Abbildung A.2 ist die KS-Stromstärke bzgl. der Grenzfläche Source-Zwischenbereich ( $\mathcal{F}_{\text{SZ}}$ ) als Funktion der Zeit zu entnehmen. Nach einem relativ großen Peak zu Beginn der Propagation, welcher die Reaktion des Systems auf das Zuschalten des Potentials  $v_{\text{SPG}}$  darstellt, führt die KS-Stromstärke deutlich kleinere Oszillationen



**Abbildung A.1:** Anteil von  $C_{\text{psd}}$  an der zeitlichen Änderung der Dichte während der Propagationsrechnung des  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls für  $U = 0,5$  a. E.. **Rote Strichlinie:**  $\int_{\text{Source}} -\text{div } \mathbf{j}_{\text{KS}} d^3r$ , **blaue Strich-Punktlinie:**  $\int_{\text{Source}} \partial n / \partial t d^3r$  und **orangefarbene Strich-Zweipunktlinie:**  $\int_{\text{Source}} C_{\text{psd}} d^3r$ .



**Abbildung A.2:** **Rote Strichlinie:** KS-Stromstärke ( $\int_{\mathcal{F}_{\text{SZ}}} \mathbf{j}_{\text{KS}} d\mathbf{A}$ ) des  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls bzgl. der Grenze zwischen Source- und Zwischenbereich für  $U = 0,5$  a. E. und **graue Volllinie:** Linearer Fit  $f(t)$  mit  $f(t) = 5,06 \cdot 10^{-6}t + 0,00703$ .

um den Mittelwert von  $0,00703$  a. E. aus. Dieser Wert deckt sich mit der negativen Steigung von  $N_{\text{SD}}(t)$ , welche  $0,007 - 0,0079$  a. E. beträgt. Beide Verfahren zur Berechnung der Stromstärke, sei es über Gleichung (6.9) oder (6.10), liefern daher im (quasi-)stationären Zustand einen ähnlichen Wert.

An dieser Stelle möchte ich jedoch betonen, dass sich diese Schlussfolgerung nicht auf alle Systeme übertragen lässt. Wie Rechnungen an Goldketten gezeigt haben, kann der Beitrag von  $C_{\text{psd}}$  auch deutlich größer sein als der Beitrag von  $-\text{div } \mathbf{j}_{\text{KS}}$ . Die Verwendung von Gleichung (6.9) würde daher die Stromstärke nur bedingt richtig wiedergeben. Unabhängig hiervon enthält Gleichung (6.10) stets alle Beiträge der Stromstärke, d. h. sowohl den Beitrag von  $\mathbf{j}_{\text{KS}}$  als auch den Beitrag von  $C_{\text{psd}}$ .

### A.3 Absorbierender Rand

In den Arbeiten [63] und [64] wird als Ausdruck für das imaginäre Potential  $W(x)$ ,

$$W(x) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } x \leq x_1 \\ k \left[ \left( \frac{\Delta x}{x_2 - 2x_1 + x} \right)^2 + \left( \frac{\Delta x}{x_2 - x} \right)^2 - 2 \right] & \text{sonst,} \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

mit  $k = \frac{2\hbar^2}{mc^2} \left( \frac{2\pi}{\Delta x} \right)^2$ ,  $\Delta x = x_2 - x_1$  und  $c = 2,62$  verwendet. Über die beiden Größen  $x_1$  und  $x_2$  wird hierbei der Raumbereich festgelegt, innerhalb dessen die Wellenfunktion absorbiert werden soll. Die Stelle, ab welcher die Absorption beginnt, ist durch  $x_1$  gegeben, die, an welcher sie endet, durch  $x_2$ . Dieser Bereich wird im Folgenden als Absorptionsbereich bezeichnet und ist nicht zu verwechseln mit dem Drain-Bereich.

Ausdruck (A.12) beschreibt eine Funktion, deren Äquipotentialflächen Ebenen sind mit Normalenvektoren parallel zur  $x$ -Achse. Dies impliziert, dass sich die Wellenfunktionen für eine optimale Absorption ebenfalls in  $x$ -Richtung bewegen sollten. Da das  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Molekül<sup>a</sup> im Absorptionsbereich jedoch nicht in  $x$ -Richtung orientiert ist, sich die KS-Orbitale aber entlang des Moleküls bewegen, bedarf es einer Ausrichtung der Äquipotentialflächen, um eine optimale Absorption der Wellenfunktionen zu erzielen. Hierzu wird ein Einheitsvektor  $\mathbf{n}$  definiert, der die Ausrichtung des Moleküls im Absorptionsbereich beschreibt (siehe Abbildung A.3). Sei  $\mathbf{r}_1$  die Position des ersten C-Atoms im Absorptionsbereich und  $\mathbf{r}_2$  die Position des letzten C-Atoms, dann ist  $\mathbf{n}$  gegeben durch

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}. \quad (\text{A.13})$$

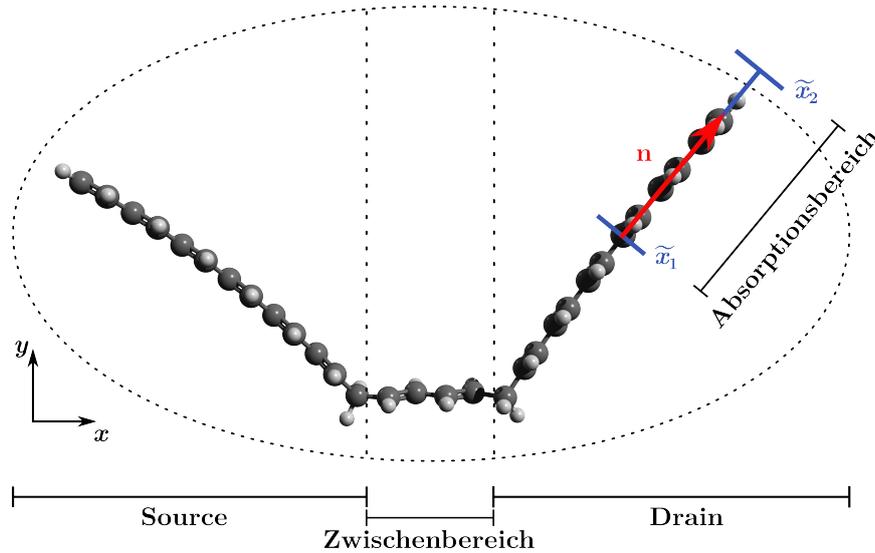
Für die Rechnungen aus Kapitel 7 entspricht  $\mathbf{r}_2$  der Position des letzten C-Atoms im Drain-Bereich und  $\mathbf{r}_1$  der Position des C-Atoms, welches vier C-Atome von  $\mathbf{r}_2$  entfernt ist (siehe Abbildung A.3).

Ersetzt man nun in Ausdruck (A.12)  $x_1 \curvearrowright \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_1 := \tilde{x}_1$ ,  $x_2 \curvearrowright \max[\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}] := \tilde{x}_2$ ,  $\Delta x \curvearrowright \tilde{x}_2 - \tilde{x}_1 := \Delta \tilde{x}$  und  $x \curvearrowright \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}$ , das heißt,

$$W(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \leq \tilde{x}_1 \\ k \left[ \left( \frac{\Delta \tilde{x}}{\tilde{x}_2 - 2\tilde{x}_1 + \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \tilde{x}}{\tilde{x}_2 - \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}} \right)^2 - 2 \right] & \text{sonst,} \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

---

<sup>a</sup>Auch wenn die Ausrichtung des Randes am Beispiel des  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls beschrieben wird, lässt sich die Idee auf beliebige Systeme übertragen.



**Abbildung A.3:** Definition des Vektors  $\mathbf{n}$ , welcher die Ausrichtung der C-Kette im Absorptionsbereich angibt sowie der Größen  $\tilde{x}_1$  und  $\tilde{x}_2$ , welche die Grenzen des Absorptionsbereichs festlegen.

so liegen die Normalenvektoren der Äquipotentialflächen von  $W(\mathbf{r})$  parallel zu  $\mathbf{n}$ . Mittels Ausdruck (A.14) ist das imaginäre Potential somit in Richtung der Molekülkette im Absorptionsbereich ausgerichtet. Für den Spezialfall  $\mathbf{n} = \{1, 0, 0\}$  geht Gleichung (A.14) in Gleichung (A.12) über.

Eine Eigenheit von Gleichung (A.12) und (A.14) besteht darin, dass die Funktion  $W$  an der Stelle  $x = x_2$  bzw.  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = \tilde{x}_2$  divergiert. Um diese Divergenz nicht am Gitter darstellen zu müssen, wird in den Rechnungen für  $\tilde{x}_2$  der Wert  $\max[\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}] + 3 a_0$  verwendet. Die Divergenz liegt somit außerhalb des Gitters und muss daher nicht berechnet werden.

## A.4 Anti-absorbierender Rand

### A.4.1 Polynom 6. Ordnung

Wie bereits in Kapitel 7.2 erwähnt, lassen sich die Koeffizienten des Polynoms 6. Ordnung,

$$g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i}) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } r_x \geq x_{\text{es}} \\ a_{\sigma,i} \cdot r_x^6 + b \cdot r_x^5 + c \cdot r_x^4 + \\ d \cdot r_x^3 + e \cdot r_x^2 + f \cdot r_x + k & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

bei gegebener Gittergeometrie analytisch bestimmen. Zur Berechnung dieser Koeffizienten wurden die sechs Bedingungen (7.5) - (7.10) aus Kapitel 7.2 verwendet, um sechs Gleichungen für die Koeffizienten  $b, c, d, e, f$  und  $k$  in Abhängigkeit von  $a_{\sigma,i}$  auf-

zustellen. Dieses Gleichungssystem wurde anschließend mit Mathematica [160] gelöst:

$$b = -3(a_{\sigma,i} \cdot m + a_{\sigma,i} \cdot x_{\text{es}}) \quad (\text{A.16})$$

$$c = 3(a_{\sigma,i} \cdot m^2 + 3a_{\sigma,i} \cdot m \cdot x_{\text{es}} + a_{\sigma,i} \cdot x_{\text{es}}^2) \quad (\text{A.17})$$

$$d = -a_{\sigma,i} \cdot m^3 - 9 \cdot a_{\sigma,i} \cdot m^2 \cdot x_{\text{es}} - 9 \cdot a_{\sigma,i} \cdot m \cdot x_{\text{es}}^2 - a_{\sigma,i} \cdot x_{\text{es}}^3 \quad (\text{A.18})$$

$$e = 3(a_{\sigma,i} \cdot m^3 \cdot x_{\text{es}} + 3a_{\sigma,i} \cdot m^2 \cdot x_{\text{es}}^2 + a_{\sigma,i} \cdot m \cdot x_{\text{es}}^3) \quad (\text{A.19})$$

$$f = -3(a_{\sigma,i} \cdot m^3 \cdot x_{\text{es}}^2 + a_{\sigma,i} \cdot m^2 \cdot x_{\text{es}}^3), \quad (\text{A.20})$$

$$k = a_{\sigma,i} \cdot m^3 \cdot x_{\text{es}}^3 \quad (\text{A.21})$$

$$m = -\sqrt{\left(1 - \frac{r_y^2}{y_{\text{max}}^2} - \frac{r_z^2}{z_{\text{max}}^2}\right) \cdot x_{\text{max}}^2} \quad (\text{A.22})$$

Die Größen  $x_{\text{max}}$ ,  $y_{\text{max}}$  und  $z_{\text{max}}$  sind die Halbachsen der Ellipse, welche den Rand des Gitters darstellt und  $r_y$ ,  $r_z$  die kartesische  $y$ - und  $z$ -Komponente des Gitterpunktes  $\mathbf{r}$ , an welchem die Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  ausgewertet wird.

### Nullstellenbestimmung

Zur Berechnung der Nullstellen der Funktion,

$$p(a_{\sigma,i}) = \left[ \int |\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) + g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})|^2 d^3r \right] - 1, \quad (\text{A.23})$$

werden, wie bereits erwähnt, zwei Algorithmen aus [53] verwendet. Der *bracketing*-Algorithmus benötigt als Input eine Abschätzung für ein Intervall, welches die Nullstelle enthalten könnte und vergrößert dieses anschließend so weit, bis die Nullstelle sicher enthalten ist. Bei der ersten Nullstellensuche wird hierzu für die Funktion (7.13) das Intervall  $[-5 \cdot 10^{-11}, 0]$  und für die Funktionen (A.30) und (A.32) das Intervall  $[0, 5 \cdot 10^{-5}]$  verwendet, in allen folgenden Schritten das Intervall  $[0, 5 \tilde{a}_{\sigma,i}, 0]$  mit  $\tilde{a}_{\sigma,i}$  als Nullstelle des vorherigen Schrittes.

Dieses Intervall wird anschließend an den *false-position*-Algorithmus übergeben, welcher die „exakte“ Nullstelle der Funktion (A.23) bestimmt. Unter all den getesteten Algorithmen erwies sich dieses Verfahren als das effizienteste. Ferner muss beim *false-position*-Algorithmus nicht die Ableitung der Funktion, dessen Nullstelle gesucht wird, berechnet werden.

Ist man lediglich an der Nullstelle für eine Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  interessiert, die linear in  $a_{\sigma,i}$  ist, d. h.  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i}) = a_{\sigma,i} \cdot g(\mathbf{r}, 1)$ , so kann diese auch analytisch bestimmt werden:

$$\begin{aligned} p(a_{\sigma,i}) &= \left[ \int |\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) + a_{\sigma,i} \cdot g(\mathbf{r}, 1)|^2 d^3r \right] - 1 = \\ &= \left[ \int \Re [\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) + a_{\sigma,i} \cdot g(\mathbf{r}, 1)]^2 d^3r \right] \\ &+ \left[ \int \Im [\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t)]^2 d^3r \right] - 1 \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Der gesamte Ausdruck kann nach steigenden Potenzen in  $a_{\sigma,i}$  sortiert werden:

$$p(a_{\sigma,i}) = a_{\sigma,i}^2 \cdot p_1 + a_{\sigma,i} \cdot p_2 + p_3 \quad (\text{A.25})$$

mit

$$p_1 = \int g(\mathbf{r}, 1)^2 d^3r \quad (\text{A.26})$$

$$p_2 = \int 2\Re[\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t)] g(\mathbf{r}, 1) d^3r \quad (\text{A.27})$$

$$p_3 = \left[ \int \Re[\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t)]^2 d^3r \right] + \left[ \int \Im[\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t)]^2 d^3r \right] - 1 \quad (\text{A.28})$$

Die Nullstelle der Funktion (A.25) lässt sich analytisch berechnen:

$$\tilde{a}_{\sigma,i\pm} = \frac{-p_2 \pm \sqrt{p_2^2 - 4p_1p_3}}{2p_1} \quad (\text{A.29})$$

Ausdruck (A.29) liefert im Allgemeinen zwei unterschiedliche Nullstellen. Für die Propagationsrechnungen empfiehlt sich die Nullstelle zu verwenden, welche zur geringsten Änderung der kinetischen Energie führt (siehe hierzu Anhang A.4.2).

Bisher wurde das analytischen Verfahren nicht zur Nullstellensuche verwendet, da ebenso Funktionen  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  untersucht wurden, die nicht linear in  $a_{\sigma,i}$  sind. Erste Testrechnungen unter Verwendung von PARSEC und der analytischen Nullstellensuche ergaben jedoch, dass sich hierdurch die Effizienz der Ränder nochmals steigern lässt. Die besten Ergebnisse wurden hierbei unter Verwendung der kleinsten Nullstelle erzielt.

#### A.4.2 Diskussion weiterer erzeugender Funktionen

Gleichung (7.13) ist gewiss nur eine Möglichkeit, die Bedingungen (7.4) - (7.10) und (7.12) zu erfüllen, erwies sich jedoch für das System aus Abbildung (6.1) als die beste Wahl. Im Folgenden möchte ich dennoch zwei weitere Funktionen  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  zur Erzeugung von Ladung gemäß Gleichung (7.3) diskutieren und am Beispiel dieser ein Verfahren vorstellen, wie sich die Qualität einer erzeugenden Funktion quantitativ beurteilen lässt.

Die erste Funktion lautet:

$$g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i}) = \begin{cases} a_{\sigma,i} \cdot \sin^2\left(\frac{\pi \cdot (x_{\text{es}} - r_x)}{x_{\text{es}} - m}\right), & \text{wenn } \mathbf{r} \in \{\mathbf{r}\}_{\text{Source}} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{A.30})$$

mit

$$m = -\sqrt{\left(1 - \frac{r_y^2}{y_{\text{max}}^2} - \frac{r_z^2}{z_{\text{max}}^2}\right) \cdot x_{\text{max}}^2} \quad (\text{A.31})$$

Anstelle eines Polynoms sechster Ordnung wird in diesem Fall eine quadrierte Sinusfunktion zum jeweiligen KS-Orbital addiert. Ausdruck (A.30) ist ein Beispiel für eine Funktion, welche die Bedingungen (7.7) und (7.10) nicht erfüllt.

Die zweite Funktion lautet:

$$g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i}) = \varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t = 0) \cdot f(\mathbf{r}, a_{\sigma,i}) \quad (\text{A.32})$$

mit

$$f(\mathbf{r}, a_{\sigma,i}) = \frac{a_{\sigma,i}}{\exp\left(\frac{r_x - b}{c}\right) + 1} \quad (\text{A.33})$$

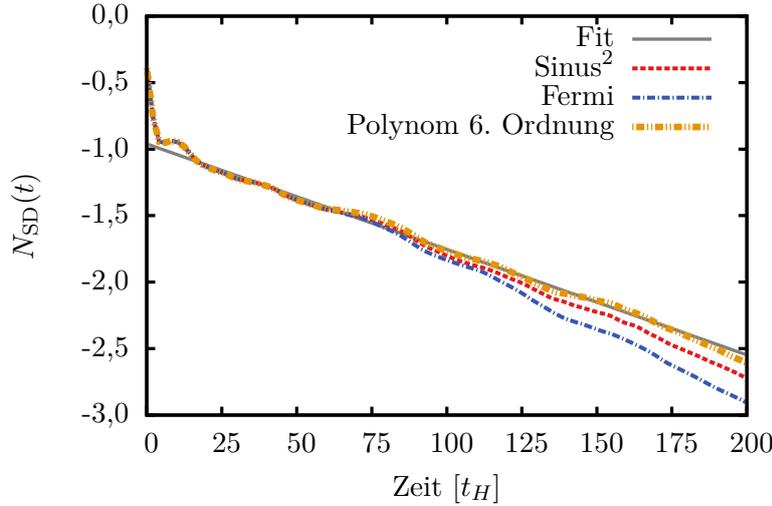
$$b = (-x_{\max} + x_{\text{es}}) \cdot 0,5 \quad (\text{A.34})$$

$$c = \frac{x_{\text{es}} - b}{13,8155} \quad (\text{A.35})$$

Die Größe  $b$  wurde derart bestimmt, dass  $f((-x_{\max} + x_{\text{es}})/2, 1) = 0,5$ . Die Fermi-Funktion mit  $a_{\sigma,i} = 1$  nimmt somit in der Mitte des Source-Bereiches den Wert von 0,5 an. Die Wahl des Parameters  $c$  bewirkt, dass  $f(x_{\text{es}}, 1)$  am Ende des Source-Bereiches den Wert von  $1 \cdot 10^{-6}$  besitzt und somit die Erzeugung der Ladung „ausschließlich“ innerhalb des Source-Bereiches stattfindet.

Die Motivation zu Gleichung (A.32) besteht darin, nicht erneut eine möglichst glatte Funktion zu dem jeweiligen KS-Orbital zu addieren, sondern eine Funktion, welche die Struktur des jeweiligen Orbitals zumindest näherungsweise wiedergibt. Hierzu wird das GZ-KS-Orbital  $\sigma, i$  mit einer Fermi-Funktion multipliziert, um die Bedingungen (7.4) - (7.7), sowie (7.12) zu erfüllen. Die Bedingungen (7.8) - (7.10) werden von Ausdruck (A.32) per Konstruktion erfüllt, da  $\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t = 0)$  diesen bereits nachkommt.

Führt man die gleiche Rechnung, wie in Kapitel 7.2 beschrieben, unter Verwendung von Funktion (A.30) bzw. (A.32) durch, so zeigt sich, dass die Wahl der Funktion



**Abbildung A.4:** Einfluss der Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  auf die Dynamik im System. **Rote Strichlinie:**  $N_{\text{SD}}(t)$  des  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls laut Gleichung (6.18) für eine Spannung von 0,5 a. E. und Funktion (A.30) für  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$ , **blaue Strich-Punktlinie:**  $N_{\text{SD}}(t)$  laut Gleichung (6.18) und Funktion (A.32) für  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$ , **orangefarbene Strich-Zweipunktlinie:**  $N_{\text{SD}}(t)$  laut Gleichung (6.18) und Funktion (7.13) für  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  und **graue Volllinie:** Fit an den quasi-stationären Bereich der orangefarbenen Strich-Zweipunktlinie.

$g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  durchaus einen Einfluss auf die Dynamik im System hat (siehe Abbildung A.4). Während die Verwendung von Funktion (A.30) eine ähnliche Stromstärke im quasi-stationären Zustand liefert wie Ausdruck (7.13) ( $I_{\text{Sinus}^2}/I_{\text{Poly}} \approx 1,07$ ), weicht die Stromstärke mit Funktion (A.32) hiervon deutlich ab ( $I_{\text{Fermi}}/I_{\text{Poly}} \approx 1,4$ ). Dieses Ergebnis könnte gewiss die Aussagekraft des Verfahrens in Frage stellen, da sich je nach verwendeter Funktion unterschiedliche Stromstärken ergeben und somit der anti-absorbierende Rand die Dynamik des Systems bestimmt. Diese Beobachtung sollte jedoch vielmehr als Warnung aufgefasst werden: Die Wahl der Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  muss sehr gewissenhaft erfolgen, da eine unpassend gewählte Funktion die Dynamik des Systems deutlich beeinflussen kann. Diese Warnung ist jedoch nur dann konstruktiv, wenn es eine berechenbare Größe gibt, mit Hilfe derer sich eindeutig bestimmen lässt, was in diesem Zusammenhang unpassend bedeutet. Eine entsprechende Größe möchte ich Folgenden diskutieren.

### Änderung der kinetischen Energie

Um die Qualität einer erzeugenden Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  beurteilen zu können, wird die Änderung der kinetischen Energie durch das Wirken des anti-absorbierenden Randes betrachtet. Hierzu wird die kinetische Energie innerhalb des Source-Bereiches<sup>b</sup> zum einen vor dem Wirken des anti-absorbierenden Rands bestimmt, d. h.,

$$E_{\text{vor}} = \sum_{\sigma,i} \int_{\text{Source}} -\frac{\hbar^2}{2m} \tilde{\varphi}_{\sigma,i}^*(\mathbf{r}, t) \nabla^2 \tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t) d^3r, \quad (\text{A.36})$$

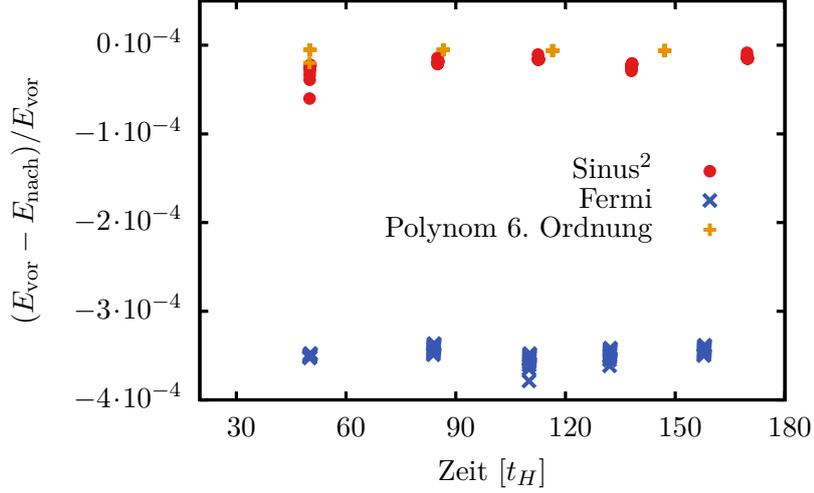
zum anderen unmittelbar nach seinem Wirken,

$$E_{\text{nach}} = \sum_{\sigma,i} \int_{\text{Source}} -\frac{\hbar^2}{2m} \varphi_{\sigma,i}^*(\mathbf{r}, t) \nabla^2 \varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t) d^3r, \quad (\text{A.37})$$

und diese beiden Werte miteinander verglichen. Abbildung A.5 zeigt die relative Änderung der kinetischen Energie als Funktion der Zeit für die drei erzeugenden Funktionen (7.13), (A.30) und (A.32). Die größte Änderung der kinetischen Energie bewirkt Funktion (A.32). Sie unterscheidet sich etwa um eine Größenordnung von den Veränderungen der beiden anderen Funktionen. Ebenso ist die Änderung durch Funktion (A.30) größer, als durch (7.13). Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Aussage von Abbildung A.4. Da das Wirken des Randes unter Verwendung von Funktion (A.32) die kinetische Energie des System deutlich erhöht, steigt somit auch die Stromstärke im System an. Die Änderung durch Funktion (A.30) ist geringer als durch (A.32), weshalb die Änderung der Stromstärke schwächer ausfällt. Da Funktion (7.13) die kleinste Änderung der kinetischen Energie zeigt, wurde diese Funktion in allen Rechnungen verwendet.

Ich möchte an dieser Stelle betonen, dass diese Aussage keine Allgemeingültigkeit besitzt, sondern nur auf die Systeme zutrifft, welche ich im Rahmen meiner Arbeit untersucht habe. Jedoch lässt sich das Energiekriterium ohne Weiteres auf andere Systeme übertragen und somit eine passende Funktion finden.

<sup>b</sup>Da das Wirken des Randes auf den Source-Bereich beschränkt ist, ist es ausreichend, die Änderung in diesem Bereich zu berechnen.



**Abbildung A.5:** Relative Änderung der kinetischen Energie innerhalb des Source-Bereiches des  $C_{30}H_{34}$ -Moleküls vor und nach der Erzeugung der Ladung für unterschiedliche Funktionen  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$ . **Rote Kreise:** Ausdruck (A.30) für  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$ , **blaue  $\times$ -Symbole:** Ausdruck (A.32) für  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  und **orangefarbene  $+$ -Symbole:** Ausdruck (7.13) für  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$ . Jedes Symbol korrespondiert zu einem Zeitschritt, in welchem die Ränder wirken.

### TD-KS-Orbital x Fermi-Funktion

Neben dem GZ-KS-Orbital könnte prinzipiell in Ausdruck (A.32) auch das aktuelle KS-Orbital gemäß,

$$g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i}) = \tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) \cdot f(\mathbf{r}, a_{\sigma,i}), \quad (\text{A.38})$$

zur Erzeugung der Ladung verwendet werden. Setzt man Ausdruck (A.38) in Gleichung (7.3) ein und berücksichtigt, dass  $\tilde{\varphi}_{\sigma,i} \in \mathbb{C}$ , so erhält man:

$$\begin{aligned} \varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) + \tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) \cdot f(\mathbf{r}, a_{\sigma,i}) = \\ &= [1 + f(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})] \cdot \tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \\ &= \tilde{g}(\mathbf{r}, a_{\sigma,i}) \cdot \tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t) \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

Unter Verwendung von Ausdruck (A.38) wird somit nicht eine Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  zum Realteil des jeweiligen KS-Orbitals addiert, sondern sowohl der Imaginär-, als auch der Realteil mit der Funktion  $\tilde{g}(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  multipliziert. In diesem Fall findet die Erzeugung an Ladung daher im Real- sowie im Imaginärteil statt. Für das System aus Abbildung 6.1 lieferte die multiplikative Erzeugung jedoch ebenfalls deutlich schlechtere Ergebnisse als Ausdruck (7.13).

Da in Ausdruck (A.32) das reelle GZ-KS-Orbital verwendet wird, erfolgt in diesem Fall die Erzeugung der Ladung nur im Realteil der Orbitale.

### A.4.3 Erzeugung im Real- und Imaginärteil

An dieser Stelle möchte ich nochmals einen Punkt aus Kapitel 7.2 aufgreifen. Dort wurde die Erzeugung der Ladung durch Addition einer reellen Funktion, d. h. eine Erzeugung im Realteil, auf folgende Weise begründet: Da eine reelle Wellenfunktion keinen Beitrag zur Stromdichte liefert und somit der Einfluss der Erzeugung auf die Dynamik im System möglichst gering ausfallen sollte, findet die Erzeugung der Ladung ausschließlich im Realteil des jeweiligen Orbitals statt. Sicherlich ist dies das entscheidende Argument, jedoch scheidet meiner Meinung nach eine Erzeugung gemäß Ausdruck (7.3), die sowohl im Real-, als auch Imaginärteil stattfindet, aus folgendem Grund: Geht man einmal davon aus, dass die Erzeugung gemäß

$$\varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \tilde{\varphi}_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t + \Delta t) + g(\mathbf{r}, a_{\sigma,j}) + ig(\mathbf{r}, a_{\sigma,j}) \quad (\text{A.40})$$

stattfindet und für  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,j})$  das Polynom 6. Ordnung (7.13) verwendet wird, so wird das gleiche Polynom sowohl zum Real-, als auch zum Imaginärteil des Orbitals addiert. Das Vorzeichen des Polynoms wird durch das Vorzeichen von  $a_{\sigma,j}$  festgelegt<sup>c</sup> und soll für die folgende Überlegung größer als Null sein. Nimmt man des Weiteren an, dass das Vorzeichen des Realteils von  $\tilde{\varphi}_{\sigma,j}$  ( $> 0$ ) und das Vorzeichen des Imaginärteils ( $< 0$ ) unterschiedlich sind<sup>d</sup>, so wird durch die Addition mit dem Polynom zwar der Realteil der Wellenfunktion vergrößert, d. h., Ladung erzeugt, aber der Imaginärteil der Wellenfunktion verkleinert und somit Ladung absorbiert. Da nach dem Wirken des Randes das Orbital normiert sein soll, muss der Anteil, welcher im Imaginärteil absorbiert wurde, zusätzlich im Realteil erzeugt werden. Es findet somit eine Umverteilung des Real- und Imaginärteils statt, welche die Struktur und Dynamik der KS-Orbitale stärker beeinflusst, als eine Erzeugung im Realteil.

Man könnte dieses Problem umgehen, indem man für die Erzeugung zwei unterschiedliche Polynome verwendet, d. h.,

$$\varphi_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \tilde{\varphi}_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t + \Delta t) + g(\mathbf{r}, a_{\sigma,j}) + ig(\mathbf{r}, b_{\sigma,j}). \quad (\text{A.41})$$

Das Problem hierbei ist jedoch, dass nur eine Gleichung zur Verfügung steht,

$$\int |\tilde{\varphi}_{\sigma,j}(\mathbf{r}, t + \Delta t) + g(\mathbf{r}, a_{\sigma,j}) + ig(\mathbf{r}, b_{\sigma,j})|^2 d^3r = 1, \quad (\text{A.42})$$

um beide Koeffizienten  $a_{\sigma,j}, b_{\sigma,j}$  zu bestimmen. Man könnte natürlich künstlich eine weitere Bedingung in der Art, das Verhältnis von Real- und Imaginärteil soll nach der Erzeugung mit dem vor der Erzeugung übereinstimmen, konstruieren. Jedoch müsste man in diesem Fall eine zweidimensionale Nullstellensuche durchführen, welche numerisch sehr diffizil ist.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wird die Methode aus Gleichung (7.3) verwendet. Wie der Vergleich mit den Rechnungen aus [36] zeigt, scheint diese die Dynamik im System nicht merklich zu verändern. Es bestand daher kein Anlass auf das Verfahren aus Gleichung (A.42) zurückzugreifen.

<sup>c</sup>Das Polynom ist derart konstruiert, dass es innerhalb des Source-Bereiches entweder positiv oder negativ ist, aber niemals beides.

<sup>d</sup>Achtung: An dieser Stelle wird nicht  $|\varphi|^2$  betrachtet, sondern  $\varphi$ , welches auch negativ sein kann.

#### A.4.4 Kopplung des anti-absorbierenden Randes an die Dichte

Die Grundidee des absorbierenden Randes besteht darin, genau die Menge an Ladung innerhalb des Source-Bereiches zu erzeugen, welche dem System im Drain-Bereich entnommen wurde. Wie in Kapitel 7.2 beschrieben wird hierzu durch Addition der KS-Orbitale mit der Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  deren Normierung und somit die Ladungsneutralität des Systems sichergestellt. Dies bedeutet jedoch, dass das Wirken des Randes an die einzelnen KS-Orbitale gekoppelt ist und somit an eine Größe, welche eigentlich keine streng physikalische Bedeutung hat. Wäre es daher nicht sinnvoller, die Wirkung des Randes an eine Größe zu koppeln, welche eine physikalische Bedeutung besitzt? Zwei Ideen hierzu möchte ich im Folgenden diskutieren.

Die einzige Größe (neben  $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ ), welche innerhalb der DFT eine streng physikalische Bedeutung hat, ist die Dichte. Man müsste das Verhalten des Randes daher an die Dichte des Systems koppeln. Eine Möglichkeit hierzu wäre z. B., nicht die Nullstelle der Funktion (A.23) zu bestimmen, sondern der Funktion:

$$f(a) = \left[ \int \{g(a, \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}, t + \Delta t)\} d^3r \right] - N_0 \quad (\text{A.43})$$

Zwar ließe sich die Nullstelle  $\tilde{a}$  dieser Funktion wahrscheinlich finden, jedoch sehe ich momentan keine Möglichkeit, mittels der Funktion  $g(\tilde{a}, \mathbf{r})$  neue KS-Orbitale  $\varphi_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t)$  zu konstruieren, welche zum Lösen der zeitabhängigen KS-Gleichungen benötigt werden.

Würde man hingegen die Idee der multiplikativen Erzeugung gemäß Ausdruck (A.39) verwenden, so ließe sich die Nullstelle  $\tilde{a}$  der Funktion<sup>e</sup>

$$\begin{aligned} f(a) &= \left[ \int \tilde{g}(a, \mathbf{r})^2 \cdot n(\mathbf{r}, t + \Delta t) d^3r \right] - N_0 = \\ &= \left[ \int \sum_{i=1}^{N_0/2} 2 \cdot \tilde{g}(a, \mathbf{r})^2 \cdot |\tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t)|^2 d^3r \right] - N_0 \stackrel{\tilde{g}(a, \mathbf{r}) \geq 1}{=} \\ &= \left[ \int \sum_{i=1}^{N_0/2} 2 \cdot |\tilde{g}(a, \mathbf{r}) \cdot \tilde{\varphi}_{\sigma,i}(\mathbf{r}, t + \Delta t)|^2 d^3r \right] - N_0 \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

vielleicht bestimmen, anschließend jedes KS-Orbital mit  $\tilde{g}(\tilde{a}, \mathbf{r})$  multiplizieren und somit die Ladung erzeugen. Das Problem bei dieser Art von Erzeugung liegt zum einen darin, dass die einzelnen KS-Orbitale nicht mehr normiert sind und zum anderen, dass die KS-Orbitale, welche nicht am Ladungstransport teilnehmen, von Schritt zu Schritt immer stärker besetzt, bzw. die Orbitale, welche am Ladungstransport beteiligt sind, entleert werden. Als Beispiel hierfür kann ein Orbital herangezogen werden, welches im Source-Bereich lokalisiert ist und nur schwach auf das Potential  $v_{\text{SPG}}$  reagiert. Da das Wirken des absorbierenden Randes keine Folgen für dieses Orbital hat, es aber ebenso mit der Funktion  $\tilde{g}(\tilde{a}, \mathbf{r})$  multipliziert wird, wächst die Norm dieses Orbitals an. Hierdurch steigt ebenfalls der Beitrag dieses Orbitals zu  $N_0$ . Da  $N_0$  während der Propagation konstant bleiben soll, muss der Beitrag eines anderen Orbitals sinken. Nach

<sup>e</sup>Für die folgende Diskussion betrachte ich lediglich spin-unpolarisierte Systeme, d. h., die Anzahl der besetzten KS-Orbitale beträgt  $N_0/2$  und zur Berechnung der Gesamtdichte muss jedes Orbital mit zwei multipliziert werden.

mehrmaligem Wirken des Randes wird somit dieses Orbital immer stärker besetzt, während andere Orbitale, welche entweder im Drain-Bereich lokalisiert sind oder sich auf Grund der Spannung in den Drain-Bereich bewegen, entleert werden. Sowohl die fehlende Normierung der Orbitale, als auch die Umverteilung ihrer Besetzung stellen diese Methode der Erzeugung in Frage, weshalb sie nicht weiter verfolgt wurde.

#### A.4.5 Erzeugung über imaginäre Potentiale

Die Absorption der Ladung findet über imaginäre Potentiale statt, die Erzeugung dieser hingegen durch die Addition der KS-Orbitale mit einer reellen Funktion. Es besteht somit eine Asymmetrie zwischen den beiden Rändern. Im Prinzip ließe sich die Erzeugung der Ladung ebenfalls über imaginäre Potentiale bewerkstelligen (siehe hierzu auch [101]), jedoch ist der Rechenaufwand in diesem Fall deutlich größer. Um die Größe des imaginären Potentials zu bestimmen, welche der Größe  $\tilde{a}_{\sigma,i}$  im Fall der additiven Erzeugung entspricht, muss das jeweilige KS-Orbital einige Male propagiert, d. h., die zeitabhängigen KS-Gleichungen gelöst werden. Nur durch das Lösen der zeitabhängigen KS-Gleichung lässt sich die Wirkung des imaginären Potentials bestimmen. Im Fall der additiven Erzeugung muss lediglich die Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  zum entsprechenden Orbital addiert werden, was deutlich schneller erfolgt. Aufgrund dieses enormen Rechenaufwandes wurde die Erzeugung über imaginäre Potentiale nicht weiter verfolgt.

### A.5 Periodische Randbedingungen

Betrachtet man die beiden Ränder aus einem anderen Blickwinkel, so wird vom absorbierenden Rand Ladung im Drain-Bereich entnommen und durch den anti-absorbierenden Rand im Source-Bereich wieder erzeugt. Bildlich dargestellt verlässt somit Ladung auf der rechten Seite das System und betritt es wieder auf der linken Seite. Dieser Vorgang hat eine gewisse Ähnlichkeit zu Problemen, welche mit periodischen Randbedingungen untersucht werden. Jedoch unterscheidet sich die vorliegende Problematik in einem wesentlichen Punkt von diesen Systemen: Aufgrund des externen Potentials  $v_{\text{SPG}}$  kann das KS-Potential nicht periodisch fortgesetzt werden und stellt somit die Verwendung periodischer Randbedingungen in Frage.

Unabhängig von dieser Problematik ergibt sich ein weiteres Problem, in dieser Art und Weise über die Beschreibung des Ladungstransportes nachzudenken. Angenommen, es gäbe eine Möglichkeit, durch geschickte Wahl der Randbedingungen die Ladung aus dem rechten Bereich direkt in den linken Bereich zu setzen, so müsste man dem System die Energie entnehmen, welche die Ladung beim Durchlaufen des Potentials  $v_{\text{SPG}}$  gewonnen hat. Unter Verwendung der Ränder ist man mit diesem Problem nicht konfrontiert, da die KS-Orbitale nicht eins zu eins aus dem Drain-Bereich entnommen und in den Source-Bereich gesetzt werden, sondern durch eine Funktion mit möglichst geringer Energie aufgebaut werden.

Greift man hingegen auf die Idee aus [90, 92, 93] zurück, so muss während der Propagation kein externes Potential  $v_{\text{SPG}}$  verwendet werden. Die Idee dieses Verfahrens besteht darin, den Grundzustand des Systems mit angelegtem Potential  $v_{\text{SPG}}$  zu berechnen, zum Zeitpunkt  $t = 0$   $v_{\text{SPG}}$  abzuschalten und das System relaxieren zu lassen.

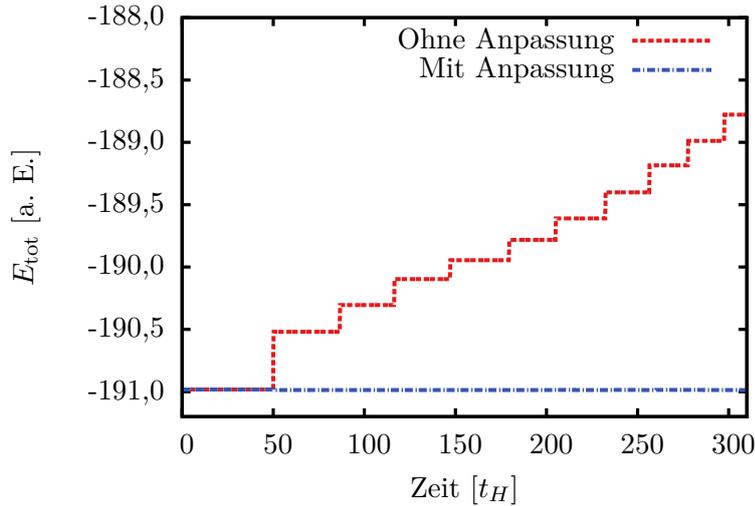
Jedoch lässt sich dieses Verfahren nur auf lineare Systeme anwenden, da in verzweigten Systemen nicht bekannt ist, in welchem der Arme sich die Ladung zum Zeitpunkt  $t = 0$  angesammelt hat und welcher der Arme somit den Source-Bereich bildet.

## A.6 Energiekriterium

Während unter Verwendung einer geeigneten Funktion  $g(\mathbf{r}, a_{\sigma,i})$  zwar die Änderung der kinetischen Energie auf ein Minimum reduziert werden kann, wird die Gesamtenergie des Systems dennoch durch die Erzeugung der Ladung verändert, wie die rote Strichlinie in Abbildung A.6 zeigt. Nach jedem Wirken der Ränder erhöht sich die Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$ ,

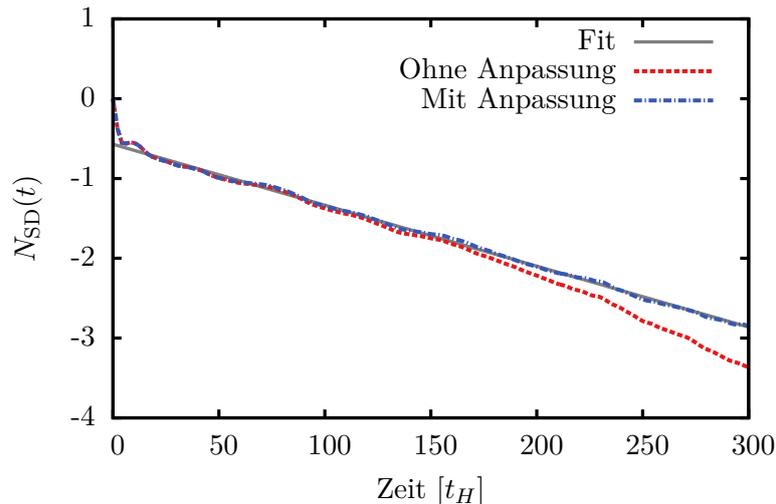
$$E_{\text{tot}} = E_{\text{Kin}} + E_{\text{Hartree}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{Ion-Ion}} + E_{\text{Ion-}e^-} + E_{\text{SPG}}, \quad (\text{A.45})$$

des Systems, während sie zwischen dem Wirken dieser konstant bleibt. Die Ursache hierfür ist, dass die Dichte unter Verwendung von Funktion (7.13) in Form einer glatten Kurve erzeugt wird, d. h. auch an den Stellen, an welchen z. B. das Ionische Potential lokale Maxima hat, und das System somit Energie durch die Erzeugung gewinnt.



**Abbildung A.6:** Verlauf der Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$  des  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$ -Moleküls als Funktion der Zeit unter dem Wirken der Ränder. **Rote Strichlinie:** Ohne Anpassung des Potentials  $v_{\text{SPG}}$  und **blaue Strich-Punktlinie:** Mit Anpassung des Potentials  $v_{\text{SPG}}$ .

Um diesen Effekt zu reduzieren, wird während der Propagation das sog. Energiekriterium verwendet. Hierzu wird, unmittelbar nachdem das Potentials  $v_{\text{SPG}}$  zugeschaltet wurde, die Gesamtenergie  $E_{\text{tot}0}$  des Systems gespeichert. Nach jedem Wirken des anti-absorbierenden Randes wird die Stufenhöhe des Potential  $v_{\text{SPG}}$  im Source-Bereich derart angepasst, dass die Gesamtenergie des Systems mit der Energie  $E_{\text{tot}0}$  übereinstimmt. In der Rechnung aus Abbildung 6.4 wurde hierbei das externe Poten-



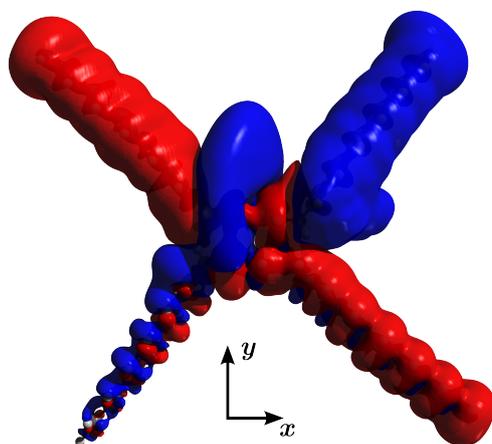
**Abbildung A.7:** Auswirkung des Energiekriteriums auf die Dynamik des  $C_{30}H_{34}$ -Moleküls für  $U = 0,5$  a. E.. **Rote Strichlinie:** Gleichung (6.18) ohne Anpassung des Potentials  $v_{SPG}$ , **blaue Strich-Punktlinie:** Gleichung (6.18) mit Anpassung des Potentials  $v_{SPG}$  und **graue Volllinie:** Fit an den quasi-stationären Bereich der blauen Strich-Punktlinie.

tial vom anfänglichen Wert von 0,25 a. E. auf den Wert 0,214 a. E. zum Zeitpunkt  $t = 400 t_H$  reduziert.

Wie Abbildung A.7 zeigt, führt die Verwendung des Energiekriteriums zu einer deutlichen Stabilisierung der Propagation und wird daher in allen Rechnungen stets verwendet. Die Spannung, welche z. B. in Abbildung 7.6 angegeben wird, entspricht der Spannung, welche zum Zeitpunkt  $t = 0$  angelegt wurde. Die Reduzierung der Spannung im Source-Bereich versucht lediglich die artifizielle Energiezunahme des Systems durch das Wirken der Ränder zu minimieren und hat keine strenge physikalische Bedeutung.

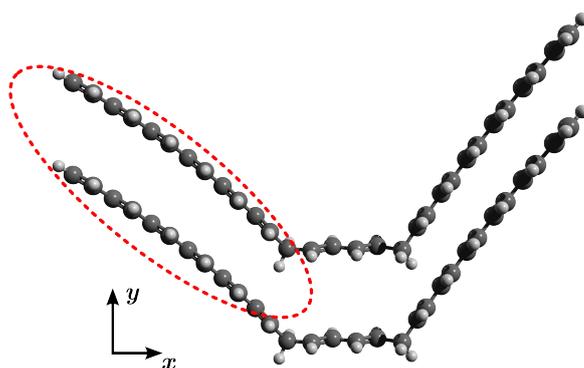
## A.7 Gegenstrom

Abbildung A.8 zeigt erneut die Differenz  $n(\mathbf{r}, t) - n(\mathbf{r}, t = 0)$  zum Zeitpunkt  $t = 52 t_H$  für das System aus Kapitel 8.1 mit einem kleineren ISO-Parameter von  $|\Delta n| = 2 \cdot 10^{-4} a_0^{-3}$ . Wie bereits in Kapitel 8.1 diskutiert, zeigt sich an der unterschiedlichen Färbung der Source- und Drain-Bereiche, dass der Ladungstransport im unteren und oberen Molekül in entgegengesetzte Richtungen stattfindet.



**Abbildung A.8:** Differenz  $n(\mathbf{r}, t) - n(\mathbf{r}, t = 0)$  für  $t = 52 t_H$ . Rote Flächen geben die Bereiche wieder, in welchen die Dichte im Vergleich zum Grundzustand abgenommen hat und blaue Flächen die Bereiche, in welchen die Dichte angewachsen ist. Der ISO-Wert zur Erstellung der Flächen beträgt  $|\Delta n| = 2 \cdot 10^{-4} a_0^{-3}$ .

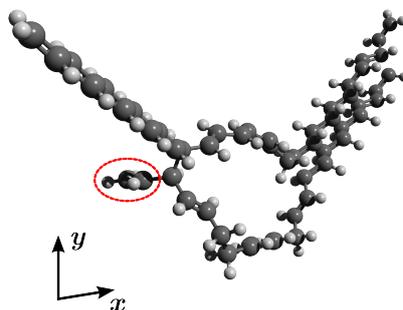
## A.8 Geometrie des Ringsystems



**Abbildung A.9:** Startgeometrie mit rot umrandeten Kettenstücken auf der linken Seite (weiteres hierzu im Haupttext).

In diesem Kapitel wird die Entstehung der beiden Geometrien aus Abbildung 8.6

geschildert. Ausgangspunkt dieser Geometrien ist das System aus Abbildung A.9, welches aus zwei  $C_{30}H_{34}$ -Molekülen besteht. Unter Verwendung des Programmes Tur-



**Abbildung A.10:** Finale Geometrie des Ringssystems. Die beiden Kohlenstoffatome, welche von der roten Ellipse umrandet werden, zeigen den Ansatz des zweiten Kettenstückes.

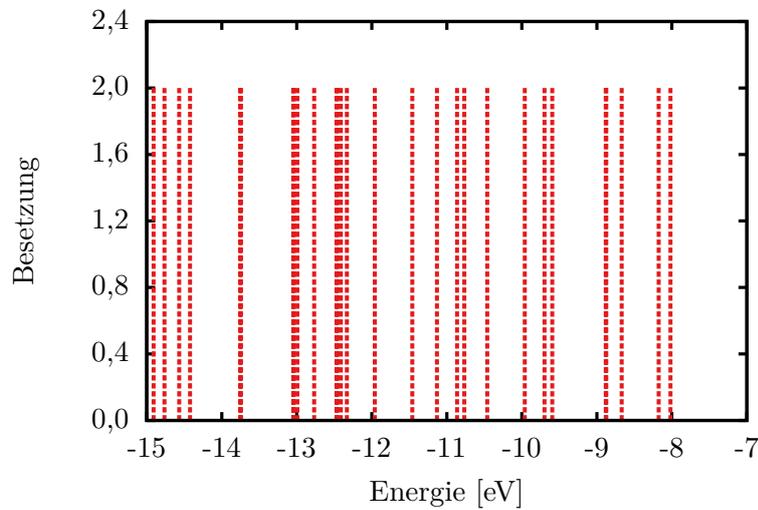
bomole [103, 104], sowie des Funktionals B3-LYP [42–44] und des Basissatzes def2-TZVP [105, 106] wurde für diese Geometrie eine entsprechende Optimierung (jobex-Skript) durchgeführt. Vergleicht man die Startgeometrie mit der finalen Geometrie aus Abbildung 8.6, so lässt sich in Abbildung 8.6 auf der linken Seite lediglich ein Kettenstück erkennen, während in Abbildung A.9 zwei zu sehen sind<sup>f</sup>. In der optimierten Geometrie war das zweite Kettenstück ebenfalls vorhanden, verlief jedoch senkrecht zur  $x$ - $y$ -Ebene. Um die Ausdehnung des Moleküls in  $z$ -Richtung zu reduzieren, wurde dieses Stück auf zwei Kohlenstoffatome verkürzt. Der verbleibende Ansatz des Kettenstückes ist in Abbildung A.10 zu sehen. Eine weitere Optimierung dieser veränderten Geometrie wurde nicht durchgeführt. Ebenso wurden im offenen Ringsystem die beiden zentralen Kohlenstoffatome des unteren Armes ohne weitere Optimierung der Geometrie entfernt. Die verbleibenden offenen Bindungen der benachbarten Kohlenstoffatome wurden mit Wasserstoffatomen gesättigt.

<sup>f</sup>In Abbildung A.9 sind die entsprechenden Stücke rot umrandet.

# B Common-Energy-Denominator-Näherung

## B.1 Kohn-Sham-Zustandsdichte

An dieser Stelle sollen die Informationen erläutert werden, welche über das jeweilige System in der KS-Zustandsdichte enthalten sind. Am einfachsten lässt sich dies durch die Entstehung der KS-Zustandsdichte erklären.



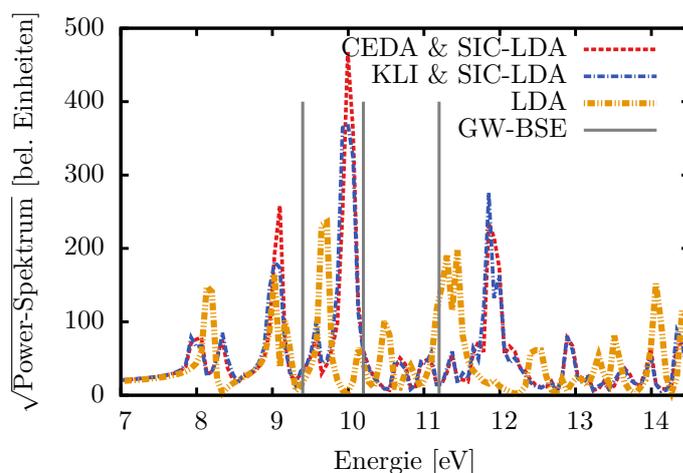
**Abbildung B.1:** Säulendiagramm gebildet aus den Eigenwerten von NTCDA berechnet mittels CEDA & SIC-LDA als xc-Näherung.

Aus einer gewöhnlichen KS-GZ-Rechnung erhält man eine bestimmte Menge an Eigenwerten  $\{\varepsilon_{\sigma,i}\}$ . Aus dieser Menge wird anschließend ein  $x$ - $y$ -Datensatz erstellt, wobei die  $x$ -Werte die Eigenwerte des Systems und die  $y$ -Werte die Besetzung des jeweiligen Zustandes sind. Trägt man diesen Datensatz als Säulendiagramm auf, so erhält man z. B. für NTCDA das Diagramm aus Abbildung B.1. Um schließlich Abbildung 12.1 zu erhalten, wird das Säulendiagramm mit normierten Gauß-Funktionen vorgegebener Standardabweichung  $\tau$  gefaltet. Die KS-Zustandsdichte des Systems ist somit gegeben durch:

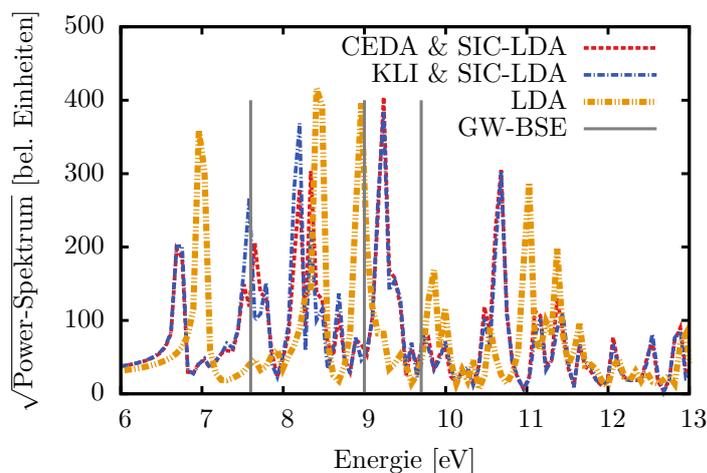
$$\text{DOS}(E) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau^2}} \exp\left(-\frac{(E - \varepsilon_{\sigma,i})^2}{2\tau^2}\right) \quad (\text{B.1})$$

Die Verbreiterung der Linien soll hierbei die typische Linienverbreiterung experimenteller Messungen simulieren. In den Rechnungen wurde  $\tau$  zu 0,08 eV gewählt.

Aufgrund ihrer Konstruktion entspricht  $\text{DOS}(E) dE$  der Anzahl an Zuständen, welche im Energieintervall  $dE$  um  $E$  vorhanden sind. Eine Integration der Zustandsdichte über die Energie ergibt daher die Gesamtanzahl an Zuständen. In der Regel wird die KS-Zustandsdichte derart verschoben, dass der Peak des höchsten besetzten Zustandes im Ursprung liegt.

B.2 Anregungsspektrum von  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$ 

**Abbildung B.2:** Anregungsspektrum von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) mit: **Rote Strichlinie:** CEDA & SIC-LDA, **blaue Strich-Punktlinie:** KLI & SIC-LDA, **orange-farbene Strich-Zweipunktlinie:** LDA und **vertikale graue Linien:** GW-BSE-Anregungsenergie bei 9,4 eV [126], 10,2 eV [127] und 11,2 eV [127].



**Abbildung B.3:** Anregungsspektrum von Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) mit: **Rote Strichlinie:** CEDA & SIC-LDA, **blaue Strich-Punktlinie:** KLI & SIC-LDA, **orange-farbene Strich-Zweipunktlinie:** LDA und **vertikale graue Linien:** GW-BSE-Anregungsenergie [127] bei 7,6 eV, 9,0 eV und 9,7 eV.

# C Rasterkraftmikroskopie

## C.1 Begriff: Pauli – Austausch-Korrelationswechselwirkung

Bei diesen beiden Begriffen von Wechselwirkung treffen meiner Meinung nach zwei Sprachen aus unterschiedlichen Welten aufeinander. Aus der Sicht von Personen, die sich mit der Rasterkraftmikroskopie beschäftigen, beschreibt die Pauli-Wechselwirkung alle Effekte, welche nicht in der klassischen elektrostatischen Wechselwirkung enthalten sind. Aus der Sicht der Dichtefunktionaltheorie werde alle Effekte jenseits der klassischen elektrostatischen Wechselwirkung hingegen durch die Austausch-Korrelationswechselwirkung beschrieben. Unter Pauli-Wechselwirkung versteht man hier eher die exakte Austauschwechselwirkung. Um Verwirrungen zu vermeiden, werde ich daher im Folgenden stets von Austausch-Korrelationswechselwirkung sprechen.

## C.2 Frequenzverschiebung des Cantilevers

Im Folgenden wird die Herleitung der Gleichung

$$\Delta f(x, y) = \frac{f_0}{\pi A^2 k} \int_{-A}^A \tilde{k}(x, y, z_0 - q) \sqrt{A^2 - q^2} dq, \quad (\text{C.1})$$

welche den Zusammenhang zwischen der Kraft auf den Cantilever und seiner Frequenzverschiebung beschreibt, diskutiert. Dieser Zusammenhang wurde bereits in den Arbeiten [151, 154] hergeleitet, jedoch unterscheidet sich meine Herleitung insofern, als sie auf die Verwendung des Hamilton-Formalismus verzichtet. Ferner möchte ich erläutern, in welchem Schritt die Annahme gemacht wird, dass die Kraft lediglich eine schwache Störung des Systems sei. Dieser Punkt wird in den Arbeiten [151, 154] nur am Rande erwähnt.

Betrachtet man den Cantilever als einen eindimensionalen harmonischen Oszillator, so ist dessen Bewegungsgleichung gegeben durch:

$$m\ddot{z} + k \cdot (z - z_0) = 0 \quad (\text{C.2})$$

mit  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$  als dessen Eigenfrequenz und  $z_0$  als dessen Ruhelage. Die Lösung dieser Bewegungsgleichung lautet bei entsprechender Wahl der Anfangsbedingungen z. B.

$$z(t) = z_0 + A \cos(\omega_0 t) \quad (\text{C.3})$$

mit  $A$  als Amplitude der Oszillation. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Probe und Cantilever wirkt auf diesen eine Kraft  $F(z)$ , welche in der Bewegungsgleichung berücksichtigt werden muss:

$$m\ddot{z} + k \cdot (z - z_0) = F(z) \quad (\text{C.4})$$

Im Folgenden wird die Kraft als kleine Störung des Systems betrachtet und daher angenommen, dass die Bewegung des Cantilevers unter dem Wirken der Kraft ebenfalls harmonisch ist, jedoch mit leicht veränderter Eigenfrequenz  $\omega$ , d.h.,

$$z(t) = z_0 + A \cos(\omega t), \quad (\text{C.5})$$

$$\omega = \omega_0 + \Delta\omega \quad (\text{C.6})$$

mit  $|\Delta\omega| \ll |\omega_0|$ . Gemäß  $k' = \omega^2 \cdot m$  betrachtet man die Kraft  $F(z)$  somit als eine leichte Veränderung der Federkonstante des Cantilevers.

Gleichung (C.4) kann umgeschrieben werden zu:

$$\ddot{z}' + \omega_0^2 \cdot z' - \frac{F(z' + z_0)}{m} = 0 \quad (\text{C.7})$$

mit

$$z'(t) = z(t) - z_0 = A \cos(\omega t) \quad (\text{C.8})$$

Multiplikation von Gleichung (C.7) mit  $z'$  und Integration über eine Periode sowie Verwendung von Ausdruck (C.8) liefert:

$$A^2(\omega_0^2 - \omega^2) \int_0^T \cos^2(\omega t) dt = \frac{1}{m} \int_0^T z' F(z_0 + z') dt \quad (\text{C.9})$$

mit

$$\int_0^T \cos^2(\omega t) dt = \frac{1}{2\omega} [\cos(\omega t) \sin(\omega t) + \omega t]_0^T = \frac{\omega T}{2\omega} \quad (\text{C.10})$$

und  $\omega T = 2\pi$  lässt sich Gleichung (C.9) umschreiben zu:

$$\frac{\pi A^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{\omega} = \frac{1}{m} \int_0^T z' F(z_0 + z') dt \quad (\text{C.11})$$

Unter Verwendung von

$$\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega} = \frac{(\omega_0 - \omega)(\omega_0 + \omega)}{\omega} \stackrel{(\text{C.6})}{=} -\Delta\omega \frac{(\omega_0 + \omega)}{\omega} = -\Delta\omega \left(1 + \frac{\omega_0}{\omega}\right) \approx -2 \cdot \Delta\omega \quad (\text{C.12})$$

kann die Frequenzverschiebung des Cantilevers in kompakter Form geschrieben werden als:

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega - \omega_0 \stackrel{(\text{C.12})}{=} -\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{2\omega} \stackrel{(\text{C.11})}{=} -\frac{T}{2\pi A^2 m} \cdot \frac{1}{T} \int_0^T z' F(z_0 + z') dt = \\ &= -\frac{\omega_0}{A^2 k} \langle z' \cdot F(z_0 + z') \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Mit  $\omega_0 = 2\pi f_0$  und Gleichung (C.8) erhält man die Frequenzänderung des Cantilevers:

$$\Delta f = \frac{-f_0}{A^2 k} \frac{1}{T} \int_0^T A \cdot \cos(2\pi f t) \cdot F(z_0 + A \cos(2\pi f t)) dt \quad (\text{C.14})$$

Substitution von

$$q = A \cos(2\pi ft) \quad (\text{C.15})$$

$$\Rightarrow dt = \frac{dq}{-2\pi f A \sin(2\pi ft)} \quad (\text{C.16})$$

und Verwendung von

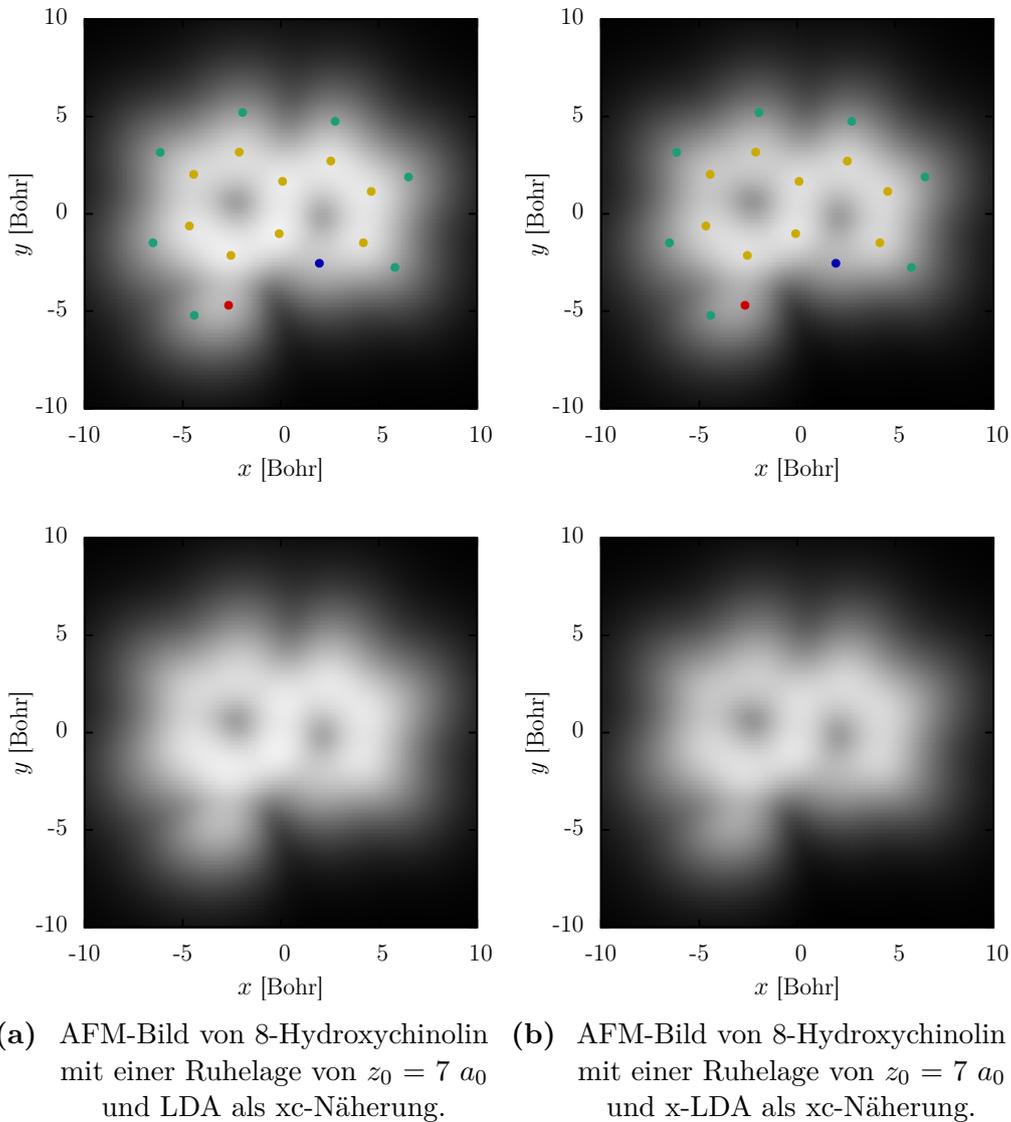
$$|A \sin(2\pi ft)| = \sqrt{A^2 - q^2} \quad (\text{C.17})$$

liefert letztendlich den erwünschten Ausdruck:

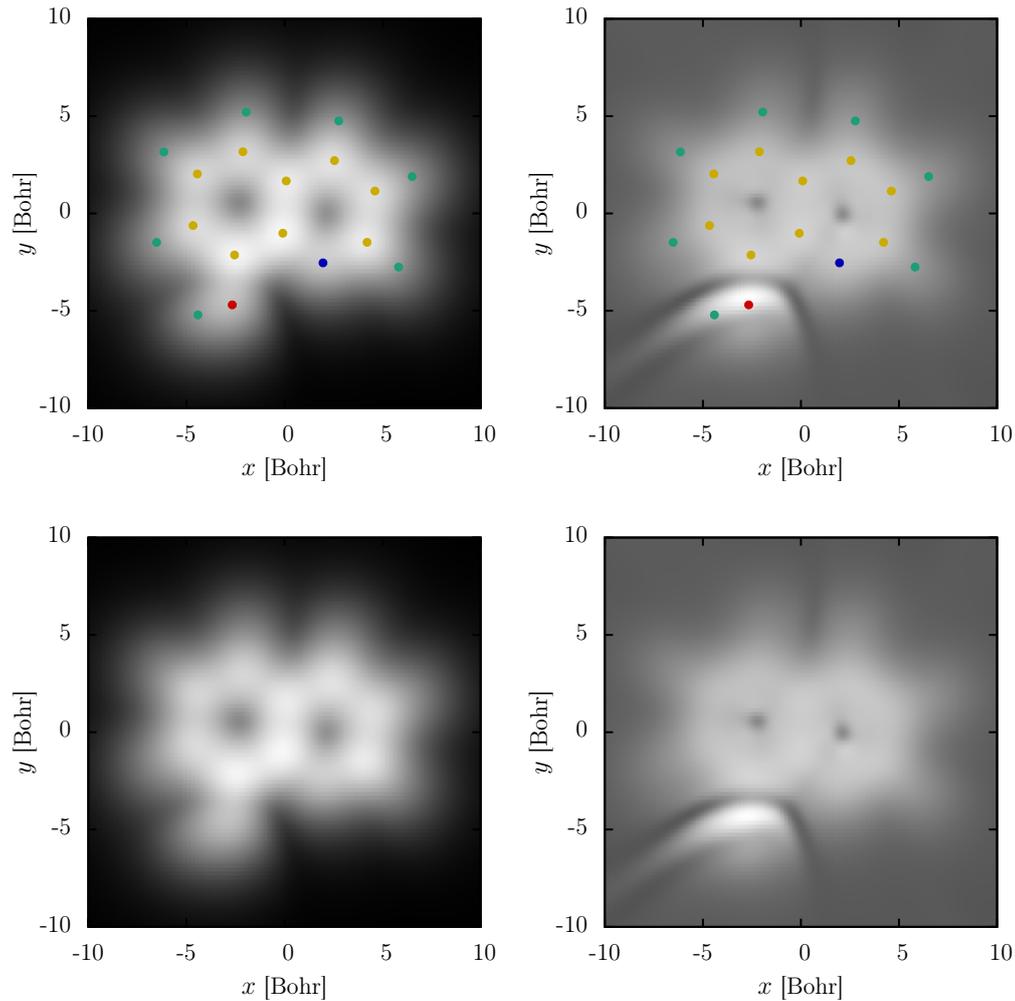
$$\begin{aligned} \Delta f &= \frac{-f_0}{2\pi A^2 k} \left[ \int_A^{-A} \frac{q \cdot F(z_0 + q)}{-\sqrt{A^2 - q^2}} dq + \int_{-A}^A \frac{q \cdot F(z_0 + q)}{\sqrt{A^2 - q^2}} dq \right] = \\ &= \frac{f_0}{\pi A^2 k} \int_A^{-A} \frac{q \cdot F(z_0 + q)}{\sqrt{A^2 - q^2}} dq \stackrel{q \rightarrow -q}{=} \\ &= \frac{f_0}{\pi A^2 k} \int_{-A}^A \frac{q \cdot F(z_0 - q)}{\sqrt{A^2 - q^2}} dq \stackrel{\text{p. I.}}{=} \\ &= \frac{-f_0}{\pi A^2 k} \cdot F(z_0 - q) \cdot \sqrt{A^2 - q^2} \Big|_{-A}^A + \frac{f_0}{\pi A^2 k} \int_{-A}^A \frac{\partial F(z_0 - q)}{\partial q} \sqrt{A^2 - q^2} dq = \\ &= \frac{f_0}{\pi A^2 k} \int_{-A}^A \tilde{k}(z_0 - q) \sqrt{A^2 - q^2} dq \quad (\text{C.18}) \end{aligned}$$

$$\text{mit } \tilde{k}(z) = -\frac{\partial F(z)}{\partial z}$$

### C.3 Weitere AFM-Bilder von 8-Hydroxychinolin und Pentacen

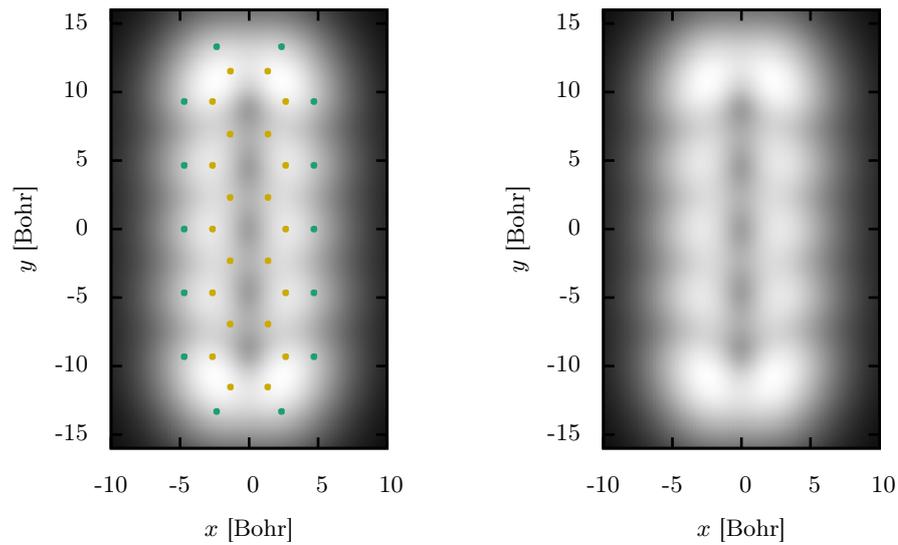


**Abbildung C.1:** Berechnetes AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin unter Verwendung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.16). Die Abbildung zeigt die Frequenzverschiebung des Cantilevers  $\Delta f$  als Funktion seiner  $(x, y)$ -Position für eine Ruhelage von  $z_0 = 7 a_0$  mit LDA **links** und x-LDA **rechts** als xc-Näherung. Der Parameter  $A$  beträgt in Anlehnung an des Experiment aus [11]  $A = 2 a_0$ . Die grünen Punkte in den oberen beiden Bildern markieren die Positionen der Wasserstoffatome, die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome, der rote Punkt die Position des Sauerstoffatoms und der blaue Punkt die Position des Stickstoffatoms. Die beiden unteren Bilder zeigen die gleichen Graustufenbilder lediglich ohne Markierung der Atome.



(a) AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin mit einer Ruhelage von  $z_0 = 6 a_0$  und LDA als xc-Näherung. (b) AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin mit einer Ruhelage von  $z_0 = 6 a_0$  und KLI & EXX als xc-Näherung.

**Abbildung C.2:** Berechnetes AFM-Bild von 8-Hydroxychinolin unter Verwendung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.16). Die Abbildung zeigt die Frequenzverschiebung des Cantilevers  $\Delta f$  als Funktion seiner  $(x, y)$ -Position für eine Ruhelage von  $z_0 = 6 a_0$  mit LDA **links** und KLI & EXX **rechts** als xc-Näherung. Der Parameter  $A$  beträgt in Anlehnung an des Experiment aus [11]  $A = 2 a_0$ . Die grünen Punkte in den oberen beiden Bildern markieren die Positionen der Wasserstoffatome, die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome, der rote Punkt die Position des Sauerstoffatoms und der blaue Punkt die Position des Stickstoffatoms. Die beiden unteren Bilder zeigen die gleichen Graustufenbilder lediglich ohne Markierung der Atome.



**Abbildung C.3:** Berechnetes AFM-Bild von Pentacen unter Verwendung von  $v_{\text{SP}}$  gemäß Gleichung (16.16). Die Abbildung zeigt die Frequenzverschiebung des Cantilevers  $\Delta f$  als Funktion seiner  $(x, y)$ -Position für eine Ruhelage von  $z_0 = 10,8 a_0$  mit LDA als xc-Näherung und  $A = 2,1 a_0$ . Die grünen Punkte linken Bild markieren die Positionen der Wasserstoffatome und die gelben Punkte die Positionen der Kohlenstoffatome. Das rechte Bild zeigt das gleiche Graustufenbild, lediglich ohne Markierung der Positionen der Atome.

# Literaturverzeichnis

- [1] Feynman, R. P. *Engineering and Science* **23**, 22 (1960).
- [2] Aviram, A. & Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- [3] Heath, J. R. *Annu. Rev. Mater. Res.* **39**, 1 (2009).
- [4] Heath, J. R. & Ratner, M. A. *Phys. Today* **56**, 43 (2003).
- [5] Di Ventra, M., Pantelides, S. T. & Lang, N. D. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 979 (2000).
- [6] Giessibl, F. J. *Science* **267**, 68 (1995).
- [7] Giessibl, F. J. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1470 (2000).
- [8] Pawlak, R., Kawai, S., Fremy, S., Glatzel, T. & Meyer, E. *ACS Nano* **5**, 6349 (2011).
- [9] Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Liljeroth, P. & Meyer, G. *Science* **325**, 1110 (2009).
- [10] de Oteyza, D. G. *et al. Science* **340**, 1434 (2013).
- [11] Zhang, J. *et al. Science* **342**, 611 (2013).
- [12] Chan, T.-L., Wang, C. Z., Ho, K. M. & Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176101 (2009).
- [13] Kim, M. & Chelikowsky, J. R. *Appl. Surf. Sci.* **303**, 163 (2014).
- [14] Dreizler, R. M. & Gross, E. K. U. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer, 1990).
- [15] Fiolhais, C., Nogueira, F. & Marques, M. A. L. *A Primer in Density Functional Theory* (Springer, 2003).
- [16] Engel, E. & Dreizler, R. M. *Density Functional Theory: An Advanced Course* (Springer, 2011).
- [17] Capelle, K. *Braz. J. Phys.* **36**, 1318 (2006).
- [18] Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [19] Born, M. & Oppenheimer, R. *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [20] Hohenberg, P. & Kohn, W. *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [21] Kohn, W. & Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).

- [22] Janak, J. F. *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- [23] Perdew, J. P., Parr, R. G., Levy, M. & Balduz, J. L. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- [24] von Barth, U. & Hedin, L. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
- [25] Ceperley, D. M. & Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [26] Perdew, J. P. & Wang, Y. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [27] Hofmann, D. & Kümmel, S. *Phys. Rev. B* **86**, 201109(R) (2012).
- [28] van Gisbergen, S. J. A. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **83**, 694 (1999).
- [29] Mori-Sánchez, P., Wu, Q. & Yang, W. *J. Chem. Phys.* **119**, 11001 (2003).
- [30] Kümmel, S., Kronik, L. & Perdew, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 213002 (2004).
- [31] Armiento, R., Kümmel, S. & Körzdörfer, T. *Phys. Rev. B* **77**, 165106 (2008).
- [32] Körzdörfer, T., Mundt, M. & Kümmel, S. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 133004 (2008).
- [33] Karolewski, A., Armiento, R. & Kümmel, S. *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 712 (2009).
- [34] Hofmann, D., Körzdörfer, T. & Kümmel, S. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 146401 (2012).
- [35] Hofmann, D. & Kümmel, S. *J. Chem. Phys.* **137**, 064117 (2012).
- [36] Evans, J. S., Vydrov, O. A. & Van Voorhis, T. *J. Chem. Phys.* **131**, 034106 (2009).
- [37] Seidl, A., Görling, A., Vogl, P., Majewski, J. A. & Levy, M. *Phys. Rev. B* **53**, 3764 (1996).
- [38] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [39] Kümmel, S. & Kronik, L. *Rev. Mod. Phys.* **80**, 3 (2008).
- [40] Perdew, J. P. & Zunger, A. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [41] Grabo, T., Kreibich, T. & Gross, E. K. U. *Mol. Eng.* **7**, 27 (1997).
- [42] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [43] Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [44] Stephens, P. J., Devlin, J. F., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [45] Ullrich, C. A. *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications* (Oxford University Press, 2012).

- [46] Marques, M. A. L., Maitra, N. T., Nogueira, F. M. S., Gross, E. K. U. & Rubio, A. *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory* (Springer, 2012).
- [47] Marques, M. A. L. & Gross, E. K. U. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 427 (2004).
- [48] Gross, E. K. U., Dobson, J. F. & Petersilka, M. *Top. Current Chem.* **181**, 81 (1996).
- [49] Runge, E. & Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [50] van Leeuwen, R. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1280 (1998).
- [51] Mundt, M. *J. Theor. Comput. Chem.* **8**, 561 (2009).
- [52] Castro, A., Marques, M. A. L. & Rubio, A. *J. Chem. Phys.* **121**, 3425 (2004).
- [53] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. & Flannery, B. P. *Numerical Recipes in Fortran* (Cambridge University Press, 1996).
- [54] Crank, J. & Nicolson, P. *Adv. Comput. Math.* **6**, 207 (1996).
- [55] Kronik, L. *et al.* *Phys. Status Solidi B* **243**, 1063 (2006).
- [56] Mundt, M. & Kümmel, S. *Phys. Rev. B* **76**, 035413 (2007).
- [57] Schelter, I. *Private Mitteilung*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth.
- [58] Troullier, N. & Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [59] Chelikowsky, J. R., Troullier, N. & Saad, Y. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1240 (1994).
- [60] Leforestier, C. & Wyatt, R. E. *J. Chem. Phys.* **78**, 2334 (1983).
- [61] Vibok, A. & Balint-Kurti, G. G. *J. Phys. Chem.* **96**, 8712 (1992).
- [62] Goldberg, A. & Shore, B. W. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11**, 3339 (1978).
- [63] Gonzalez-Lezana, T., Rackham, E. J. & Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **120**, 2247 (2004).
- [64] Zhang, L., Chen, J. & Wang, J. *Phys. Rev. B* **87**, 205401 (2013).
- [65] Landauer, R. *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957).
- [66] Landauer, R. *Philos. Mag.* **21**, 863 (1970).
- [67] Bagwell, P. F. & Orlando, T. P. *Phys. Rev. B* **40**, 1456 (1989).
- [68] Datta, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, 1995).
- [69] Datta, S. *Nanotechnology* **15**, 433 (2004).
- [70] Büttiker, M., Imry, Y., Landauer, R. & Pinhas, S. *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).

- [71] Büttiker, M. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1761 (1986).
- [72] Xue, Y., Datta, S. & Ratner, M. A. *Chem. Phys.* **281**, 151 (2002).
- [73] Brandbyge, M., Mozos, J.-L., Ordejon, P., Taylor, J. & Stokbro, K. *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002).
- [74] Pacheco, A. B. & Iyengar, S. S. *J. Chem. Phys.* **133**, 044105 (2010).
- [75] Vazquez, H. *et al. Nat. Nanotechnol.* **7**, 663 (2012).
- [76] Darancet, P., Widawsky, J. R., Choi, H. J., Venkataraman, L. & Neaton, J. B. *Nano Lett.* **12**, 6250 (2012).
- [77] Zelovich, T., Kronik, L. & Hod, O. *J. Chem. Theory and Comput.* **10**, 2927 (2014).
- [78] Nitzan, A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
- [79] Lang, N. D. *Phys. Rev. B* **52**, 5335 (1995).
- [80] Di Ventra, M. & Lang, N. D. *Phys. Rev. B* **65**, 045402 (2001).
- [81] Pantelides, S. T., Di Ventra, M. & Lang, N. D. *Phys. B: Cond. Mat.* **296**, 72 (2001).
- [82] Di Ventra, M., Lang, N. D. & Pantelides, S. T. *Chem. Phys.* **281**, 189 (2002).
- [83] Kurth, S., Stefanucci, G., Almbladh, C.-O., Rubio, A. & Gross, E. K. U. *Phys. Rev. B* **72**, 035308 (2005).
- [84] Stefanucci, G., Kurth, S., Rubio, A. & Gross, E. K. U. *Phys. Rev. B* **77**, 075339 (2008).
- [85] Koentopp, M., Burke, K. & Evers, F. *Phys. Rev. B* **73**, 121403(R) (2006).
- [86] Kosov, D. S. *J. Chem. Phys.* **116**, 6368 (2002).
- [87] Kosov, D. S. *J. Chem. Phys.* **119**, 1 (2003).
- [88] Varga, K. & Pantelides, S. T. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 076804 (2007).
- [89] Varga, K. *Phys. Rev. B* **83**, 195130 (2011).
- [90] Cheng, C.-L., Evans, J. S. & Van Voorhis, T. *Phys. Rev. B* **74**, 155112 (2006).
- [91] Evans, J. S. & Van Voorhis, T. *Nano Lett.* **9**, 2671 (2009).
- [92] Di Ventra, M. & Todorov, T. N. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 8025 (2004).
- [93] Sánchez, C. G. *et al. J. Chem. Phys.* **124**, 214708 (2006).
- [94] van Wees, B. J. *et al. Phys. Rev. Lett.* **60**, 848 (1988).
- [95] Toher, C., Filippetti, A., Sanvito, S. & Burke, K. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146402 (2005).

- [96] Reed, M. A., Zhou, C., Muller, C. J., Burgin, T. P. & Tour, J. M. *Science* **278**, 252 (1997).
- [97] Lang, N. D. & Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1**, 4555 (1970).
- [98] Lang, N. D. *Phys. Rev. B* **45**, 13599 (1992).
- [99] Lippmann, B. A. & Schwinger, J. *Phys. Rev.* **79**, 469 (1950).
- [100] Schaffhauser, P. & Kümmel, S. *Phys. Rev. B* **93**, 035115 (2016).
- [101] Schaffhauser, P. *Simulation von elektronischen Transport durch zeitliche Propagation*. Diplomarbeit, Universität Bayreuth (2013).
- [102] Reinhard, P.-G., Stevenson, P. D., Almehed, D., Maruhn, J. A. & Strayer, M. R. *Phys. Rev. E* **73**, 036709 (2006).
- [103] Eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, <http://www.turbomole.com>. *TURBOMOLE V6.4 2012*.
- [104] Ahlrichs, R., Bär, M., Häser, M., Horn, H. & Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989).
- [105] Schäfer, A., Horn, H. & Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys* **97**, 2571 (1992).
- [106] Weigend, F. & Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 297 (2005).
- [107] Díez-Pérez, I. *et al. Nat. Chem.* **1**, 635 (2009).
- [108] Haber, K. S. & Albrecht, A. C. *J. Phys. Chem.* **88**, 6025 (1984).
- [109] Venkataraman, L. *et al. Nano Lett.* **6**, 458 (2006).
- [110] Song, H., Reed, M. A. & Lee, T. *Adv. Mat.* **23**, 1583 (2011).
- [111] Sun, L. *et al. Chem. Soc. Rev.* **43**, 7378 (2014).
- [112] Krieger, J. B., Li, Y. & Iafrate, G. J. *Phys. Rev. A* **46**, 5453 (1992).
- [113] Tong, X.-M. & Chu, S.-I. *Int. J. Quantum Chem.* **69**, 293 (1998).
- [114] Tong, X.-M. & Chu, S.-I. *Phys. Rev. A* **57**, 452 (1998).
- [115] Della Sala, F. & Görling, A. *J. Chem. Phys.* **115**, 5718 (2001).
- [116] Gritsenko, O. V. & Baerends, E. J. *Phys. Rev. A* **64**, 042506 (2001).
- [117] Grüning, M., Gritsenko, O. V. & Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **116**, 6435 (2002).
- [118] Mundt, M., Kümmel, S., van Leeuwen, R. & Reinhard, P.-G. *Phys. Rev. A* **75**, 050501(R) (2007).
- [119] Karolewski, A., Armiento, R. & Kümmel, S. *Phys. Rev. A* **88**, 052519 (2013).

- [120] Sauther, J., Wüsten, J., Lach, S. & Ziegler, C. *J. Chem. Phys.* **131**, 034711 (2009).
- [121] Kümmel, S. & Kronik, L. *Comput. Mater. Sci.* **35**, 321 (2006).
- [122] Champagne, B., Mosley, D. H., Vračko, M. & André, J.-M. *Phys. Rev. A* **52**, 178 (1995).
- [123] Toto, T. T., Toto, J. L., de Melo, C. P., Hasan, M. & Kirtman, B. *Chem. Phys. Lett.* **244**, 59 (1995).
- [124] Vasiliev, I., Ögüt, S. & Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. B* **65**, 115416 (2002).
- [125] Marques, M. A. L., Castro, A. & Rubio, A. *J. Chem. Phys.* **115**, 3006 (2001).
- [126] Tiago, M. L. & Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. B* **73**, 205334 (2006).
- [127] Rohlfing, M. & Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3320 (1998).
- [128] Vasiliev, I., Ögüt, S. & Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1919 (1999).
- [129] Casida, M. E. *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory* (Elsevier, 1996).
- [130] Petersilka, M., Gossmann, U. J. & Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1212 (1996).
- [131] Hofmann, F. *Störungsrechnung und ihre numerische Realisierung im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie*. Masterarbeit, Universität Bayreuth (2015).
- [132] Peach, M. J. G., Benfield, P., Helgaker, T. & Tozer, D. J. *J. Chem. Phys.* **128**, 044118 (2008).
- [133] Legrand, C., Suraud, E. & Reinhard, P.-G. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 1115 (2002).
- [134] Becke, A. D. & Johnson, E. R. *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [135] Becke, A. D. & Roussel, M. R. *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).
- [136] Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [137] Albrecht, T. R., Grütter, P., Horne, D. & Rugar, D. *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1991).
- [138] García, R. & Pérez, R. *Surf. Sci. Rep.* **47**, 197 (2002).
- [139] Hofer, W. A., Foster, A. S. & Shluger, A. L. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1287 (2003).
- [140] Giessibl, F. J. & Quate, C. F. *Phys. Today* **59**, 44 (2006).
- [141] Gross, L. *Nat. Chem.* **3**, 273 (2011).

- 
- [142] Pérez, R., Payne, M. C., Štich, I. & Terakura, K. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 678 (1997).
- [143] Ke, S. H., Uda, T., Pérez, R., Štich, I. & Terakura, K. *Phys. Rev. B* **60**, 11631 (1999).
- [144] Livshits, A. I., Shluger, A. L., Rohl, A. L. & Foster, A. S. *Phys. Rev. B* **59**, 2436 (1999).
- [145] Foster, A. S., Pakarinen, O. H., Airaksinen, J. M., Gale, J. D. & Nieminen, R. M. *Phys. Rev. B* **68**, 195410 (2003).
- [146] Caciuc, V., Hölscher, H., Blügel, S. & Fuchs, H. *Phys. Rev. B* **74**, 165318 (2006).
- [147] Ondráček, M. *et al. Phys. Rev. Lett.* **106**, 176101 (2011).
- [148] Gross, L. *et al. Science* **337**, 1326 (2012).
- [149] Sanna, S., Dues, C. & Schmidt, W. G. *Comput. Mater. Sci.* **103**, 145 (2015).
- [150] Kim, M. & Chelikowsky, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 163109 (2015).
- [151] Giessibl, F. J. *Phys. Rev. B* **56**, 16010 (1997).
- [152] Hölscher, H., Schwarz, U. D. & Wiesendanger, R. *Appl. Surf. Sci.* **140**, 344 (1999).
- [153] Dürig, U. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 433 (1999).
- [154] Giessibl, F. J. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 123 (2001).
- [155] Schaffhauser, P. & Kümmel, S. *Phys. Rev. B* **94**, 035426 (2016).
- [156] Körzdörfer, T., Kümmel, S., Marom, N. & Kronik, L. *Phys. Rev. B* **79**, 201205(R) (2009).
- [157] Körzdörfer, T., Kümmel, S., Marom, N. & Kronik, L. *Phys. Rev. B* **82**, 129903(E) (2010).
- [158] Körzdörfer, T. & Kümmel, S. *Phys. Rev. B* **82**, 155206 (2010).
- [159] Schmidt, T. & Kümmel, S. *Phys. Rev. B* **93**, 165120 (2016).
- [160] Wolfram Mathematica 8.0.0, Wolfram Research.

## **Eidesstattliche Versicherung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form bei anderen Prüfungsbehörden zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Zusätzlich erkläre ich hiermit, dass ich keinerlei frühere Promotionsversuche unternommen habe.

Weiterhin erkläre ich, dass ich die Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe, noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Bayreuth, den 14. Dezember 2016  
Philipp Schaffhauser